

## Fanny MATHIAUX (2025 - 2028)

Caractérisation des empreintes de pression chimique des cours d'eau de petits bassins versants : développement de stratégies d'analyses non ciblées des composés organiques

Encadrants : Christelle MARGOUM, Matthieu MASSON (INRAE Lyon-Villeurbanne – UR RiverLy – Equipe LAMA)

Ecole Doctorale : ED206, Chimie, Environnement, Procédés, Université de Lyon

## **Description du projet**

La qualité des eaux de surface se dégrade, du fait des diverses pressions d'origine anthropique exercées sur les bassins versants, directes (rejets d'eaux usées traitées ou non, industries, agriculture...) ou indirectes (réchauffement climatique, eutrophisation...) (European Environment Agency. et al., 2015; Johnes et al., 2023). L'altération artificielle des cours d'eau, ainsi que le rejet de substances synthétiques non-contrôlées dans l'environnement constituent deux des six limites planétaires déjà dépassées (sur neuf au total) (Richardson et al., 2023). Les micropolluants organiques, tels que les pesticides, produits pharmaceutiques et de soins personnels, plastifiants, surfactants, retardateurs de flamme, sont à présent omniprésents dans le continuum aquatique et contribuent, même à très faibles concentrations, à la dégradation de ces milieux (Finckh et al., 2024). Pourtant, leur seul monitoring ne suffit pas à caractériser l'ensemble des pressions chimiques qui s'exercent sur les bassins versants.

La matière organique dissoute (MOD), définie purement techniquement comme la fraction de la matière organique non-retenue par un filtre de porosité < 0,45  $\mu$ m (Artifon et al., 2019), joue un rôle proéminent dans l'hydrosphère, en particulier comme source de nutriments, bouclier UV, régulateur thermique (Johnes et al., 2023; Minor and Oyler, 2023; Rose et al., 2009). Son altération pourrait avoir de graves répercussions sur la faune et la flore, ainsi que sur la qualité de l'eau de façon générale. Des années d'études et de surveillance de bassins versants ont pourtant montré des modifications de la concentration et de la composition de la MOD naturelle dans les eaux de surface imputables aux activités humaines, aux potentielles conséquences encore peu comprises sur le fonctionnement des écosystèmes et sur le cycle global du carbone (Chen et al., 2023; Evans et al., 2006; Williams et al., 2016).

Afin de mieux caractériser la contamination organique des cours d'eau (MOD et micropolluants), de nouvelles stratégies analytiques doivent être développées. Depuis une quinzaine d'années, les approches d'analyse non-ciblée (non-target screening, NTS) basées sur la spectrométrie de masse haute résolution (HR-MS) couplée à la chromatographie, généralement liquide (LC), s'imposent comme technique de choix en analyse environnementale pour leur capacité à détecter les signaux de milliers de micropolluants organiques (Hollender et al., 2023; Krauss et al., 2010). Pourtant, en dépit de son potentiel considérable, cette stratégie n'a pas encore trouvé sa place dans le champ de caractérisation de la MOD, qui est encore à peine effleurée dans la littérature (Ribeiro et al., 2017; Uehara et al., 2025). Aussi, l'objectif premier de cette thèse est d'améliorer les stratégies d'acquisition et de traitement des données non ciblées (workflows), en plus des stratégies d'échantillonnage (passif ou actif), de préparation (injection directe, extraction sur phase solide...) et de méthodes LC-HR-MS, pour caractériser les pressions chimiques exercées sur les petits bassins versants.

Une banque d'échantillons prélevés à l'exutoire de petits (sous-)bassins versants ayant déjà fait l'objet de précédentes études et dont des métadonnées (conditions hydro-climatiques, type de sous-bassin versant drainé, occupation des sols, activités anthropiques...) sont déjà disponibles, sera constituée. Les prélèvements tiendront également compte de la variabilité temporelle (e.g. cycles hautes eaux-basses eaux, saisonnalité des pratiques agricoles...). Les données NTS étant intrinsèquement dépendantes des étapes de retraitement mises en œuvre dans les workflows, un travail conséquent d'optimisation devra être réalisé pour garantir leur qualité et robustesse. Seulement à partir de là pourront-elles être interprétées grâce à des analyses multivariées les mettant en regard (1) de résultats d'analyses plus classiques de caractérisation de la MOD (carbone organique dissous, spectrophotométrie UV-visible, HPSEC) et (2) des métadonnées des bassins versants (occupation et usage des sols, conditions hydro-climatiques...). Ces mises en relation permettront de développer de nouveaux indicateurs de pressions chimiques exercées sur les cours d'eau, lesquels pourront servir aux décideurs (pouvoirs publics, gestionnaires, utilisateurs...) pour mieux cerner leur état de santé sous la contrainte des activités humaines et ainsi optimiser les actions à mettre en place pour améliorer leur gestion et mieux les mieux protéger (Hernández et al., 2019; Johnes et al., 2023).

## **Financement**

50 % AQUA, 50 % financements propres LAMA

## Références

- Artifon, V., Zanardi-Lamardo, E., Fillmann, G., 2019. Aquatic organic matter: Classification and interaction with organic microcontaminants. Sci. Total Environ. 649, 1620–1635. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.385
- Chen, G.-L., Qian, C., Gong, B., Du, M., Sun, R.-Z., Chen, J.-J., Yu, H.-Q., 2023. Unraveling heterogeneity of dissolved organic matter in highly connected natural water bodies at molecular level. Water Res. 246, 120743. https://doi.org/10.1016/j.watres.2023.120743
- European Environment Agency., Ecologic Institute., Muséum National d'Histoire Naturelle., BirdLife International., Stichting BirdLife Europe., 2015. State of nature in the EU: results from reporting under the nature directives 2007–2012. Publications Office, LU.
- Evans, C.D., Chapman, P.J., Clark, J.M., Monteith, D.T., Cresser, M.S., 2006. Alternative explanations for rising dissolved organic carbon export from organic soils. Glob. Change Biol. 12, 2044–2053. https://doi.org/10.1111/j.1365-2486.2006.01241.x
- Finckh, S., Carmona, E., Borchardt, D., Büttner, O., Krauss, M., Schulze, T., Yang, S., Brack, W., 2024. Mapping chemical footprints of organic micropollutants in European streams. Environ. Int. 183, 108371. https://doi.org/10.1016/j.envint.2023.108371
- Hernández, F., Bakker, J., Bijlsma, L., De Boer, J., Botero-Coy, A.M., Bruinen De Bruin, Y., Fischer, S., Hollender, J., Kasprzyk-Hordern, B., Lamoree, M., López, F.J., Laak, T.L.T., Van Leerdam, J.A., Sancho, J.V., Schymanski, E.L., De Voogt, P., Hogendoorn, E.A., 2019. The role of analytical chemistry in exposure science: Focus on the aquatic environment. Chemosphere 222, 564–583. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.118
- Hollender, J., Schymanski, E.L., Ahrens, L., Alygizakis, N., Béen, F., Bijlsma, L., Brunner, A.M., Celma, A., Fildier, A., Fu, Q., Gago-Ferrero, P., Gil-Solsona, R., Haglund, P., Hansen, M., Kaserzon, S., Kruve, A., Lamoree, M., Margoum, C., Meijer, J., Merel, S., Rauert, C., Rostkowski, P., Samanipour, S., Schulze, B., Schulze, T., Singh, R.R., Slobodnik, J., Steininger-Mairinger, T., Thomaidis, N.S., Togola, A., Vorkamp, K., Vulliet, E., Zhu, L., Krauss, M., 2023. NORMAN guidance on suspect and non-target screening in environmental monitoring. Environ. Sci. Eur. 35, 75. https://doi.org/10.1186/s12302-023-00779-4

- Johnes, P.J., Evershed, R.P., Jones, D.L., Maberly, S.C., 2023. Exploring the nature, origins and ecological significance of dissolved organic matter in freshwaters: state of the science and new directions. Biogeochemistry 164, 1–12. https://doi.org/10.1007/s10533-023-01040-z
- Krauss, M., Singer, H., Hollender, J., 2010. LC–high resolution MS in environmental analysis: from target screening to the identification of unknowns. Anal. Bioanal. Chem. 397, 943–951. https://doi.org/10.1007/s00216-010-3608-9
- Minor, E.C., Oyler, A.R., 2023. Dissolved organic matter in large lakes: a key but understudied component of the carbon cycle. Biogeochemistry 164, 295–318. https://doi.org/10.1007/s10533-020-00733-z
- Ribeiro, M.A.S., Murgu, M., Silva, V.D.M., Sawaya, A.C.H.F., Ribeiro, L.F., Justi, A., Meurer, E.C., 2017.

  The screening of organic matter in mineral and tap water by UHPLC-HRMS. Talanta 174, 581–586. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.06.055
- Richardson, K., Steffen, W., Lucht, W., Bendtsen, J., Cornell, S.E., Donges, J.F., Drüke, M., Fetzer, I., Bala, G., Von Bloh, W., Feulner, G., Fiedler, S., Gerten, D., Gleeson, T., Hofmann, M., Huiskamp, W., Kummu, M., Mohan, C., Nogués-Bravo, D., Petri, S., Porkka, M., Rahmstorf, S., Schaphoff, S., Thonicke, K., Tobian, A., Virkki, V., Wang-Erlandsson, L., Weber, L., Rockström, J., 2023. Earth beyond six of nine planetary boundaries. Sci. Adv. 9, eadh2458. https://doi.org/10.1126/sciadv.adh2458
- Rose, K.C., Williamson, C.E., Saros, J.E., Sommaruga, R., Fischer, J.M., 2009. Differences in UV transparency and thermal structure between alpine and subalpine lakes: implications for organisms. Photochem. Photobiol. Sci. 8, 1244–1256. https://doi.org/10.1039/b905616e
- Uehara, Y., Kasuga, I., Furumai, H., Kurisu, F., 2025. Effect of Organic Enrichment and Desalination on Sample Pretreatment for Non-targeted Analysis of Dissolved Organic Matter in Urban River Water by LC-ESI-Orbitrap MS. J. Water Environ. Technol. 23, 155–166. https://doi.org/10.2965/jwet.24-121
- Williams, C.J., Frost, P.C., Morales-Williams, A.M., Larson, J.H., Richardson, W.B., Chiandet, A.S., Xenopoulos, M.A., 2016. Human activities cause distinct dissolved organic matter composition across freshwater ecosystems. Glob. Change Biol. 22, 613–626. https://doi.org/10.1111/gcb.13094