



Contexte

La surveillance de la pollution chimique marine est mondialement reconnue comme cruciale dans le contexte de l'approche *One-Health*. Elle est notamment présente dans la législation européenne (Directive-cadre sur l'eau 2000/60/CE, Directive-Cadre Stratégie pour le Milieu Marin 2008/56/CE). Les programmes de surveillance doivent tenir compte à la fois de la présence de polluants et de leurs impacts sur les écosystèmes. Cependant, ils se concentrent sur un ensemble limité de composés prioritaires, négligeant une myriade de contaminants d'intérêt émergent (CIE) tels que les produits pharmaceutiques, les produits de soins personnels, les pesticides et leurs sous-produits. L'immense diversité des CIE constitue un plaidoyer en faveur d'une identification et d'une évaluation fine de leur diversité, de leur occurrence environnementale et de leur devenir. De plus, une compréhension plus précise de la pollution marine en termes de diversité et toxicité serait essentielle pour évaluer avec précision les risques auxquels les populations littorales sont exposées, et mieux appréhender le lien entre les habitants et leur environnement de vie.

Objectif scientifique

L'ambition de ce projet de doctorat est de combler ces lacunes en proposant une approche novatrice et interdisciplinaire visant à étudier la complexité des CIE et à fournir une compréhension globale de leur devenir et leur impact sur l'écosystème marin côtier. Les principaux objectifs de ce projet sont donc les suivants : (1) Mettre en place une procédure d'annotation de composés inconnus par spectrométrie de masse ; (2) Caractériser l'exposome chimique le long de la Côte Vermeille (sédiment, colonne d'eau et biote) ; (3) Evaluer le risque associé à la présence de ces contaminants dans les différents compartiments échantillonnés.

Justification de l'approche scientifique

Les données antérieures de surveillance chimique pour la Côte Vermeille sont fragmentaires. Des lacunes persistent pour les évaluations des sédiments post-2016 et pour la surveillance de la colonne d'eau et les zones de baignade impactées par le tourisme estival. Plus crucial encore, les ensembles de données existants, construits à partir d'analyses ciblées, ne fournissent pas d'information sur des CIE non identifiés et sur les effets éventuels des CIE sur les écosystèmes marins. D'un point de vue analytique, les défis à relever dans le domaine de la surveillance des CIE comprennent (i) la très faible concentration des contaminants présents dans les écosystèmes marins, (ii) l'identification de ces contaminants, rendue difficile par la présence de mélanges chimiques et l'occurrence de CIE inconnus dont certains sont des dérivés de CIE, et (iii) le développement de protocoles normalisés.

○ Tâche 1. Annotation de composés inconnus (1 publication) : Le premier objectif du doctorat sera de développer une approche systématique pour la découverte assistée par ordinateur et l'annotation des CIE connus et inconnus dans des mélanges complexes à partir d'analyses métabolomiques non ciblées par spectrométrie de masse. À cette fin, une base de données analytique des CIE construite à partir de données internes et de données publiques sera créée pour générer une carte de la diversité des CIE connus. Cette carte sera ensuite interrogée avec les spectres des inconnus afin de propager l'annotation depuis les voisins vers les inconnus.

○ Tâche 2. Prélèvements environnementaux multimédias (eau, sédiment, biote) : Un total de 7 sites, du Racou à la réserve marine de Cerbère-Banyuls seront échantillonnés en continu entre avril et octobre 2025 (eau de mer, sédiments et biote).

Prélèvements d'eau : Utilisation d'échantillonneurs passifs (POCIS) selon des directives établies. Chaque POCIS contiendra 6 disques de prélèvement (3 types de matrices, avec 2 répliques par matrice) et sera immergé pendant 3 semaines.

Prélèvements de sédiments : Collectés au moyen de basculeurs van Ween (Directive Européenne 2008/105/CE). Distribution granulométrique déterminée par diffraction laser. Concentrations de contaminants dans les sédiments normalisées par la teneur en carbone organique total (TOC).

Prélèvements du biote : Des gradients d'accumulation de contaminants ont été mis en évidence chez les poissons prédateurs et un certain nombre d'espèces de méduses planctoniques. Des loups (*Dicentrarchus labrax*) et des méduses (*Pelagia noctiluca*) seront prélevés sur les sites de collecte pour étudier la bioaccumulation et la biotransformation *in vivo* des CIE toxiques.

- Tâche 3 : Extraction d'échantillons, analyse, calibration des échantillonneurs passifs et mesure des concentrations environnementales des CIE toxiques (1-2 publications) : Les extraits élués des POCIS seront récupérés et analysés par profilage chimique par LC-Orbitrap-MS. Des expériences de piégeage des CIE sur trois semaines dans des mésocosmes expérimentaux permettront de calculer les taux d'échantillonnage (R_s), et donc les concentrations environnementales. Les sédiments seront extraits par la méthode décrite au laboratoire (Rodrigues et al. 2021). Les valeurs de concentration associées aux toxicités connues ou mesurées (Tâche 4) des différents composés permettront de calculer le risque lié à l'occurrence locale de chacun de ces polluants. Des analyses LC/MS non-ciblées sur les tissus des animaux (extraits avec des mélanges d'eau, de méthanol et d'acétonitrile) collectées *in situ* donneront des informations relatives à la bioaccumulation des CIE toxiques et permettront de décrire les voies de métabolisation des CIE *in vivo*.
- Tâche 4 : Impact des polluants toxiques sur la méduse *Pelagia noctiluca* au stade planula dans le contexte du changement climatique global (1-2 publications) : Les méduses sont des cnidaires, au même titre que le corail. La reproduction de *Pelagia noctiluca* est maîtrisée par l'équipe de Pascal Romans et des essais d'exposition au stade planula complèteront les essais sur le corail au stade adulte conduits en routine au LBBM (Stien et al. 2020 ; Clergeaud et al. 2023). Après exposition avec deux polluants à différentes températures (température environnementale, scénario optimiste du GIEC à 2030 de +2,7°C, scénario pessimiste + 3,6°C), nous comparerons les taux de sédimentation (formation de polypes fixés). Une analyse métabolomique comparative sera également conduite afin de décrire les produits de métabolisation des polluants et de caractériser un éventuel effet toxique.

Adéquation avec les axes fédérateurs de l'Institut de l'Océan

Le projet est largement interdisciplinaire, centré sur l'impact anthropique combiné avec le changement climatique global sur le biome marin. Ainsi, il s'insère dans l'axe fédérateur 2 "Changements globaux, risques et adaptations" de l'Institut de l'Océan.

Rôle et compétences scientifiques de chaque encadrant

Didier Stien : Directeur de thèse HDR. Laboratoire LBBM, Sorbonne Université (UAR3579). Chimie analytique, métabolomique, écotoxicologie.

Pascal Romans : Co-encadrant. Laboratoire Fédération de Recherche, Sorbonne Université (FR3724). Biologie marine, élevages, prélèvements biotiques, écotoxicologie.

Thierry Noguer : Co-directeur HDR. Laboratoire BAE, Université de Perpignan. Collectes environnementales, chimie environnementale, capteurs passifs.

Liste non exhaustive de publications/productions des encadrants en lien avec le projet

- Clergeaud F, Giraud M, Rodrigues AMS, Thorel E, Lebaron P, **Stien D** (2023) On the fate of butyl methoxydibenzoylmethane (avobenzone) in coral tissue and its effect on coral metabolome. *Metabolites* 13 (4), 533.
- Aurelle D, Pratlong M, Oury N, Haguenaer A, Gélén P, Magalon H, Adjeroud M, **Romans P**, Vidal-Dupiol J, Claereboudt M, Noûs C, Reynes L, Toulza E, Bonhomme F, Mitta G, Pontarotti P (2022) Species and population genomic differentiation in *Pocillopora* corals (Cnidaria, Hexacorallia). *Genetica* 150: 247–262.
- Coppari M, Fumarola L, Bramanti L, **Romans P**, Pillot R, Bavestrello G, Bo M (2020) Unveiling asexual reproductive traits in black corals: polyp bail-out in *Antipathella subpinnata*. *Coral Reefs* 39: 1517–1523.
- Gandar A, **Noguer T**, Ekomo VM, Rodrigues AMS, **Stien D**, Calas-Blanchard C (2022) Spectroelectrochemistry as a new tool for the quantification of UV filters in sun creams. *Talanta*, 250 :123728.
- Rodrigues AMS, Lebaron P, Downs CA, **Stien D** (2021) Optimization method for quantification of sunscreen organic ultraviolet filters in coastal sands. *Journal of Separation Science* 44 (18), 3338-3347.
- **Stien D**, Suzuki MT, Rodrigues AMS, Yvin M, Clergeaud F, Thorel E, Lebaron P (2020) A unique approach to monitor stress in coral exposed to emerging pollutants. *Scientific Reports* 10 (1), 9601.
- Surribas A, Barthelmebs L, **Noguer T** (2021) Monoclonal antibody-based immunosensor for the electrochemical detection of chlortoluron herbicide in groundwaters. *Biosensors* 11: 513.

Profil recherché pour la candidature

Chimie analytique, connaissances en spectrométrie de masse, métabolomique, analyses statistiques.