

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **24 juin 2024**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Madame DUNY Mathilde**

Titre de la thèse : « *Apport de techniques innovantes de chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse pour la mise en place d'une analyse multi-résidus de micropolluants émergents dans le gammare, espèce sentinelle de l'environnement* »



Résumé

Notre mode de vie basé sur une société de consommation ou encore les activités industrielles contribuent au rejet de molécules potentiellement bioactives dans les eaux usées. En sortie de station d'épuration, certains de ces composés ne sont que partiellement éliminés, sont relargués dans les eaux de rejet et se retrouvent finalement dans l'environnement aquatique. Pour évaluer et surveiller la concentration de micropolluants dans les rivières, des espèces biotiques peuvent être utilisées comme indicatrices de l'état d'un écosystème. On peut citer notamment *Gammarus fossarum* ou gammare, une petite crevette qui se trouve naturellement dans les rivières et qui peut également être élevée en laboratoire puis placée dans des endroits spécifiques pour réaliser de la biosurveillance dite active. Les concentrations retrouvées dans les rivières sont de l'ordre du $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ dans ces bioindicateurs, soit à l'état de traces. Il est donc nécessaire de disposer de méthodes analytiques permettant d'atteindre ces limites. La chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse (LC-MS) est une méthode très souvent utilisée pour l'analyse de contaminants émergents, mais elle comporte des limites en termes de sélectivité et sensibilité dans des matrices complexes telles que le biote. L'objectif de ce travail était d'étudier des méthodes basées sur l'utilisation de la micro-chromatographie liquide (microLC) ou du mode de détection MRM³ en spectrométrie de masse pour pallier ces limitations.

A partir d'une liste de 47 composés (18 perfluoroalkylés (PFAS), 7 organoétains, 3 retardateurs de flamme, 19 produits pharmaceutiques et de soins personnels, et 3 pesticides), une méthode LC-MS/MS précédée d'une préparation d'échantillon de type QuEChERS a tout d'abord été développée, adaptée à la diversité physico-chimique des analytes. Un total de 40 composés a été validé, avec des limites de quantification comprises entre 0,04 ng.g⁻¹ et 230 ng.g⁻¹.

Ensuite la miniaturisation du système LC, avec un débit 20 fois plus faible qu'en LC conventionnelle, a permis l'ionisation de deux molécules supplémentaires, non-détectables avec la méthode précédente : le 4-tert-octylphénol et le bisphénol A. La méthode basée sur la microLC a donc finalement permis la validation de 42 molécules.

Enfin, l'utilisation du mode MRM³ à la place du mode MRM lors du couplage avec la chromatographie a montré une augmentation de toutes les aires des composés recherchés, amenant une quantification plus précise.

L'application de ces méthodes à des échantillons de gammarecs engagés dans des rivières soumises à différents types de pression chimique a montré leur intérêt pour la mise en évidence de la contamination en micropolluants.