

	Tom Ducrocq (2021 – 2024)
	Stratégies innovantes d'analyses pour l'exploration des micropolluants organique dans les sédiments de rivières
	Analyses non-ciblées des sédiments du Rhône par spectrométrie de masse à haute résolution couplée à des techniques chromatographiques
	Encadrants : Sylvain Merel et Cécile Miège (UR Riverly, équipe LAMA)
	Ecole Doctorale de chimie de Lyon (ED206)

English abstract

The number of new organic micropollutants (pesticides, pharmaceuticals, plasticizers, etc) identified in rivers is constantly increasing. The contamination of surface waters is a kind of snapshot of the local human activities at a given time. These micropollutants can be partially adsorbed to suspended solids and sediments; these represent an archive of water contamination throughout the years and could reveal the evolution of our society activities. However, only a minority of river micropollutants is targeted and well known. In sediments, the analysis of contaminants beyond metals and the usual persistent organic micropollutants is particularly scarce. In this context, this thesis aims at improving knowledge on sediment contamination through the use of untargeted analysis by high resolution mass spectrometry (HRMS). A first challenge will consist in developing an efficient protocol for the solvent extraction of the widest possible range of micropollutants from sediments. A second challenge will consist in developing suitable workflows to sort and interpret the large amount of data resulting from HRMS analysis. This innovative analytical strategy will be applied to explore spatial and temporal trends of the contamination in sediments from the Rhone River.

Résumé

Le nombre de nouvelles molécules de synthèse identifiées qui entrent dans l'environnement et atteignent les milieux aquatiques, via les ruissellements ou les stations de traitement d'eaux usées, ne cesse d'augmenter. Ces micropolluants organiques peuvent être issus de l'agriculture comme les pesticides et produits vétérinaires, des activités industrielles ou domestiques comme les plastifiants, détergents, pharmaceutiques, produits cosmétiques, etc. Les sédiments captent une partie de ces micropolluants dans l'eau, notamment les plus hydrophobes. Ils représentent donc une façon d'archiver la pollution. Il est alors possible de les échantillonner par carottage afin d'analyser la contamination sur plusieurs décennies ([Mourier B. et al 2014](#)).

Bien que certains micropolluants soient connus et mesurés dans les sédiments par analyses ciblées, comme les Polluants Organiques Persistants (POP), la majorité n'est pas étudiée et reste inconnue. ([Richardson S.D et al 2020](#)). En effet, l'analyse ciblée ne permet de détecter que les molécules recherchées a priori. Pour en découvrir de nouvelles, il faut mettre en œuvre de l'analyse non ciblée qui a pour objectif la recherche et l'identification la plus exhaustive possible des molécules présentes, sans *a priori* ([Escher B.I. et al 2020](#)).

Le but de la thèse est de développer une méthode d'analyse non ciblée de la contamination des sédiments afin de mieux évaluer les risques pour les écosystèmes aquatiques. Cela pourrait aussi être un moyen d'apprécier les conséquences des décisions liées à la gestion de l'eau (mise sur le marché ou interdictions de certaines molécules, nouveaux procédés de traitement de l'eau, etc.).

Cela amène deux défis. Premièrement, il s'agit d'optimiser l'extraction par solvant d'un maximum de micropolluants du sédiment. Cette étape d'extraction est accompagnée d'autres étapes comme la lyophilisation du sédiment, la purification de l'extrait, la concentration de l'extrait ; avec nécessité de

limiter la perte des molécules d'intérêt ou la contamination des échantillons (Hajeb P. et al 2021). Deuxièmement, La technologie utilisée pour l'analyse non ciblée est la spectrométrie de masse à haute résolution couplée à de la chromatographie en phase gazeuse ou liquide. Ces analyses génèrent un très grand nombre des données, et de nombreux verrous restent à lever pour les trier et les interpréter de façon fiable (Schulze B et al 2020).

La méthode développée sera appliquée à l'étude des tendances spatiales et temporelles de la contamination dans des échantillons issus de l'Observatoire des Sédiments du Rhône (OSR) comme par exemple, des matières en suspensions récoltées en amont et aval de la métropole de Lyon depuis 2011 jusqu'à aujourd'hui. Eventuellement, des carottes de sédiments pourraient être étudiées pour retracer les contaminations sur plusieurs décennies.

Financement

50% Observatoire des Sédiments du Rhône (OSR)

50% Département AQUA, INRAE

Références

Escher BI, Stapleton HM, Schymanski EL (2020) Tracking complex mixtures of chemicals in our changing environment. *Science*, vol 367 p 388-392, DOI: 10.1126/science.aay6636

Hajeb P, Zhu L, Bossi R, Vorkamp K (2021) Sample preparation techniques for suspect and non-target screening of emerging contaminants. *Chemosphere*, DOI: [10.1016/j.chemosphere.2021.132306](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132306)

Mourier B. et al (2014) Historical records, sources, and spatial trends of PCBs along the Rhône River (France). *Science of The Total Environment*, vol 476-477 p568-576, DOI:10.1016/j.scitotenv.2014.01.026.

Richardson S.D. et Kimura SY (2020) Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Analytical chemistry*, 92, 1, p 473-505, DOI: 10.1021/acs.analchem.9b05269

Schulze B. et al (2020) An assessment of quality assurance/quality control efforts in high resolution mass spectrometry non-target workflows for analysis of environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry*, vol 133, DOI:10.1016/j.trac.2020.116063