

Proposition de sujet de thèse CNRS-L/UPPA

2017-2018



CANA-CNRS pour la recherche marine au Liban

Dans le cadre de l'accord entre le Conseil National de la Recherche Scientifique de la République Libanaise (CNRS-L) et l'Université de Pau et des pays de l'Adour (UPPA) pour le co-financement des thèses de doctorat dans des thématiques d'intérêt commun, **trois bourses de recherches doctorales pour l'année 2017-2018** seront mises en place. Ces thèses sont proposées conjointement par un laboratoire de recherche de l'UPPA et un laboratoire de recherche libanais dans le cadre d'une convention de co-tutelle ou de co-direction. Ainsi, les équipes souhaitant proposer des thèses de doctorat pour l'année 2017-2018 sont priées de compléter ce formulaire de proposition de sujet de thèse et de l'envoyer par courriel **avant le 11 septembre 2017** à: tamara.elzein@cnrs.edu.lb (pour CNRS Liban) et jacqueline.petitbon@univ-pau.fr (pour le collège des Ecoles doctorales de l'UPPA). **Les sujets retenus seront diffusés pour l'appel à candidature, et la sélection finale des boursiers se fera par un comité mixte des deux institutions.**

Il est à noter que les thématiques prioritaires pour l'année 2017-2018 sont les suivantes :

- **Ressources aquatiques**
- **Géophysique/géo-ressources**
- **Archéologie/archéométrie**
- **Géographie/aménagement/ télédétection**
- **Eco-construction**
- **Durabilité des ouvrages**
- **Environnement**
- **Energie**
- **Matériaux**
- **Informatique**

Pièces à joindre :

- CV du co-directeur libanais
- CV du co-directeur français

II. Fiche de Renseignements sur le laboratoire d'accueil au Liban

Université ou centre de recherche : **Centre National des Sciences Marines, CNRS Libanais**

Laboratoire d'accueil : **Laboratoire d'Analyses Chimiques**

Nom du Directeur du laboratoire : **Dr. Milad Fakhri**

Adresse : **NCSR-CNRS, rue San Stephano, P.O. Box 534**

Ville : **Batroun (Liban Nord)**

Tél./Fax/Mél : **+961 6 741 582 / +961 6 741 584**

Faculté ou organisme auquel est affilié le laboratoire d'accueil :

Nom du Directeur de thèse : **Dr. Céline Mahfouz**

Le Directeur de thèse fait-il partie du laboratoire d'accueil : **Oui** / Non

Si non, précisez son rattachement et ses coordonnées :

- Principaux thèmes de recherche de l'équipe où sera effectué le travail de thèse :
- Liste des publications récentes de l'équipe (pertinentes au sujet proposé- 3 dernières années) :

La thèse sera-t-elle effectuée en ~~co-tutelle~~ ou co-direction: **oui co-direction (inscription ED211)**

III. Fiche de Renseignements sur le laboratoire d'accueil à l'UPPA

Laboratoire d'accueil : **IPREM-UMR5254 Institut des Sciences Analytiques et Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux**

Nom du Directeur du laboratoire : **Pr. Ryszard Lobinski**

Adresse : **2 avenue Pierre Angot, Technopôle Hélioparc Pau Pyrénées**

Code postale-Ville : **64053 – PAU – cedex 9**

Tél./Fax/Mél : 05 40 17 50 00 / ryszard.lobinski@univ-pau.fr / http://iprem.univ-pau.fr/fr/_plugins/mypage/mypage/content/preudhom.html

Ecole doctorale auquel est affilié le laboratoire d'accueil : **UPPA – Ecole Doctorale Sciences Exactes et leurs Applications (ED 211)**

Nom du Directeur de thèse : **Dr. Hugues Preud'homme**

Le Directeur de thèse fait-il partie du laboratoire d'accueil : Oui / Non

Si non, précisez son rattachement et ses coordonnées :

Nombre de thèses dirigées (ou co-dirigées) actuellement : **aucune**

Pour les cinq dernières années, précisez les thèses soutenues, la durée en mois pour chacune d'entre elle, la liste des publications et la situation actuelle de chaque diplômé.

Ingénieur de Recherche CNRS, Habilité à diriger des Recherches depuis mars 2012, j'ai entre 2012-2013 effectué 17 missions de support technique à l'international pour la formation des personnels aux techniques d'analyse (chromatographie et spectrométrie) auprès des laboratoires des ministères de l'Environnement et de l'Agriculture du Qatar. J'ai ensuite connu une expatriation de 30 mois (avril 2014 – septembre 2016) pour la création et la mise en place d'un laboratoire d'analyse eau et environnement au sein du Qatar Environment & Energy Institute de Qatar Foundation – Hamad Bin Khalifa University.

2008-2011 **Thèse de Coralie Serres-Piole (CIFRE, R&D TOTAL, coencadrée à 90% avec R. Lobinski 10%)**

Sujet : Nouveaux traceurs d'eau de gisement pour améliorer la description des réservoirs d'hydrocarbures et suivi par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem.

Durée : 36 mois

Publications : 3

Serres-Piole, C., Preud'homme, H., Moradi-Tehrani, N., Allanic, C., Jullia, H., Lobinski, R. Water tracers in oilfield applications: Guidelines (2012) *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 98-99, pp. 22-39.

Serres-Piole, C., Commarieu, A., Garraud, H., Lobinski, R., Preud'Homme, H. New passive water tracers for oil field applications (2011) *Energy and Fuels*, 25 (10), pp. 4488-4496

Serres-Piole, C., Moradi-Tehrani, N., Lobinski, R., Preud'homme, H. Direct sensitive simultaneous determination of fluorinated benzoic acids in oil reservoir waters by ultra high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry (2011) *Journal of Chromatography A*, 1218 (34), pp. 5872-5877.

*** Coralie Serres-Piole travaille actuellement comme responsable du laboratoire des analyses organiques (Bat. L2) au Centre de Recherche Jean Feger TOTAL Exploration & Production (Pau, France).**

2011- 2014 **Thèse de Joana Cavalheiro (Thèse en co-tutelle UPPA (France) - BILBAO (Spain), coencadrée à 33% avec D. Amouroux 33% et M. Monperrus 33%)**

Sujet : Développement de méthodes analytiques pour le suivi de micropolluants organiques et organométalliques dans les matrices environnementales.

Durée : 36 mois

Publications : 6

1- Cavalheiro, J., Zuloaga, O., Prieto, A., Preudhomme, H., Amouroux, D., Monperrus, M. Occurrence and Fate of Organic and Organometallic Pollutants in Municipal Wastewater Treatment Plants and Their Impact on Receiving Waters (Adour Estuary, France) (2017) *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, pp. 1-12. Article in Press.

2- Cavalheiro, J., Sola, C., Baldanza, J., Tessier, E., Lestremau, F., Botta, F., Preud'homme, H., Monperrus, M., Amouroux, D. Assessment of background concentrations of organometallic compounds (methylmercury, ethyllead and butyl- and phenyltin) in French aquatic environments (2016) *Water Research*, 94, pp. 32-41

3- Cavalheiro, J., Prieto, A., Zuloaga, O., Preudhomme, H., Amouroux, D., Monperrus, M. Evaluation of preconcentration methods in the analysis of synthetic musks in whole-water samples (2015) *Journal of Separation Science*, 38 (13), pp. 2298-2304.

4- Cavalheiro, J., Monperrus, M., Amouroux, D., Preud'Homme, H., Prieto, A., Zuloaga, O. In-port derivatization coupled to different extraction techniques for the determination of alkylphenols in environmental water samples (2014) *Journal of Chromatography A*, 1340, pp. 1-7.

5- Cavalheiro, J., Preud'Homme, H., Amouroux, D., Tessier, E., Monperrus, M. Comparison between GC-MS and GC-ICPMS using isotope dilution for the simultaneous monitoring of inorganic and methyl mercury, butyl and phenyl tin compounds in biological tissues (2014) *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 406 (4), pp. 1253-1258.

6- Cavalheiro, J., Prieto, A., Monperrus, M., Etxebarria, N., Zuloaga, O. Determination of polycyclic and nitro musks in environmental water samples by means of microextraction by packed sorbents coupled to large volume injection-gas chromatography-mass spectrometry analysis (2013) *Analytica Chimica Acta*, 773, pp. 68-75.

*** Joana Cavalheiro travaille actuellement comme Analytical Researcher – Method development au sein de Danone Nutricia Research (Utrecht, The Netherlands).**

Principaux thèmes de recherche de l'équipe où sera effectué le travail de thèse :

Chimie Analytique (Pole 1) & Chimie et Microbiologie de l'Environnement (Pole 3) avec utilisation des moyens du plateau technique PIA-AQUITRACES.

Liste des publications récentes de l'équipe (pertinentes au sujet proposé) :

- 1- Fard, A.K., Mckay, G., Chamoun, R., Rhadfi, T., Preud'Homme, H., Atieh, M.A. Barium removal from synthetic natural and produced water using MXene as two dimensional (2-D) nanosheet adsorbent (2017) *Chemical Engineering Journal*, 317, pp. 331-342.
- 2- Rowell, C., Kuiper, N., Preud'Homme, H. Is container type the biggest predictor of trace element and BPA leaching from drinking water bottles? (2016) *Food Chemistry*, 202, pp. 88-93
- 3- Louati, H., Ben Said, O., Soltani, A., Cravo-Laureau, C., Preud'Homme, H., Duran, R., Aissa, P., Mahmoudi, E., Pringault, O. Impacts of bioremediation schemes for the mitigation of a low-dose anthracene contamination on free-living marine benthic nematodes (2014) *Ecotoxicology*, 23 (2), pp. 201-212.
- 4- Preud'Homme, H., Far, J., Gil-Casal, S., Lobinski, R. Large-scale identification of selenium metabolites by online size-exclusion-reversed phase liquid chromatography with combined inductively coupled plasma (ICP-MS) and electrospray ionization linear trap-Orbitrap mass spectrometry (ESI-MSn) (2012) *Metallomics*, 4 (5), pp. 422-432.
- 5- Bräutigam, A., Schaumlöffel, D., Preud'Homme, H., Thondorf, I., Wesenberg, D. Physiological characterization of cadmium-exposed *Chlamydomonas reinhardtii* (2011) *Plant, Cell and Environment*, 34 (12), pp. 2071-2082.
- 6- Abdallah, H., Arnaudguilhem, C., Lobinski, R., Jaber, F. A multi-residue analysis of sulphonamides in edible animal tissues using QuEChERS extraction and HPLC-MS/MS (2015) *Analytical Methods*, 7 (4), pp. 1549-1557.
- 7- Abdallah, H., Arnaudguilhem, C., Jaber, F., Lobinski, R. Multiresidue analysis of 22 sulfonamides and their metabolites in animal tissues using quick, easy, cheap, effective, rugged, and safe extraction and high resolution mass spectrometry (hybrid linear ion trap-Orbitrap) (2014) *Journal of Chromatography A*, 1355, pp. 61-72.
- 8- Khozam, R.B., Pohl, P., Ayoubi, B.A., Jaber, F., Lobinski, R. Toxic and essential elements in Lebanese cheese (2012) *Food Additives and Contaminants: Part B Surveillance*, 5 (3), pp. 172-181.
- 9- Preud'homme, H., Potin-Gautier, M. Optimization of Accelerated Solvent Extraction for Polyhalogenated Dibenzo-p-Dioxins and Benzo-p-furans in Mineral and Environmental Matrixes Using Experimental Designs (2003) *Analytical Chemistry*, 75 (22), pp. 6109-6118.

IV. Sujet de thèse

A faire signer obligatoirement par tous les co-directeurs

IV.1. Titre

Nouveaux Challenges pour la caractérisation et devenir global de contaminants “émergents” et de leurs métabolites dans l'écosystème marin libanais.

New Frontiers for Fate and Characterization of “Emerging” Contaminants and their relative ByProducts & Metabolites in Lebanese Marine Ecosystems.

*La thèse fait-elle partie d'un projet de recherche financé par le CNRS-L : Oui / Non

Si oui, précisez :

*La thématique sous laquelle s'inscrit la thèse fait-elle partie des priorités de cet appel pour l'année 2017-2018 (voir annexe): Oui / Non

Si oui, précisez (possibilité de choisir plus qu'une) : **Ressources aquatiques et Environnement**

Si non, définir une:

IV.2. Résumé (ne pas dépasser 200 mots)

Les derniers développements dans des systèmes analytiques couplés ou non permettent d'envisager maintenant, de pouvoir disposer d'un outil de recherche suffisamment rapide et à haute résolution pour l'analyse de 100% du signal, préalable à la recherche d'empreintes moléculaires non ciblées. Cette nouvelle approche à développer et mettre en œuvre, devrait nous permettre d'accéder pour la première fois à la détection quasi simultanée, l'identification et la quantification systématiques de contaminants émergents et de leurs métabolites.

A cette spécificité unique, s'ajoute **une mesure physique directe de la section efficace par mobilité ionique**. Cela nous permettra de séparer pour la première fois, toutes les espèces (y compris isobariques et/ou présentant une configuration spatiale différente) avant la mesure par le détecteur de masse. Seul ce type de séparation orthogonale pourra nous permettre de travailler sur des complexes (métalliques) ou assemblages supramoléculaires par définition plus fragile et en synergie avec des analyseurs de masse élémentaire (ICPMS, spéciation et analyse quantitative de métaux, métalloïdes, radionucléides disponibles à Pau et au Liban).

"Nouvelles frontières pour la caractérisation des contaminants émergents dans l'écosystème marin Libanais", est axé sur la sécurité des eaux marines (avec quelques études prospectives sur le biota marins) au Liban et en Méditerranée orientale.

IV.3. Contexte et problématique (ne pas dépasser 200 mots)

Depuis plusieurs décades, il y a une forte évidence que le climat et les facteurs anthropiques sont responsables de l'évolution des composantes de l'ensemble de la planète. C'est le cas notamment de celles attachées à la disponibilité, au traitement, à la qualité des eaux en général, et à l'accès à une eau de qualité. De nouvelles innovations et des développements stratégiques en sciences analytiques sont donc nécessaires afin de fournir des données de recherche fiables et utiles. Il s'agit de pouvoir collecter des données complètes, de qualité, et de mieux évaluer les risques potentiels associés à la détérioration de notre environnement, pour la génération actuelle, mais aussi pour les générations futures. À ce jour, les stratégies de surveillance de l'eau (et du biota marin) sont basées à partir de normes (nationales ou internationales) ou protocoles associés à une liste définie de composés. Ces approches ne sont plus valables pour s'attaquer aux défis actuels, avec des contaminants de plus en plus nombreux à l'état d'ultra-traces, et des matrices plus complexes. La question n'est plus uniquement la concentration de quelques toxiques majeurs mais la connaissance de nouveaux polluants, (a)biotiques et de leurs sous-produits de dégradation ou métabolites ainsi que leur niveau de toxicité relatif.

IV.4. Descriptif des objectifs et de l'impact (ne pas dépasser 200 mots)

Ce sujet vise à établir le criblage non-spécifique de polluants (émergents) en utilisant la chromatographie à haute résolution multidimensionnelle couplée à la mobilité ionique et la spectrométrie de masse à haute définition (timsTOF). Nos objectifs sont de valider les protocoles d'échantillonnage, la préparation et tous les processus analytiques associés au criblage non spécifique par timsTOF, suivis par l'exploration de données multidimensionnelle haute résolution, leurs traitements statistiques et leur présentation. Une des innovations sera l'obtention de mobilogramme et de traitement des données sous forme non conventionnelle (images) associés à des comparaisons interéchantillons, spatiales et temporelles (marins, complexes avant et après traitement...). Pour la première fois dans la région et dans le monde du monitoring environnemental, le projet se propose de relever 2 défis majeurs à savoir l'utilisation d'une séparation orthogonale en ligne basée sur la mobilité ionique et la spectrométrie de masse à haute résolution en y intégrant au moins 5 familles de contaminants émergents (perturbateurs endocriniens) parmi les milliers de molécules qui feront l'objet du criblage. Il s'agit des composés perfluorés (PFOCs, PFOs...), les PCPs (muscs nitro-muscs, muscs polycycliques, les muscs macrocycliques, alicycliques), les substances organostanniques ou arseniées, les acides haloacétiques ou du traitement d'eau et les composés actifs pharmaceutiques.

IV.5. Aspect appliqué et/ou aspect innovateur (ne pas dépasser 200 mots)

Le couplage du nouveau système de mobilité ionique piégée permet d'envisager de pouvoir disposer de détecteur suffisamment rapide, sensible, spécifique et résolu pour l'analyse en couplage avec nos systèmes chromatographiques UHPLC et l'analyse de signaux transients ultracourts (2-3 secondes). La dynamique (via un piégeage électrostatique dynamique), la spécificité étendue (vague de potentiel inverse au faisceau d'ions et flux de gaz), le piégeage et la

distribution spatiale et temporelle du faisceau ionique (piégeage et analyse synchrone des paquets d'ions avec l'analyseur de masse) offrent désormais une possibilité unique de pouvoir analyser et séparer 100% du paquet d'ion collectés en source. A cette spécificité unique, une séparation orthogonale en ligne par mobilité ionique variable et à haute résolution (zoom temporel au choix de l'opérateur mais toujours >100), nous permettra de séparer toutes les espèces moléculaires (y compris isobariques ou simplement de conformations différentes) en fonction de leur section efficace. C'est uniquement à l'aide de ce type de géométrie et d'approche originale, que nous aurons l'opportunité de travailler en milieu natif, complexe, au niveau d'ultra traces, sans faire de concession au niveau de la sensibilité, de la spécificité (Broadband IMS, MS et MSMS) de la justesse spectrale et de la dynamique.

IV.6. Etat des recherches dans le domaine avant la thèse (ne pas dépasser 200 mots) + Ref. Bibliographiques

The hot topic and last update research related to marine water and biota are mainly focused on a few set of microplastic, organic molecules, or on specific organometallic (Speciation of As, Hg, Sn or even Pb...). But there are any synergic approach which is mixing high end resolution mass spectrometry and elemental mass spectrometry. Our objective here, « having a non specific monitoring » is almost unique and even more if we are adding the specificity of the brand new trapped Ion Mobility and High Definition Time of Flight Mass Spectrometry technology. The Challenge is real and it is offering a tremendous field of opportunities and new frontiers to discover.

- 1- Brumovský, M., Bečanová, J., Kohoutek, J., Borghini, M., Nizzetto, L. Contaminants of emerging concern in the open sea waters of the Western Mediterranean (2017) *Environmental Pollution*, 229, pp. 976-983.
- 2- Llorca, M., Farré, M., Eljarrat, E., Díaz-Cruz, S., Rodríguez-Mozaz, S., Wunderlin, D., Barcelo, D. Review of emerging contaminants in aquatic biota from Latin America: 2002–2016 (2017) *Environmental Toxicology and Chemistry*, 36 (7), pp. 1716-1727.
- 3- Avio, C.G., Gorbi, S., Regoli, F. Plastics and microplastics in the oceans: From emerging pollutants to emerged threat (2017) *Marine Environmental Research*, 128, pp. 2-11.
- 4- Cunha, S.C., Pena, A., Fernandes, J.O. Mussels as bioindicators of diclofenac contamination in coastal environments (2017) *Environmental Pollution*, 225, pp. 354-360.
- 5- Martínez Bueno, M.J., Boillot, C., Munaron, D., Fenet, H., Casellas, C., Gómez, E. Occurrence of venlafaxine residues and its metabolites in marine mussels at trace levels: Development of analytical method and a monitoring program (2014) *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 406 (2), pp. 601-610.
- 6- Wille, K., Claessens, M., Rappé, K., Monteyne, E., Janssen, C.R., De Brabander, H.F., Vanhaecke, L. Rapid quantification of pharmaceuticals and pesticides in passive samplers using ultra high performance liquid chromatography coupled to high resolution mass spectrometry (2011) *Journal of Chromatography A*, 1218 (51), pp. 9162-9173.

IV.7. Programme de recherche prévu pour la thèse et contribution des différents partenaires (ne pas dépasser 200 mots)

- 1) Etat de l'art du monitoring environnemental (eaux marines et douces), contaminants émergents et techniques de traitement et remédiation.
- 2) Développement d'une approche de criblage ciblées (>1000 cibles) de contaminants par UHPLC2D-TOF dans des eaux marines. Confrontation aux échantillons locaux.
- 3) Développement d'une préparation adaptée à une approche de criblage ciblées (>1000 cibles) de contaminants par UHPLC2D-TOF dans des échantillons de biota marin. Confrontation aux échantillons locaux.
- 4) Approche synergique en parallèle ((UHPLC)/SP-ICPMS) spéciation des eaux.
- 5) Applications : Echantillonnage, Préparation et Conservation, Etude environnementale des milieux côtiers, entrée et sortie des stations de traitements...
- 6) Développement d'une approche de criblage non ciblées de contaminants par UHPLC-timsTOF dans des eaux marines, et caractérisation de l'apport de la mobilité ionique.
- 7) Adaptation de l'approche non ciblées de contaminants par UHPLC-timsTOF dans des échantillons de biota marins, et caractérisation de l'apport de la mobilité ionique.
- 8) Applications : Echantillonnage, Préparation et Conservation, Etude environnementale des milieux côtiers, entrée et sortie des stations de traitements...
- 9) Evaluations : Traitement statistiques, Identifications des contaminants émergents, et évaluation de leurs devenir et risques associés...
- 10) Conclusions : protocoles, recommandations, dissémination du savoir....

IV.8. Calendrier prévisionnel des mobilités

- 1) Lancement (Liban) M+1
- 2) Echantillonnage, Préparation et Conservation (Liban) M+3-M+5
- 3) Approche ciblée et dilution isotopique (Pau) M+6 - M+9
- 4) Approche non-ciblée et apport IMS (Pau) M+9 – M+12
- 5) Approche synergique en parallèle ((UHPLC)/SP-ICPMS) spéciation des eaux (Liban) M+13-M+15
- 6) Echantillonnage, Préparation et Conservation (Liban) M+13 & M+18
- 7) Approche systématique non-ciblée, statistiques, identification d'émergents (Pau) M+18 – M+24
- 8) Adaptation et Test sur Biota, Approche non-ciblée et apport IMS (Pau) M+20 – M+24
- 9) Etude environnementale, traitement statistiques, évaluation de leurs devenir et risques associés, dissémination du savoir (Liban/Pau)... M+25 - M+30
- 10) Rédaction... et soutenance M+31—M+36

Au cours de la thèse, au moins 2 à 3 mobilités des encadrants de chacune des parties est à prévoir dans les 2 sens afin de faciliter le travail expérimental, de transfert de savoir faire et d'échange.

IV.9. Diffusion/valorisation des résultats

Nous devons pouvoir accéder à une connaissance aussi large que possible de l'état de nos systèmes afin d'adapter les politiques de gestion de nos milieux marins et de nos ressources en eau. C'est à l'issu de ces travaux, avec l'amélioration de la connaissance globale de nos milieux, la mise en évidence de l'émergence de contaminants nouveaux et un travail de restitution et de dissémination du savoir et des résultats de recherche que nous pourrons établir des scénarios de flux et du devenir des polluants afin de mieux appréhender la préservation de nos ressources en eau, et de développer en conséquence les stratégies de demain de traitement ou de remédiation adaptées.

IV.10. Compétences requises

- 1) Connaissances Milieu Marin, Chimie de l'Eau, Qualité de l'eau
- 2) Connaissances en chimie analytique et spectrométrie de masse
- 3) Echantillonnage, préservation d'échantillons
- 4) Connaissances en traitements de données et statistiques (+Python...)
- 5) Connaissances en évaluation des risques
- 6) Anglais, Français

Date : 11 septembre 2017

Noms et signatures (directeurs de thèse)

Dr. Hugues PREUD'HOMME



18 septembre 2017

Dr Céline MAHFOUZ

