

PROPOSITION DE THESE POUR LA RENTREE 2013

École Doctorale des Sciences Chimiques (EDSC) de l'Université Bordeaux 1 (ED No. 40)

Titre de la thèse : Développement d'une méthodologie par fractionnement par couplage flux / force avec flux asymétrique pour l'étude du rôle environnemental des colloïdes et nanoparticules dans les milieux aquatiques naturels.

Sujet de la thèse : De nature très complexe et dynamique, les colloïdes naturels sont des acteurs clés dans le cycle du carbone organique, le transport et la biodisponibilité des contaminants. Le rôle environnemental des colloïdes naturels est étroitement lié à leur taille. Néanmoins, le rôle de la taille des colloïdes sur leurs propriétés d'interaction avec les contaminants est encore méconnu.

Cette thèse a pour objectif la mise en œuvre de procédures analytiques sensibles pour le fractionnement des nanoparticules et colloïdes environnementaux, afin de mieux comprendre leur devenir ainsi que celui des contaminants associés dans les milieux aquatiques naturels. Il s'agit notamment de développer une technique analytique/séparative originale, un système de fractionnement par flux/force avec flux asymétrique, qui offre de nouvelles perspectives dans la caractérisation et la séparation des biopolymères, des nanoparticules et des macromolécules colloïdales. Très complémentaire des méthodes de fractionnement par la taille, chromatographiques ou membranaires, elle devrait permettre d'obtenir une caractérisation plus fine de la matière organique colloïdale et de ses interactions avec les contaminants. La méthodologie développée sera appliquée et validée dans le cadre de différents projets couplant chimie et biologie dans le but d'améliorer la compréhension des mécanismes d'interactions colloïdes / contaminants en faisant le lien entre présence des contaminants et impact toxique tout en évaluant l'influence de la spéciation et des effets des changements globaux sur la variabilité chimique de la matière organique colloïdale.

Compétences souhaitées : Master Recherche en Chimie Analytique / Chimie de l'Environnement / Physico-Chimie / Sciences de l'Environnement

Directeur de thèse : Dr. Edith PARLANTI
Tél : 05 40 00 84 91 email : e.parlanti@epoc.u-bordeaux1.fr

Laboratoire d'accueil : UMR EPOC 5805 CNRS - Université Bordeaux 1
Equipe LPTC
Laboratoire de Physico Toxico Chimie de l'environnement
351 cours de la Libération
33405 Talence cedex

Date limite de candidature : 10 juin 2013

Complément d'information et envoi des candidatures :
Edith PARLANTI Tél : 05 40 00 84 91 email : e.parlanti@epoc.u-bordeaux1.fr



Descriptif détaillé du sujet de thèse :

1. Contexte

La matière organique dissoute (MOD) est principalement constituée de colloïdes naturels qui sont des macromolécules et nanoparticules ayant une taille variant de 1 nm à 1 µm. La MOD (incluant la matière organique colloïdale) est un mélange hétérogène et complexe de composés, omniprésent dans l'environnement qui joue un rôle essentiel dans les cycles biogéochimiques et notamment dans le cycle du carbone (Baldock et al., 2004). Les propriétés physiques et chimiques et les concentrations de la MOD varient énormément d'un site à l'autre et selon la saison (Steinberg et al., 2006). Des changements mineurs au niveau de la production ou de la consommation de la MOD peuvent fortement influencer le cycle global du carbone (Hedges et Oades, 1997 ; Hedges, 2002).

La MOD est également bien connue pour interagir avec de nombreux contaminants en milieu aquatique et pour influencer directement leur transport et leur biodisponibilité (Gjessing et al., 2007 ; Hirose, 2007). L'étude de la spéciation chimique est donc un préalable à la compréhension des mécanismes d'écotoxicité et de transfert dans les milieux (Mowat et Bundy, 2001). Les interactions contaminants-MOD dépendent des caractéristiques de la MOD et des contaminants (nature, structure, taille des molécules, polarité...) et des paramètres physico-chimiques du milieu (pH, concentration ionique...) (Akkanen et Kukkonen, 2003). Dans l'environnement aquatique, le rôle de la MOD est donc apparu de plus en plus essentiel pour comprendre le devenir des contaminants ainsi que leur impact toxique sur les organismes.

La MOD influence aussi le cycle biogéochimique de nombreux éléments en milieu aquatique à la suite de réactions photochimiques et a notamment une influence importante sur la phototransformation des polluants organiques (Chin et al., 2004; Chen et al., 2009). Le changement climatique entraîne non seulement des changements des concentrations et des caractéristiques physicochimiques de la MOD (polarité, hydrophobicité...) (Porcal et al., 2009 ; Cory et al., 2010), mais aussi une augmentation des radiations solaires et donc de la photo-oxydation de la MOD, produisant ainsi des molécules de poids moléculaire inférieur. Un autre mécanisme lié au réchauffement climatique est l'augmentation de la productivité primaire (Freeman et al., 2004) conduisant à une augmentation et une modification de la MOD dans les milieux aquatiques. Il s'avère que les caractéristiques chimiques de la MOD peuvent également impacter la composition, le métabolisme et la croissance des espèces phytoplanctoniques (Fagerberg et al. 2009, Loureiro et al. 2009).

Le changement climatique, exprimé en termes de précipitations, productivité primaire, rayonnement solaire et température, entraînera donc des changements de la qualité et de la concentration en MOD impliquant des modifications du piégeage et de la biodisponibilité des contaminants et donc des répercussions écologiques.

De nature très complexe et dynamique, la MOD est ainsi un acteur clé dans la dispersion des éléments traces, le transport des contaminants, le cycle du carbone organique et la biodisponibilité des micronutriments et des contaminants. Le rôle environnemental des colloïdes naturels est largement influencé par leur surface spécifique et étroitement lié à leur taille (Alasonati, 2009). Néanmoins, du fait de leur hétérogénéité et leur faible concentration dans les échantillons environnementaux, il est difficile de déterminer les distributions en taille des colloïdes et leurs comportements, ainsi que le rôle de la taille des colloïdes sur leurs propriétés d'interaction avec les contaminants (Alasonati, 2009). Ceci est dû non seulement au manque d'outils analytiques mais également au peu de recherche systématique prenant en compte la nature de la MOD : provenance, taille moléculaire, groupements fonctionnels...

2. Objectif général

L'isolement, la caractérisation et l'étude des propriétés de la MOD constituent encore un défi tant au niveau national qu'international. Les difficultés analytiques à surmonter dans les systèmes côtiers et marins sont dues, d'une part, à la grande complexité de la MOD, et d'autre part, aux très faibles teneurs souvent associées à de fortes salinités. En raison de la difficulté d'obtenir de grandes quantités de matériel organique, il faut être capable de déployer des techniques d'une grande sensibilité permettant d'avoir la capacité d'étudier avec le maximum de sensibilité et aussi finement que possible le matériel sans pour autant le détruire.

L'objectif de cette thèse est donc de développer une méthodologie sensible pour le fractionnement des nanoparticules et colloïdes environnementaux. Afin de mieux comprendre le devenir des colloïdes ainsi que celui des contaminants associés dans les milieux aquatiques naturels, il est en effet nécessaire de développer des techniques analytiques/séparatives originales pour l'étude de ce matériel complexe. Aujourd'hui, parmi les techniques de séparation en ligne, les systèmes



de fractionnement par couplage flux-force (FFF) présentent un grand intérêt pour séparer les différentes fractions des colloïdes, car ils possèdent de nombreux avantages par rapport aux techniques chromatographiques, notamment une grande résolution et une large gamme de distribution en taille (Dubascoux et al., 2008). Récemment, des travaux ont été réalisés grâce au système de fractionnement par flux/force avec flux asymétrique (Asymmetric-Flow Field-Flow Fractionation – AF4), une technique de FFF qui est apparue très prometteuse en terme de pouvoir séparatif et de possibilités de couplage avec des détecteurs variés. Cette technique offre de nouvelles perspectives dans la caractérisation et la séparation des biopolymères, des macromolécules colloïdales et des nanoparticules. C'est une technique qui permet de séparer le matériel colloïdal et les nanoparticules en fonction de leur taille et représente une alternative aux dispositifs de chromatographie sur colonne. La séparation a lieu dans un canal sans phase stationnaire et permet de déterminer non seulement la taille mais également l'état de dispersion et la forme des composés.

3. Caractère innovant du projet de thèse

Le manque d'outils (nanométrie) et de méthodologies analytiques (chimie nanoanalytique) dédiés à l'étude des nanoparticules et colloïdes est aujourd'hui un constat qui est fait à l'échelle internationale. L'objectif de ce travail est de développer, de valider et d'appliquer des procédures analytiques sensibles et originales pour le fractionnement des colloïdes et nanoparticules environnementaux et l'étude de leur devenir et de leur association avec les contaminants.

L'AF4 présente des avantages par rapport aux autres techniques de séparation, qui peuvent souffrir de phénomènes d'adsorption ou d'effets de charges répulsives. L'AF4 est une méthode de fractionnement non destructive qui peut être couplée, pour une caractérisation multidimensionnelle, à de nombreux types de détecteurs (détecteur par diffusion multi angulaire de lumière laser, réfractomètre, détecteur UV, fluorescence, spectrométrie de masse...). Elle est un outil complémentaire des méthodes classiques de fractionnement par la taille, telles que la chromatographie et les procédés membranaires, et devrait permettre d'obtenir une caractérisation plus fine de la MOD mais aussi de ses interactions avec les contaminants.

Ce travail d'investigation, comporte un défi majeur en termes de caractérisation des colloïdes et nanoparticules dans l'environnement et ouvre des voies nouvelles et originales de la recherche sur les interactions MOD / contaminants avec la prise en compte de la complexité des facteurs environnementaux intégrant les changements globaux.

4. Caractère pluridisciplinaire du projet de thèse

La technique AF4, une fois développée, sera validée sur différents types de matière organique et de contaminants. Pour cela ce projet s'appuiera sur des programmes de recherche déjà en cours ou débutant au laboratoire (Projets Région OSQUAR2 et LIGA, projet du LabEx COTE IMPACT, programme PIREN Seine...). Cette méthodologie sera ainsi mise en œuvre et appliquée dans le cadre de différents projets couplant chimie et biologie.

Ce projet de thèse transverse présente ainsi un fort caractère pluridisciplinaire (chimie analytique, photochimie, chimie environnementale, écotoxicologie, écologie) en mettant en synergie une nouvelle méthodologie et un couplage d'approches dans le but d'améliorer la compréhension des mécanismes d'interactions matière organique colloïdale-contaminants organiques en faisant le lien entre présence des contaminants et impact toxique tout en évaluant l'influence de la spéciation et des effets des changements globaux sur la variabilité chimique de la matière organique colloïdale.

5. Références

- Akkanen J, Kukkonen JVK (2003) *Environ Toxicol Chem.* 22, 518-524
- Alasonati E. (2009) PhD thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
- Baldock JA, Masiello CA, Gelin Y, Hedges JI (2004) *Mar Chem.* 92, 39-64
- Dubascoux S., Heroult J., Le Hécho I. et al. (2008) *Anal Bioanal Chem.*, 390:1805-1813.
- Chen Y, Hu C, Hu X, Qu J (2009) *Environ Sci Technol.* 43, 2760-2765
- Chin YP, Miller PL, Zeng L, Cawley K, Weavers LK (2004) *Environ Sci Technol* 38, 5888-5894
- Cory RM, McNeill K, et al. (2010) *Environ Sci Technol.* 44, 3683-3689
- Fagerberg T, Carlsson P, Lundgren M. (2009). *Harmful Algae* 8: 823-831.
- Freeman C, Fenner N, Ostle NJ, Kang H, Dowrick DJ, Reynolds B, Lock MA, Sleep D, Hughes S, Hudson J (2004). *Nature* 430, 195-198
- Gjessing ET, Steiro C, Becher G, Christy A (2007) *Chemosphere* 66, 644-649
- Hedges JI, (2002) In: *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*; Hansell DA, Carlson CA Eds.; Academic Press: Boston
- Hedges JI, Oades JM (1997) *Org Geochem.* 27, 319-361
- Hirose K. (2007) *Applied Geochemistry* 22: 1636-1645.
- Loureiro S, Garcés E, Fernández-Tejedor M, Vaqué D, Camp J. (2009) *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 83: 539-549.
- Mowat FS, Bundy KJ (2001) *Environment International*, 27, 479-489
- Porcal P, Koprivnjak JF, Molot LA, Dillon PJ (2009) *Environ Sci Pollut Res*, 16, 714-726
- Steinberg CEW, Kamara S, et al. (2006) *Freshwat Biol.* 51, 1189-1210

