

Analyse non-ciblée appliquée aux eaux de rejets ICPE : Tours AéroRéfrigérantes (TAR)

J. Beaumont, A. Assoumani, A. El Masri, F. Lestremau

30 septembre 2021

Document final

Avec le soutien de

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2021, au titre de l'action « Nouveaux outils et connaissances pour optimiser les stratégies de surveillance du thème F/G.

Auteur (s) :

Jérôme Beaumont

Ineris

Jerome.beaumont@ineris.fr

Azziz Assoumani

Ineris

Azziz.assoumani@ineris.fr

Ahmad El Masri

Ineris

ahmad.el-masri@ineris.fr

Francois Lestremou

Ineris

Vérification du document :

Anne Togola

BRGM

Anne.togola@brgm.fr

Approbation : **Document approuvé le 23/12/2021** par MORIN ANNE

Les correspondants

OFB : Pierre-François Staub : pierre-francois.staub@ofb.gouv.fr

Ineris : Francois Lestremou

Référence du document : J. Beaumont, A. Assoumani, A. El Masri, F. Lestremou - Analyse non-ciblée appliquée aux eaux de rejets ICPE : Tours AéroRéfrigérantes (TAR) - Rapport AQUAREF 2021 - 22 p.

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>International</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

1	CONTEXTE ET OBJECTIF DE L'ETUDE	6
2	MATÉRIELS & METHODES	7
2.1	Echantillons	7
2.2	Analyse et Traitement des Echantillons.....	8
2.2.1.1	Suivi des contrôles qualité et traitement des blancs	10
2.2.1.2	Processus d'identification et restitution des résultats	10
3	RESULTATS	11
3.1	Echantillons d'eau de TAR de réseau de froid urbain.....	12
3.2	Echantillon d'eau de TAR d'une industrie chimique	13
4	CONCLUSION.....	15
5	ANNEXES	16

Liste des annexes

- Annexe 1. Listes des étalons internes utilisés dans cette étude pour les analyses par LC-HRMS
- Annexe 2. Extraction sur phase solide (SPE)
- Annexe 3. Synthèse des conditions analytiques utilisées en LC-HRMS
- Annexe 4. Exemple d'empreintes chimiques obtenues pour l'analyse des échantillons par LC-HRMS pour des eaux de TAR de réseau urbain et d'une industrie chimique (1 point représente une entité (feature)/substance détectée) (effectué avec soustraction du blanc avec un ratio de 10)
- Annexe 5. Liste des substances couramment utilisées dans les eaux de TAR et recherchées dans les échantillons

RESUME

Les campagnes RSDE ICPE, bien qu'ayant permis une meilleure connaissance de la composition chimique des effluents industriels, ont été basées sur la recherche d'une liste finie de polluants ou micropolluants potentiels préalablement établie. Dans le cas des ICPE, les secteurs d'activités sont extrêmement variés et émettent potentiellement des pollutions très spécifiques qui ne sont que partiellement reflétées par les exigences réglementaires actuelles. Ainsi, les émissions industrielles vers le milieu aquatique ne sont pas complètement caractérisées. Les industriels ne sont donc pas en mesure de connaître l'efficacité réelle des procédés de traitement mis en œuvre sur site, de pouvoir évaluer des dysfonctionnements qui affecteraient leurs rejets, ni le cas échéant, les substances qui seraient à l'origine d'une dégradation du milieu récepteur.

Les analyses non-ciblées ont pour objectif d'effectuer une analyse qualitative la plus complète possible, permettant d'obtenir une empreinte chimique d'un échantillon et ainsi d'avoir accès à la détection et l'identification d'un large spectre de polluants organiques sans a priori. Cette technique, dont les récents développements et applications sur les eaux de surface ont permis de montrer leur apport dans la caractérisation de la pollution environnementale, pourrait s'avérer être un outil pertinent d'une part pour les industriels (étude d'impact, suivi du bon fonctionnement du process, recherche de sources de pollution...), d'autre part pour adapter les exigences réglementaires aux enjeux réels sur chaque site.

Dans le cadre de l'appui au Ministère de la Transition Ecologique relatif à la caractérisation des rejets aqueux industriels, il a ainsi été mis en œuvre des essais de faisabilité d'analyses non-ciblées sur des eaux de tours aérorefrigérantes provenant de 2 secteurs d'activités.

Les analyses non-ciblées menées sur ce type d'échantillon ont montré que certaines substances, de type biocides ou anti-corrosifs, non suivies réglementairement, pouvaient être mises en avant avec cette approche.

Les résultats acquis lors de cette étude confirment la pertinence d'une caractérisation plus exhaustive des eaux de rejets et l'approche utilisant les analyses non-ciblées. Cette méthodologie pourrait être déployée pour diverses applications, notamment dans un premier temps dans le cadre de futures études prospectives.

MOTS clés

Eaux de rejets ICPE, TAR, analyse non-ciblée

1 CONTEXTE ET OBJECTIF DE L'ETUDE

Les campagnes RSDE ICPE, bien qu'ayant permis une meilleure connaissance de la composition chimique des effluents industriels, ont été basées sur la recherche d'une liste finie de polluants potentiels préalablement établie ^(1,2). Dans le cas des ICPE, les secteurs d'activités sont extrêmement variés et émettent potentiellement des pollutions très spécifiques qui ne sont que partiellement reflétées par les exigences réglementaires actuelles.

Les analyses physico-chimiques de polluants environnementaux, comme dans le cadre des RSDE ICPE, sont habituellement réalisées sur des substances connues et identifiées. Par conséquent, ces analyses, dites ciblées, présentent le risque de ne pas fournir une caractérisation complète de la pollution des milieux ou de leur présence dans les rejets. Ainsi, les émissions industrielles vers le milieu aquatique ne sont pas complètement caractérisées. Les industriels ne sont donc pas en mesure de connaître l'efficacité réelle des procédés de traitement mis en œuvre sur site, de pouvoir évaluer des dysfonctionnements qui affecteraient leurs rejets, ni le cas échéant, les substances qui seraient à l'origine d'une dégradation du milieu récepteur.

L'émergence d'appareils de spectrométrie de masse haute résolution permet désormais détecter un large spectre de substances à un niveau de traces. Cette évolution ouvre un nouveau champ d'étude, dénommé analyse non-ciblée (ou non-target screening en anglais ; NTS) qui peut être mis en œuvre dans le domaine de l'analyse des polluants environnementaux. Ces analyses non-ciblées ont pour objectif d'effectuer une analyse qualitative la plus complète possible, permettant d'obtenir une empreinte chimique d'un échantillon et ainsi d'avoir accès à la détection et l'identification d'un large spectre de polluants organiques sans a priori.

Cette technique pourrait ainsi s'avérer être un outil pertinent d'une part pour les industriels pour mieux connaître leur process et ses émissions (étude d'impact, suivi du bon fonctionnement du process, recherche de sources de pollution...), et d'autre part pour adapter les exigences réglementaires aux enjeux réels sur chaque site.

Les analyses non-ciblées ont fait l'objet depuis 5 ans de rapports ou travaux méthodologiques visant à mieux définir leurs intérêts, avantages, limites et champs d'action ^(3,4,5). Dans le cadre du réseau de surveillance prospective, ces approches ont ainsi été appliquées aux eaux de surface⁶ ou aux eaux de rejets STEU⁷. En 2020, une première étude consacrée à la mise en œuvre de la méthodologie NTS à une eau de rejets ICPE a été effectuée pour des eaux provenant d'une industrie sucrière⁸.

Cette présente étude vise à déterminer l'applicabilité des analyses non-ciblées à des eaux de Tours AéroRéfrigérantes (TAR). Les TAR sont généralement constituées de tours dans lesquelles l'eau circule pour être refroidie par échange thermique avec l'air ambiant. L'environnement chaud et humide est propice, particulièrement pour les circuits ouverts, au développement et à la

¹ Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels et urbains – Bilan de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées et autres installations, Gréaud L., Rapport INERIS, 2008, DRC-07-8261513836C.

² Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels, Action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées (RSDE) – Seconde phase, synthèse des résultats de surveillance initiale, Ughetto E., Rapport INERIS, 2016, INERIS-DRC-15-149870-12457C

³ Comparaison et impact de différentes méthodes d'extraction d'eau sur l'analyse non ciblée par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse haute résolution. 2020. AQUAREF

⁴ Synthèse des actions européennes et nationales sur les techniques d'analyse chimique non ciblée. 2017-2018-2019. AQUAREF

⁵ Note de positionnement en appui au Réseau de Surveillance Prospective. 2017. Togola A., Tixier C., Lestremiau F., Miège C., Lardy-Fontan S. AQUAREF

⁶ Applicabilité du screening non-ciblé pour la surveillance prospective : action démo-NTS. 2020. A. Togola, C. Guillemain, F. Lestremiau, C. Coureau, C. Margoum, C. Soulier. BRGM/RP-70108-FR

⁷ Analyse non-ciblée d'eaux de rejets provenant de la campagne Emergent Nationaux. Rapport INERIS. 2021. Ineris - 204026 - 2718630

⁸ Analyse non ciblée appliquée aux eaux de rejets industriels – partie 1 : industrie sucrière. F. Lestremiau, J. Beaumont, Rapport INERIS. Ineris - 177720 - 2519762 - v1.0

dissémination dans l'atmosphère de légionnelles. Des actions de prévention sont ainsi mises en œuvre afin d'éviter le développement de légionnelles notamment sous la forme d'ajouts de produits chimiques ayant une action biocide.

Les industriels sont soumis, via l'arrêté ministériel du 14 décembre 2013⁹, à l'obligation d'effectuer le contrôle des rejets aqueux avec la mesure des polluants issus des produits biocides et de leurs produits de décomposition¹⁰. Par ailleurs, pour les autres substances susceptibles d'être rejetées par l'installation au regard des biocides utilisés, l'exploitant les présente dans la fiche de stratégie de traitement préventif et indique les valeurs de concentration auxquelles elles seront rejetées. L'annexe IV de l'arrêté de 2013 fixe des VLE pour une liste de substances. Cette disposition nécessite pour l'industriel de connaître tous les produits susceptibles d'être émis dans les rejets, or il est très difficile de connaître ces produits (notamment les produits de dégradation des biocides par exemple ou bien les produits issus des réactions des différents produits utilisés dans les TAR ex : anti-tarte, anti-corrosion, bio-dispersant, biocides, etc.)². Cette action, par la mise en œuvre d'analyses non-ciblées, s'inscrit donc dans un objectif de caractérisation complémentaire aux analyses ciblées traditionnellement utilisées pour la mesure des polluants organiques. Deux types d'échantillons de TAR, l'un provenant d'un réseau urbain et l'autre d'une industrie, ont été étudiés. Les analyses ont été effectuées avec un spectromètre de masse à haute résolution (HRMS) qui fournit des informations permettant de tendre vers une identification structurale des substances détectées. Les données générées ont été traitées avec des logiciels spécifiques et comparées à plusieurs bases de données. Une liste spécifique de biocides susceptibles d'être utilisés dans les TAR a été établie et recherchée dans les échantillons étudiés.

2 MATÉRIELS & METHODES

2.1 ECHANTILLONS

2 types d'échantillons de TAR ont été investigués lors de cette étude :

- Des échantillons provenant d'un réseau de froid urbain.
- Des échantillons provenant d'une TAR d'une industrie chimique

Echantillons de TAR de réseau de froid urbain

Les échantillons ont été prélevés en février 2021. L'Ineris a fourni une glacière (incluant des pains de glace) ainsi que 6 flacons en verre de 1 L préalablement calcinés. Les prélèvements ont été réalisés par l'entreprise, qui a envoyé les échantillons à l'Ineris. Ils ont été réceptionnés en moins de 24 H après le prélèvement avec une température de réception de 6°C.

Deux échantillons de sites différents ont été obtenus et analysés :

- Echantillon nommé « A », qui consiste en un appoint TAR en eau osmosée mitigée avec traitement bio-dispersant (pH = 7,6).
- Echantillon nommé « H », qui représente un appoint TAR en eau adoucie mitigée sans traitement bio-dispersant. Une chloration est effectuée par électrolyse de l'eau avec ajout de saumure, à fort pouvoir oxydant (pH = 8,7).

⁹ Arrêté Ministériel du 14 décembre 2013 relatif « aux prescriptions générales applicables aux installations relevant du régime de l'enregistrement au titre de la rubrique 2921 de la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement »: article .26 I-2-b

¹⁰ **Error! Unknown document property name.****Error! Unknown document property name.** ou **Error! Unknown document property name.**

Echantillon d'une TAR provenant d'un site industriel

Un échantillon moyen 24 heures asservi au temps (pH = 8,0) a été prélevé par l'Ineris du 29 juin (14h30) au 30 juin 2021 (14h30). Il a été prélevé à mi-profondeur dans la fosse nommée « eau chaude », correspondant au retour du process de la TAR. Un volume d'environ 12 litres a été collecté. Ce volume, après homogénéisation et mise en flacons en verre, a été transporté à 5 ± 3 °C et traité à réception.



Figure 1 : Opération d'échantillonnage sur la fosse eau chaude de la TAR du site industriel

L'entreprise a indiqué ne pas utiliser de biocides de synthèse sauf en cas de besoin suite à une alerte Légionelle. Le système fonctionne avec un biocide oxydant selon le pH : soit hypochlorite seul si le pH est contrôlé, soit hypochlorite + brome pour former de l'hypobromite si le pH est non contrôlé. Le niveau de chlore actif résiduel visé est entre 0,2 et 0,5 mgCl/L selon la TAR.

2.2 ANALYSE ET TRAITEMENT DES ECHANTILLONS

Le traitement des échantillons a été réalisé selon un protocole adapté aux eaux de sortie de STEU, utilisé dans le cadre de l'analyse des échantillons de la campagne Emergents Nationaux⁷.

Extraction des échantillons et analyses

Tous les échantillons ont été filtrés sur filtre GF/F 47 mm avant extraction. Un volume de 200 mL de chaque échantillon filtré a ensuite été extrait sur phase solide (SPE), et une analyse par chromatographie liquide couplée à un spectromètre de masse à haute résolution (LC/HRMS) a enfin été réalisée.

Les étalons internes (extraction et injection) utilisés sont présentés en Annexe 2.

Après ajout des étalons internes d'extraction, le pH de l'échantillon a été ajusté à 6,7, et une SPE multicouche (voir Annexe 3 pour les détails sur la cartouche SPE et le protocole d'élution) a été mise en œuvre. L'extrait a été ramené par évaporation du solvant sous flux d'azote à 0,5 mL et conservé à -20 °C jusqu'au moment de l'analyse. Des étalons internes d'injection ont été ajoutés avant l'analyse. Les extraits ont été analysés avec un LC/QTOF (quadrupôle/temps de vol) 6550 (Agilent). Les conditions analytiques appliquées pour cette étude sont présentées en Annexe 4. Les échantillons ont également été analysés par injection directe dans le système analytique (sans utiliser de méthode de préconcentration).

Contrôles qualité

Afin de contrôler les éventuels impacts des différentes étapes du protocole analytique sur analyses non-ciblées (rendement d'extraction, effets de matrices), des contrôles qualité ont été employés.

Des traceurs d'extraction ont été utilisés afin de vérifier la bonne réalisation de l'extraction et des traceurs d'injection ont été employés afin d'évaluer les effets de matrices sur l'analyse instrumentale.

Un blanc (« blanc laboratoire ») couvrant l'ensemble du protocole analytique a également été effectué en prenant une matrice supposée neutre, de l'eau MilliQ, afin de mesurer la contamination provenant du processus analytique, des réactifs et de l'instrument analytique.

Des contrôles qualité sous la forme de blancs solvants et d'une solution d'étalons (une vingtaine de composés pour les analyses par LC/HRMS répartis sur l'ensemble du chromatogramme) ont également été analysés en début, pendant et en fin de séquence d'analyse pour s'assurer du bon fonctionnement du système analytique lors des séquences (pertes ou changement de signal, etc.).

Traitement des données

Les analyses non-ciblées LC/HRMS permettent de détecter des entités dans les échantillons sans a priori. Une entité correspond à un couple masse (m/z)/temps de rétention. Des milliers d'entités peuvent être détectées dans un seul échantillon, et constituent l'empreinte chimique de l'échantillon. A titre indicatif, les empreintes chimiques obtenues pour l'analyse des échantillons sont présentées en Annexe 5.

Deux voies de traitement des empreintes chimiques sont possibles : suspecte et non-ciblée. Pour l'étude décrite dans ce rapport, seul le traitement par mode « suspect » a été effectué.

L'objectif du traitement de données par mode « suspect » est d'identifier les entités à l'aide de paramètres d'identification tels que la masse exacte, le temps de rétention, le profil isotopique et les fragments par comparaison à une base de données pour une liste définie de substances ; cela permet d'associer un nom de molécule à certaines entités.

Pour ce type de traitement, les paramètres d'identification présents dans des bases de données (BDD) disponibles au laboratoire ont été comparés à ceux des entités détectées.

Pour les analyses par LC/HRMS, trois bases de données ont été utilisées lors de cette étude :

- Une base de données établie par l'Ineris, composée de substances injectées sous forme d'étalons analytiques dans les mêmes conditions analytiques que celles utilisées pour les analyses des échantillons de cette étude. La base de données utilisée pour ces travaux comprend 270 substances (206 substances en mode positif et 102 en mode négatif). Cette base est constituée de données chromatographiques et spectrométriques : des temps de rétention et des données de fragmentation pour toutes les substances. Ces deux types de données permettent d'atteindre un haut niveau d'identification.
- Une base de données établie par le constructeur Agilent. Elle comprend 4347 substances en mode positif (QualPos_MSMS) et 1355 substances en mode négatif (Qual_NEGMSMS). Toutes les substances de cette base de données incluent des données spectrométriques de fragmentation, ce qui permet de réduire le risque de faux positifs lors du traitement de données. Les temps de rétention ne sont pas inclus dans cette base.
- Une base de données spécifique établie par l'Ineris à partir d'éléments bibliographiques et des informations fournies par l'exploitant et collectées de la base MassBank. Dans le cadre de son support à la Direction Générale de la Prévention des Risques, l'Ineris a produit un document récapitulatif des biocides utilisés dans les traitements de TAR¹⁰. Ainsi, les substances de cette liste ont été recherchées dans les données brutes produites. Afin de conforter l'identification de ces substances et lorsqu'elles n'étaient déjà pas incluses dans les 2 bases de données citées ci-dessus, des données spectrométriques de fragmentation provenant de la base de données Massbank, lorsque disponibles, ont été utilisées (<https://massbank.eu>). La base de données Massbank est une base collaborative coordonnée par le réseau Norman et qui est régulièrement alimentée par les membres de ce réseau suivant les améliorations d'acquisition de connaissances sur les polluants émergents. La liste des substances considérées pour cette étude est présentée en Annexe 6.

2.2.1.1 Suivi des contrôles qualité et traitement des blancs

Suivis des contrôles qualités

Les contrôles qualité (injection d'étalons durant la séquence et suivi des étalons internes d'extraction et d'injection) ont également été vérifiés, de façon systématique. Les résultats de ces contrôles ont été globalement satisfaisants, ce qui a permis de valider les injections d'échantillons effectuées.

Traitement des blancs

Un traitement de données identique a été réalisé pour toutes les injections de blanc et des échantillons. Si une même molécule a été identifiée dans un blanc laboratoire et un échantillon, les aires ont été comparées et la molécule a été rapportée comme détectée, au sens de « significativement présente dans l'échantillon », si le ratio de l'aire de l'échantillon et de l'aire du blanc était supérieur à 10.

2.2.1.2 Processus d'identification et restitution des résultats

Le processus d'identification, avec des niveaux de confiance et basé sur les travaux de Schymanski et al¹¹, a été appliqué sur l'intégralité des données. Un arbre décisionnel a ainsi été établi pour les 2 types d'analyse par LC/HRMS et est représenté sous forme de logigramme en Figure 2.

Le logigramme permet de visualiser le niveau de confiance relatif à l'identification d'une molécule selon la BDD utilisée pour la comparaison et le nombre de paramètres et d'informations disponibles pour effectuer la comparaison.

3 niveaux de confiance ont été définis pour l'identification d'une substance :

- niveau 1 : la substance est considérée comme très probablement identifiée (très haut niveau de confiance),
- niveau 2 : la substance est considérée comme probablement identifiée (haut niveau de confiance),
- niveau 3 : la substance est considérée comme possiblement identifiée (niveau de confiance intermédiaire).

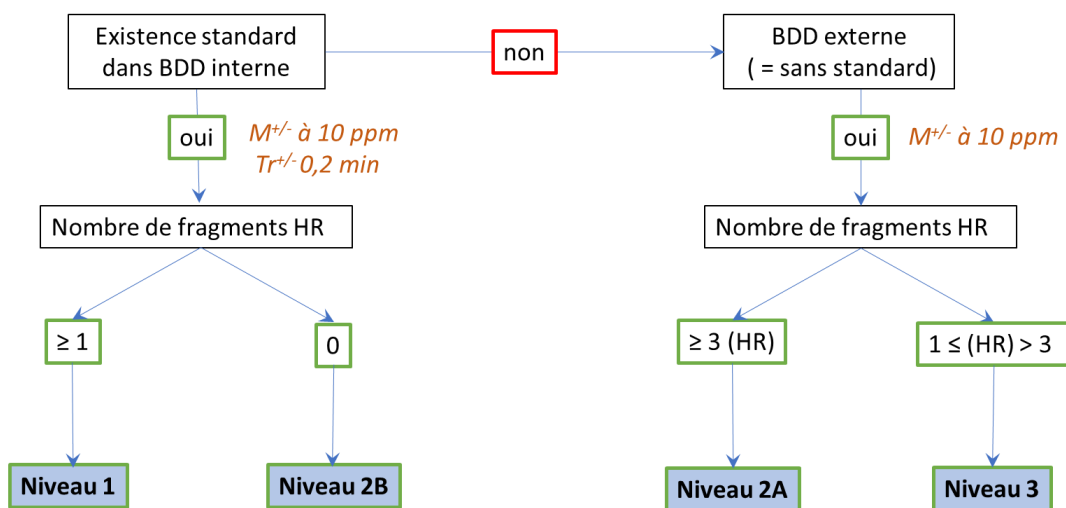


Figure 2 : Logigramme établi dans cette étude et appliqué pour la restitution des résultats LC-HRMS. BDD, Base de données ; M, masse exacte ; rt, Temps de rétention ; HR, Haute résolution

Chaque résultat obtenu a été vérifié par un opérateur selon ce logigramme, en particulier la comparaison des profils spectrométriques obtenus pour chaque substance dans les échantillons et

¹¹ Schymanski et al. *Environ. Sci. Technol.* 2014, 48, 4, 2097–2098

dans les bases de données. Dans certains cas et selon la décision de l'opérateur (si la comparaison des profils spectrométriques n'était pas jugée concordante), des substances ont pu être exclues (ou classées à des niveaux plus bas) même si elles satisfaisaient aux critères énoncés de ce logigramme.

Par souci de clarté et comme les composés présents spécifiquement dans la base de données biocides n'ont pas été retrouvés (hormis ceux qui étaient déjà présents dans les autres bases), seuls les résultats obtenus pour les niveaux 1 et 2 sont présentés dans ce rapport.

3 RESULTATS

Les résultats sont présentés sous forme de tableau pour lequel est indiqué :

- Le nom de la substance,
- La famille à laquelle peut être rattachée la substance,
- La formule brute de la substance,
- Le numéro CAS,
- Le mode d'ionisation LC/HRMS,
- L'indice de confiance comme décrit en 2.2.1.2,

- L'intensité du signal. Cette information est fournie à titre indicatif. **Elle n'est pas une indication de la concentration de la molécule dans l'échantillon puisqu'aucune courbe d'étalonnage n'a été effectuée comme dans le cas des analyses quantitatives.** Cependant, plus la concentration d'une molécule est élevée dans un échantillon, plus son signal est important. Ce constat doit néanmoins être pondéré lorsque l'on compare entre elles les intensités de différentes substances présentes dans un même échantillon. En effet, les substances présentes dans un échantillon ont des facteurs de réponse différents (l'intensité du signal relatif à une substance est proportionnelle à la quantité de celle-ci arrivant au détecteur (présente dans un échantillon) mais ce facteur est variable selon la substance). Elle peut cependant être utilisée pour comparer les échantillons entre eux, même si cela doit être effectué avec prudence également car les effets de matrices (et donc leur impact sur le signal) peuvent être différents entre les échantillons.

Les résultats ont été classés par polarité, indice de confiance et puis par ordre alphabétique du nom des substances.

Pour les résultats par LC/HRMS, l'analyse de chaque échantillon a été effectuée en mode positif (+) et en mode négatif (-) afin de couvrir le maximum de substances. Ces résultats sont reportés sur les tableaux et résultats détaillés présentés en Annexe 6.

3.1 ECHANTILLONS D'EAU DE TAR DE RESEAU DE FROID URBAIN

Les résultats obtenus pour les échantillons A et H (après soustraction du blanc) sont présentés en Tableau 1.

*Tableau 1. Synthèse des résultats obtenus pour l'analyse des échantillons d'eau de TAR d'un réseau de froid urbain (pour les intensités, * signifie que les aires correspondent à une analyse par injection directe de l'échantillon)*

Echantillon A

Nom substance	Famille générale	Formule	CAS	Réponse signal	Mode ionisation	Niveau de confiance
Erucamide (Erucic amide)	Produit industriel	C22 H43 N O	112-84-5	6212909	POS	2
TCPP / Tri-(2-chloroisopropyl)phosphate	Retardateur flamme	C9 H18 Cl3 O4 P	13674-84-5	14168477	POS	2
TEP / Triethyl phosphate	Retardateur flamme	C6 H15 O4 P	78-40-0	220729	POS	2
DEP / Diethyl phthalate	Plastifiant	C12 H14 O4	84-66-2	101182	POS	2
2-Methyl-4-isothiazolin-3-one	Biocide	C4 H5 N O S	2682-20-4	6457776	POS	2
5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one	Biocide	C4 H4 Cl N O S	26172-55-4	1090649*	POS	2
BTA / Benzotriazole	Produit industriel	C6 H5 N3	95-14-7	4926482*	NEG	2

Echantillon H

Nom substance	Famille générale	Formule	CAS	Réponse signal	Mode ionisation	Niveau de confiance
TCEP / Tris(2-chloroethyl)phosphate	Retardateur flamme	C6 H12 Cl3 O4 P	115-96-8	7570736	pos	2
TDCPP / Tris(1,3-dichloroisopropyl)phosphate	Retardateur flamme	C9 H15 Cl6 O4 P	13674-87-8	4767830	pos	2
Benzothiazole	Produit industriel	C7 H5 N S	95-16-9	42191	pos	2
PFDA / Perfluorodecanoic acid	Composé perfluoré	C10 H F19 O2	335-76-2	172513	neg	2
PFNA / Perfluorononanoic acid	Composé perfluoré	C9 H F17 O2	375-95-1	98791	neg	2
2,4-Dinitrophenol	Produit industriel	C6 H4 N2 O5	51-28-5	1699960	neg	2
Dexpantenol (Panthenol)	Produit industriel	C9 H19 N O4	81-13-0	889439	neg	2
Carbendazim	Biocide	C9 H9 N3 O2	10605-21-7	248620	pos	2
4-Methylbenzotriazole (4-Tolyltriazole)	Produit industriel	C7 H7 N3	29878-31-7	22685154*	pos	2

Les eaux de TAR analysées sont essentiellement constituées d'eau osmosée. Ainsi, avec les bases de données utilisées, relativement peu de substances ont pu être identifiées avec un niveau de confiance élevé. Il est à noter que certaines substances (identifiées dans les tableaux par un astérisque) ont été identifiées dans les échantillons analysés par injection directe. En effet, bien qu'une cartouche multi-couches ait été employée, la SPE mise en œuvre n'a pas permis d'extraire et concentrer la totalité des substances contenues dans les échantillons d'eau. Ces substances étaient toutefois à des concentrations suffisamment élevées dans les échantillons d'eau pour être détectées par analyse en injection directe.

Des biocides ou certains produits industriels utilisés comme anti-corrosion, qui sont ajoutés aux TAR dans le cadre de leur traitement, ont été retrouvés dans les 2 échantillons, principalement les 2-Methyl-4-isothiazolin-3-one, 5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one et benzotriazole pour l'échantillon A et le tolyltriazole pour l'échantillon H. Ces résultats sont cohérents avec les indications fournies par l'exploitant sur l'ajout du benzotriazole et du tolyltriazole. Le Bromochloro-5,5-diméthyllimidazolidine-2,4-dione, également indiqué par l'exploitant, n'a cependant pas été retrouvé, possiblement car il n'est pas (bien) détecté dans les conditions analytiques utilisées (aire du pic chromatographique faible). De plus, ne disposant pas de données spectrométriques de fragmentation, il n'a pas été possible d'identifier avec un niveau de confiance élevé l'acide-2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylique, également indiqué par l'exploitant, possiblement détecté avec une intensité de 234249 par injection directe.

D'autres substances très couramment retrouvées dans les eaux comme des retardateurs de flamme phosphate, un phtalate ou certains composés perfluorés ont également été retrouvés.

3.2 ECHANTILLON D'EAU DE TAR D'UNE INDUSTRIE CHIMIQUE

Les résultats obtenus pour cet échantillon (après soustraction du blanc) sont présentés en Tableau 2.

Tableau 2. Synthèse des résultats obtenus pour l'analyse d'un échantillon d'eau de TAR d'une industrie chimique

Nom substance	Famille générale	Formule	CAS	Réponse signal	Mode ionisation	Niveau de confiance
Atrazine-2-hydroxy (Hydroxyatrazine)	Pesticide	C8 H15 N5 O	2163-68-0	251223	POS	1
Atrazine-deisopropyl	Pesticide	C5 H8 Cl N5	1007-28-9	8483	POS	1
Metolachlor	Pesticide	C15 H22 Cl N O2	51218-45-2	136570	POS	1
TDCPP / Tris(1,3-dichloroisopropyl)phosphate	Retardateur flamme	C9 H15 Cl6 O4 P	13674-87-8	80567	POS	1
TEP / Triethyl phosphate	Retardateur flamme	C6 H15 O4 P	78-40-0	49289	POS	1
Terbumeton desethyl	Pesticide	C8 H15 N5 O	30125-64-5	294223	POS	1
Terbutylazine	Pesticide	C9 H16 Cl N5	5915-41-3	39284	POS	1
Tributyl phosphate	Retardateur flamme	C12 H27 O4 P	126-73-8	105311	POS	1
4-Methylbenzotriazole (4-Tolyltriazole)	Produit industriel	C7 H7 N3	29878-31-7	4536064	POS/NEG	2A
BAM / Dichlorbenzamide	Pesticide	C7 H5 Cl2 N O	2008-58-4	17587	POS	2A
Bis(2-hydroxyethyl) terephthalate	Plastifiant	C12 H14 O6	959-26-2	16639	POS	2A
BTA / Benzotriazole	Produit industriel	C6 H5 N3	95-14-7	3945156	POS/NEG	2A
Caprolactam	Produit industriel	C6 H11 N O	105-60-2	28799	POS	2A
DEP / Diethyl phthalate	Plastifiant	C12 H14 O4	84-66-2	63920	POS	2A
Diethanolamine	Produit industriel	C4 H11 N O2	111-42-2	7191	POS	2A
DMP / Dimethyl phthalate (DMF)	Plastifiant	C10 H10 O4	131-11-3	2933	POS	2A
MEHP / Mono-(2-ethylhexyl)phthalate	Plastifiant	C16 H22 O4	4376-20-9	582209	POS	2A
PFBS	Perfluoré	C4 H F9 O3 S	375-73-5	43455	NEG	1
PFDA	Perfluoré	C10 H F19 O2	335-76-2	4122	NEG	1
PFHxA	Perfluoré	C6 H F11 O2	307-24-4	46029	NEG	1
PFOS	Perfluoré	C8 H F17 O3 S	1763-23-1	229060	NEG	2B

Pour les composés retrouvés en mode POS et NEG (POS/NEG), la réponse du signal correspond au mode POS.

Pour la famille « pesticide », sont aussi inclus les produits de dégradation des pesticides.

Une vingtaine de composés ont pu être identifiés avec un niveau de confiance 1 et 2.

S'agissant des intensités, deux composés se démarquent particulièrement : le tolyltriazole et le benzotriazole, listés en tant que produits industriels. Parmi les substances identifiées, ils présentent, de loin, les intensités les plus élevées, ce qui indique qu'ils ont pu être ajoutés aux eaux de TAR en tant que produits anti-corrosifs.

Parmi les autres substances retrouvées, des résidus des pesticides ont été observés. Ils proviennent possiblement de traces de contamination issues de l'eau utilisée pour les circuits de TAR. Les autres substances identifiées, comme les retardateurs de flammes phosphatés, les composés perfluorés ou les plastifiants, sont également couramment retrouvées dans les eaux de surface¹². Les niveaux d'intensité, relativement faibles, suggèrent que, comme pour les pesticides, ils pourraient provenir de l'eau utilisée. Une analyse de l'eau d'entrée permettrait de distinguer les composés qui proviennent du process de ceux qui étaient préalablement présents.

Synthèse des résultats obtenus pour les analyses des eaux de TAR

Deux composés, le tolyltriazole et le benzotriazole, des additifs anti-corrosifs, ont été retrouvés avec des intensités importantes dans les eaux de TAR étudiées. Ces composés ont également été très fréquemment retrouvés dans les eaux de STEU (dans 7 sites sur 7 étudiés pour le benzotriazole et dans 6 sites pour le tolyltriazole) investiguées dans le cadre de la campagne Emergents Nationaux⁷. Le tolyltriazole a également été identifié comme une des substances les plus fréquemment retrouvées lors d'une étude consacrée aux eaux de surface (13 fois sur 20 sites étudiés)⁶. Ces composés semblent donc particulièrement présents dans les milieux aquatiques nationaux et proviennent, du moins en partie, de leur utilisation dans les TAR.

Deux composés de la famille des isothiazolinones, la 2-Méthyl-4-isothiazolin-3-one, la 5-Chloro-2-méthyl-4-isothiazolin-3-one, utilisés en tant que biocides, ont également été retrouvés dans l'eau d'une TAR. Ces composés ont récemment fait l'objet de la campagne de mesure nationale Emergents Nationaux¹². La 2-Méthyl-4-isothiazolin-3-one a été retrouvée sur 4,6 % des sites étudiés lors de cette étude, notamment à des niveaux dépassant sa valeur de toxicité de référence (PNEC - predicted non-effet concentration) à 6 ng/L. Ces résultats ont conduit au classement de cette substance dans la catégorie des composés fortement critiques pour les eaux de surface de la métropole au moment de l'écriture de ce rapport. Elle fait donc partie des substances candidates pour être intégrées à la liste des Substances Pertinentes à Surveiller (SPAS) dans les eaux de surface pour le prochain cycle de surveillance (2022-2027).

D'autres substances comme certains retardateurs de flamme phosphates, des phtalates, des composés perfluorés ont également été retrouvés dans les échantillons d'eau de TAR mais avec des niveaux d'intensité relativement peu élevés, ce qui laisse supposer qu'elles étaient déjà présentes dans l'eau utilisée.

Les empreintes obtenues pour les différents échantillons (Annexe 5) montrent que de nombreuses substances ont été détectées dans ces échantillons mais peu ont finalement pu être identifiées. L'amélioration des connaissances et notamment du nombre de substances incluses dans les bases de données devraient permettre dans de futures études de mettre en avant l'identification de substances supplémentaires. De plus, l'analyse en GC-HRMS permettrait de compléter la caractérisation des échantillons.

¹² Campagne Emergents Nationaux 2018 (EMNAT 2018) : Résultats de la recherche de contaminants émergents dans les eaux de surface et les rejets de STEU. 2021. Rapport INERIS. Ineris - 172894 - 2169068

4 CONCLUSION

Afin d'améliorer la caractérisation des effluents industriels, l'approche d'analyse non-ciblée en mode suspect a été mise en œuvre sur des échantillons d'eau de TAR.

Les bases de données utilisées pour la recherche et l'identification des substances ont été adaptées au secteur d'activité visé via les informations disponibles sur les biocides connus et utilisés dans ce type de contexte.

Pour les échantillons d'eau du réseau urbain, des biocides de la famille des isothiazolinones, la 2-Methyl-4-isothiazolin-3-one et la 5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one, ont été retrouvés dans une des eaux de TAR. Deux autres substances, le tolytriazole et le benzotriazole, des polluants industriels de type additifs anti-corrosifs, ont aussi été retrouvées.

Pour l'échantillon d'eau provenant d'une TAR d'une industrie chimique, ces 2 mêmes substances anti-corrosives ont également été retrouvées avec des intensités élevées.

Les autres substances identifiées dans ces échantillons, résidus de pesticides, retardateurs de flamme, plastifiants et composés perfluorés, pourraient provenir de l'eau utilisée dans les TAR.

Les biocides et les anti-corrosifs mis en avant lors de cette étude ne sont pas actuellement considérés dans les listes réglementaires et pourraient donc constituer des candidats pertinents pour un suivi régulier, d'autant qu'ils ont également été retrouvés dans le cadre d'études menées sur des eaux de rejets STEU et des eaux de surface.

Les résultats acquis lors de cette étude ont ainsi montré l'intérêt d'effectuer des analyses non-ciblées pour mettre en évidence sans a priori des substances présentes dans les échantillons. Ils suggèrent également quelques perspectives d'études, vis-à-vis du prélèvement et de l'analyse des eaux d'entrée de process et de l'analyse par GC-HRMS, qui peut apporter des informations complémentaires de caractérisation.

5 ANNEXES

Annexe 1. Listes des étalons internes utilisés dans cette étude pour les analyses par LC-HRMS.....	4
Annexe 2. Listes des étalons internes utilisés dans cette étude pour les analyses par LC-HRMS	17
Annexe 3. Extraction sur phase solide (SPE)	18
Annexe 4. Synthèse des conditions analytiques utilisées en LC-HRMS	19
Annexe 5. Exemple d'empreintes chimiques obtenues pour l'analyse des échantillons par LC-HRMS pour des eaux de TAR de réseau urbain et d'une industrie chimique (1 point représente une entité (feature)/substance détectée) (effectué avec soustraction du blanc avec un ratio de 10)	20
Annexe 6. Liste des substances couramment utilisées dans les eaux de TAR et recherchées dans les échantillons	22

Annexe 2. Listes des étalons internes utilisés dans cette étude pour les analyses par LC-HRMS

Les traceurs utilisés sont présentés dans le tableau suivant.

Deux types de solutions de traceurs ont été utilisées :

- 5 traceurs d'extraction qui ont été ajoutés aux échantillons avant l'extraction,
- 3 traceurs d'injection ont été ajoutés aux extraits avant les injections par LC-HRMS.

Traceurs utilisés pour les analyses par LC-HRMS.

Molécules	Traceurs d'extraction - mode d'ionisation	Traceurs injection - mode d'ionisation
Atrazine D5	+	
Carbamazépine 13C6	+	
Clarithromycine 13C-D3	+	
Beflubutamide D7	+	
Benzotriazole D4	-	
Diclofénac 13C6		+/-
Diuron D6		+/-
Metsulfuron méthyl D3	+/-	
Simazine D10		+

Annexe 3. Extraction sur phase solide (SPE)

SPE multicouche

Des cartouches vides (Sigma-Aldrich) de 3 mL sont employées. Des frittés sont placés en dessous du mélange de phase, entre les deux couches et au-dessus de la phase Oasis HLB.

Les phase HLB provenaient de Waters, les phases Strata X AW et Strata W CW de Phenomenex et la phase Isolute ENV + de Biotage.



Protocole d'extraction SPE

Etape	Actions	Volume + Solvant	Débits (mL/min)
1	Rinçage de l'aiguille	5 mL d'ACN puis 5 mL d'eau MilliQ (pH = 6,7)	3
2	Conditionnement de la colonne	5 mL de MeOH puis 5 mL d'eau MilliQ (pH = 6,7)	5
3	Chargement de la cartouche	100 mL (pH = 6,7)	10
4	Séchage de la cartouche	30 min	
5	« soak » et élution	2 + 2 mL de MeOH/Acétate d'éthyle (1/1) + 2 % NH ₄ OH	5
6	« soak » et élution	2 + 2 mL de MeOH/Acétate d'éthyle (1/1) + 1,7 % HCOOH	5
6	« soak » et élution	1 + 1 mL de MeOH + 5 % NH ₄ OH	5

Annexe 4. Synthèse des conditions analytiques utilisées en LC-HRMS

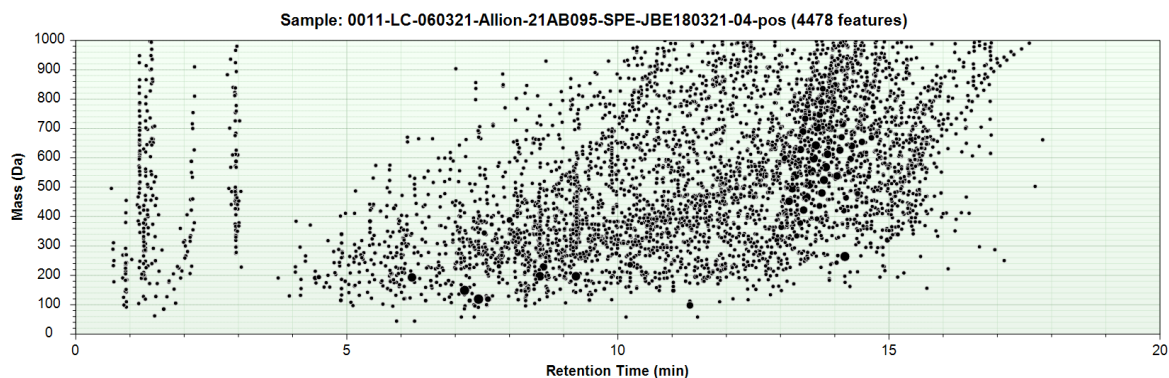
Appareil utilisé :	UHPLC-QTOF 6550 (Agilent)
Source d'ionisation	Electrospray (ESI)
Mode d'ionisation	ESI+ et ESI-
Logiciel d'acquisition des données LC-HRMS	Agilent MassHunter
Volume injecté	5 µL
Chromatographie, phase stationnaire (colonne)	Phase inverse type C18, colonne ZORBAX SB-Aq 2,1*150mm, 1,8µm (Agilent).
Température du four	40 °C
Chromatographie, phase mobile et gradient (ESI +)	Eau avec 0,1 mM Acétate d'Ammonium/Méthanol. Gradient en MeOH de 0 (plateau 2 min) à 98 %. Débit à 0,4 mL/min. Durée : 20 min
Chromatographie, phase mobile et gradient (ESI -)	Eau avec 0,1 mM Acétate d'Ammonium/Méthanol. Gradient en Méthanol de 0 (plateau 2 min) à 98 %. Débit à 0,4 mL/min. Durée : 20 min
HRMS : mode d'acquisition	All ion (MS) en mode positif et négatif (2 injections différentes)
HRMS : gamme de masses acquises	100 à 1000 uma (50 à 1000 uma en mode MS/MS)
HRMS : énergie de collision	Energie fixe à 20 et 40 eV
HRMS vitesse d'analyse (scan rate)	2 Hz
Logiciel de retraitement des données HRMS	Agilent MassHunter

Annexe 5. Exemple d'empreintes chimiques obtenues pour l'analyse des échantillons par LC-HRMS pour des eaux de TAR de réseau urbain et d'une industrie chimique (1 point représente une entité (feature)/substance détectée) (effectué avec soustraction du blanc avec un ratio de 10)

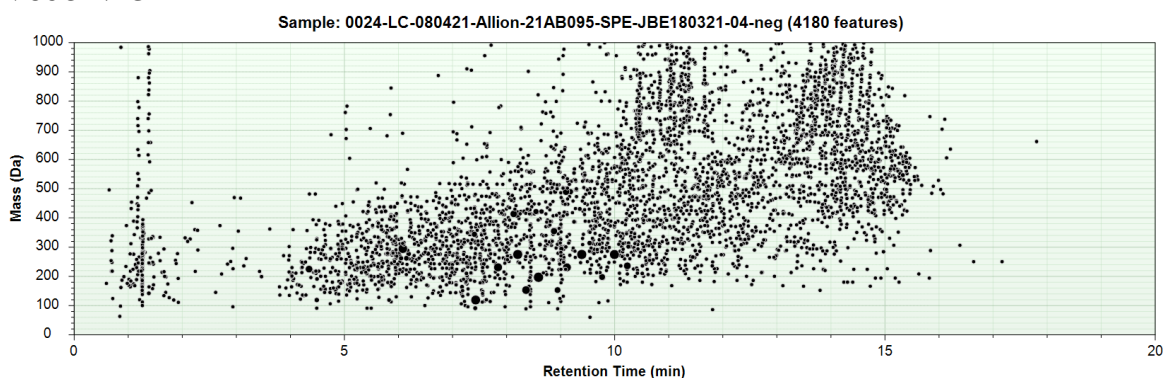
TAR de réseau urbain

Echantillon A

Mode POS

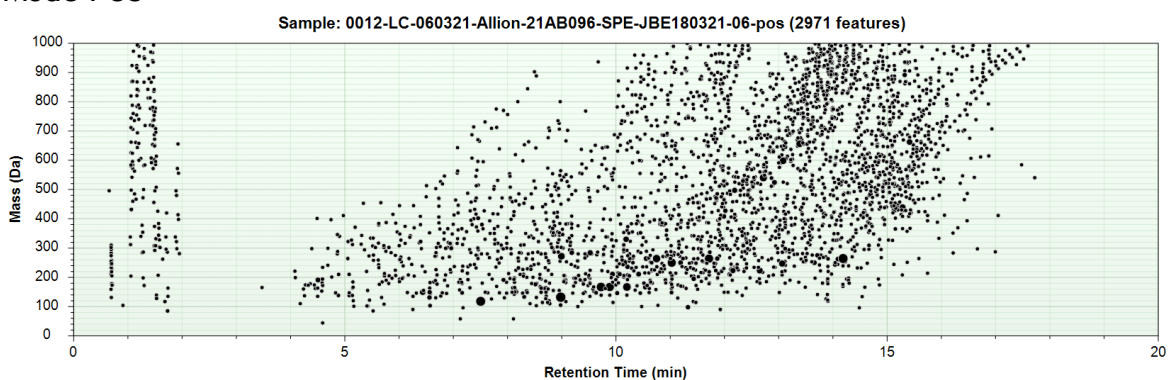


Mode NEG

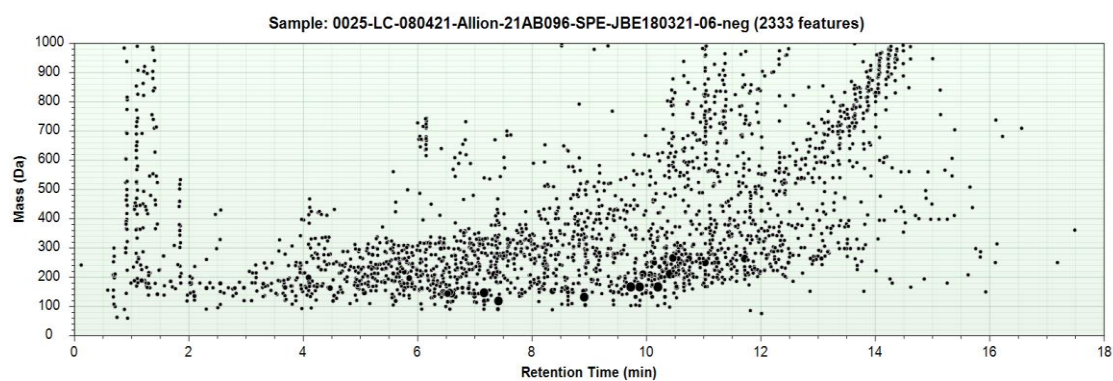


Echantillon H

Mode POS

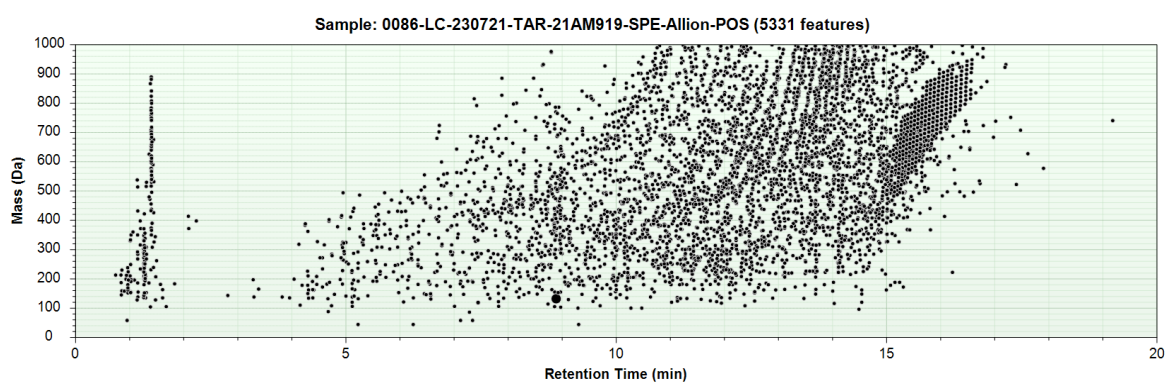


Mode NEG

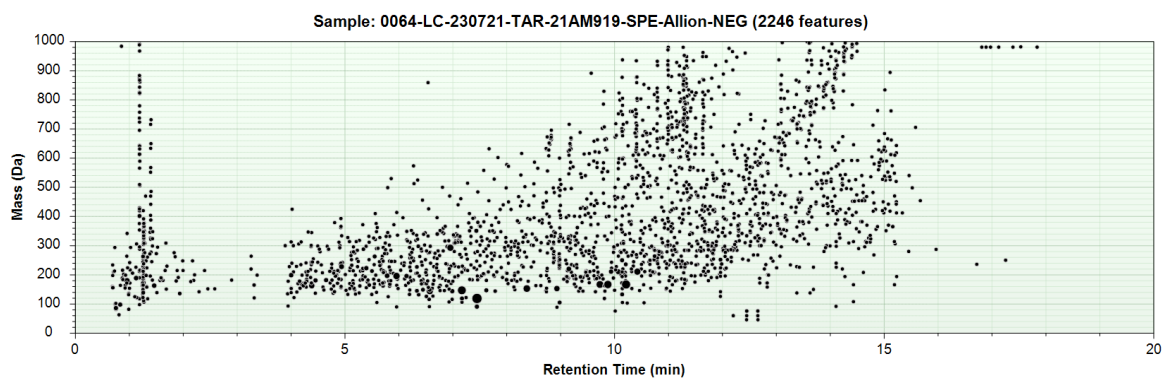


TAR d'une industrie chimique

Mode POS



Mode NEG



Annexe 6. Liste des substances couramment utilisées dans les eaux de TAR et recherchées dans les échantillons

Nom substance	Formule	CAS
2-Methyl-4-isothiazolin-3-one	C4H5NOS	2682-20-4
5-Chloro-2-methyl-4-isothiazolin-3-one	C4H4ClNOS	26172-55-4
Bromochloro-5,5-dimethylimidazolidine-2,4-dione	C5H6BrClN2O2	32718-18-6
Benzotriazole	C6H5N3	95-14-7
Tolyltriazole	C7H7N3	29385-43-1
acide N-methyl malonamique	C4H7NO3	42105-98-6
N-methylacetamide	C3H7NO	79-16-3
acide malonique	C3H4O4	141-82-2
2-nitropropane-1,3-diol	C3H7NO4	1794-90-7
Tetrakis HydroxymethylPhosphonium Sulfate	C8H24O12P2S	55566-30-8
trihydroxymethylphosphanone	C3H9O4P	1067-12-5
2,2-dibromo-3-nitrilopropionamide	C3H2Br2N2O	10222-01-2
cyanoacetamide	C3H4N2O	107-91-5
dibromoacetonitrile	C2HBr2N	3252-43-5
dibromoacetamide	C2H3Br2NO	598-70-9
acide dibromoacétique	C2H2Br2O2	631-64-1
dibromomalonamide	C3H4Br2N2O2	73003-80-2
acide oxalique	C2H2O4	144-62-7
guanidine	CH5N3	113-00-8
2-Bromo-2-Nitropropane-1,3-Diol	C3H6BrNO4	52-51-7
2-Phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid	C7H11O9P	37971-36-1