

Caractérisation des eaux résiduaires urbaines par spectrométrie de masse haute résolution : influence de la stratégie analytique, limitations et perspectives

École doctorale Sciences, Ingénierie et Environnement
Spécialité : Sciences et Techniques de l'Environnement
Thèse préparée au sein du Laboratoire Eau Environnement et Systèmes Urbains

Thèse soutenue le 8 avril 2022 par Nina Huynh

De nombreux micropolluants sont présents dans les eaux urbaines mais leur comportement et leurs produits de transformations dans les stations de traitement des eaux usées et dans l'environnement sont encore peu connus. Les méthodes d'analyse ciblées conventionnelles utilisées pour l'analyse de ces substances permettent de les détecter et de les quantifier à l'état de traces dans différentes matrices environnementales. Cependant, ces techniques s'appuient sur l'utilisation d'étalons de référence qui ne sont pas disponibles pour tous les composés, encore moins pour les produits de transformation qui sont souvent mal caractérisés ou tout simplement inconnus. Avec l'émergence de la spectrométrie de masse haute résolution (HRMS), de nouvelles stratégies d'analyses dites en mode suspect ou non-ciblées se sont développées. Elles permettent la détection d'un grand nombre de signaux et contribuent ainsi à l'analyse de composés connus ou pas. Cependant, ces nouvelles méthodes d'analyse sont longues et complexes et beaucoup d'études se concentrent sur un nombre limité des signaux prioritaires. Ce travail a eu pour objectif de caractériser les méthodes analytiques disponibles pour ce type d'analyse, de la préparation d'échantillon à l'analyse des données en passant par la séparation chromatographique, avec des approches globales, afin de "traquer" les polluants organiques dans les eaux urbaines.

La première partie de ce travail s'est concentrée sur la comparaison de méthodes de traitement de données en analyse non-ciblée. Différents logiciels ont été utilisés et comparés afin de tirer le maximum d'informations des données acquises par HRMS. Leur capacité à identifier précisément des composés a été évaluée. Cette stratégie d'exploitation des données étant longue, des méthodes de caractérisation plus globales ont ensuite été mises en place afin d'obtenir des résultats plus rapides à partir de données acquises par HRMS, sans diminuer la précision des informations obtenues. Ce travail a ainsi permis la mise en place d'un *workflow* permettant de traiter les données contenant des informations de mobilité ionique qui ne sont pas encore prise en charge par la majorité des algorithmes existant actuellement.

La seconde partie a consisté à évaluer l'influence des méthodes, à la fois de préparation d'échantillon et d'analyse, de micropolluants organiques dans les eaux urbaines. Différents protocoles ont été appliqués à un même échantillon afin de comparer le type de composés retenus et détectés par les méthodes employées. Celles-ci ont été comparées en termes de richesse d'information et de gammes de propriétés physico-chimiques couvertes. De nombreuses différences ont été mises en évidence en fonction de la stratégie appliquée, montrant qu'il est impossible de pouvoir caractériser un échantillon dans son ensemble en utilisant un protocole unique. Notre souhait était de caractériser au mieux les méthodes employées afin d'apporter des informations sur le type de composés qui sont potentiellement analysables par chacune d'elles et donc que les utilisateurs le fassent en connaissance de cause.

Ces approches ont été testées à travers l'évaluation des performances de procédés de traitement avancés pour l'élimination de micropolluants organiques dans les filières de traitement des eaux usées. Différents procédés d'oxydation (ozonation, photolyse UV, chloration, peracides) ont été étudiés afin d'évaluer leur influence sur les mécanismes d'élimination des micropolluants organiques, notamment en termes de produits de transformation générés. La valeur ajoutée des stratégies d'analyse en mode suspect et en non-ciblé a été mise en évidence. En particulier, le suivi de l'évolution globale des échantillons (en lien avec le nombre de signaux observés) au cours du processus de traitement a montré que l'on pouvait aboutir à des conclusions parfois contradictoires par rapport à celles obtenues lors de l'analyse ciblée de composés connus ou réglementés.

Mots-clés : analyse non-ciblée, eaux résiduaires urbaines, micropolluants organiques, oxydation, spectrométrie de masse haute résolution