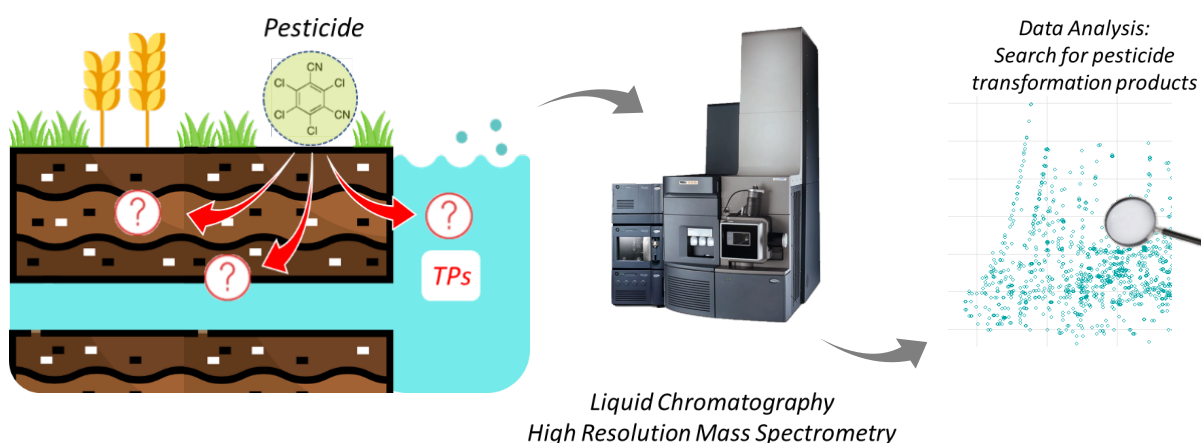
	<b>ROCCO Kevin (2019-2022)</b>
	<b>Titre :</b> Stratégies analytiques innovantes pour étudier le devenir des pesticides dans les hydrosystèmes
	<b>Encadrantes :</b> Marina Coquery et Christelle Margoum (INRAE Lyon – UR RiverLy – Equipe LAMA)
	<b>Ecole Doctorale :</b> Chimie de l'université de Lyon

L'objectif général de cette thèse est de contribuer à l'amélioration des connaissances sur le devenir des produits phytosanitaires dans les sols et leur transfert vers les milieux aquatiques, par le développement de stratégies d'analyses innovantes basées sur la détection de ces composés et de leurs produits de transformation par spectrométrie de masse haute résolution.

Les produits phytosanitaires, ou pesticides, sont des composés aux propriétés toxiques, utilisés pour prévenir, atténuer, ou détruire les parasites. Leur application sur les cultures permet d'améliorer le rendement et la qualité des produits issus de l'agriculture (Godfray et al. 2010). Pierre angulaire des méthodes agricoles modernes, leur utilisation croissante au cours des dernières décennies a conduit à leur omniprésence résiduelle dans les différents milieux environnementaux. Ces composés, dont la toxicité est avérée pour les hommes et les organismes non-cibles, ont ainsi été introduits en grandes quantités par des phénomènes naturels de transports dans les systèmes aquatiques (Pérez-Lucas et al. 2019).



Appliqués au sein des bassins versants agricoles, les pesticides se transforment en suivant des cinétiques variables, en fonction des propriétés intrinsèques des composés ainsi que des conditions de milieu. Ces transformations, orchestrées par des processus biotiques ou abiotiques, mènent à la génération de nombreux produits de transformation (TP) dont la grande majorité sont inconnus (Fenner et al. 2013). En comparaison aux connaissances approfondies existant sur les produits phytosanitaires, les connaissances sur leurs TP en termes de propriétés physico-chimiques, d'analyse, d'occurrence, et de toxicité sont à ce jour encore insuffisantes (Anagnostopoulou et al. 2022).

Cette conjonction entre multiplicité et méconnaissance des TP formés limite l'utilisation de techniques d'analyses ciblées, qui s'appuient sur l'identification de composés à l'aide d'étalons analytiques (Moschet et al. 2013). Le développement de la spectrométrie de masse haute résolution depuis les années 2010 a permis l'avènement de stratégies analytiques puissantes, telles que les analyses dites non-ciblées et suspectées (Escher et al. 2020). En s'affranchissant de la nécessité d'étalons analytiques, ces techniques permettent la recherche qualitative d'un bien plus grand nombre de contaminants, par détection et attribution de signaux chimiques présents dans les échantillons environnementaux (Merel et al. 2021).

Dans ce contexte, ces travaux de thèse visent à identifier les produits de transformation d'une sélection de pesticides, par la mise en place de stratégies analytiques innovantes basées sur des approches analytiques suspectées et non-ciblées, par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse haute résolution. Une méthodologie de travail a été développée, utilisant des outils de prédiction *in-silico* et confrontant ces résultats avec des données de la littérature, menant *in fine* à la création d'une base de données pour l'analyse suspectée de produits de transformation de pesticides (Rocco et al. 2021). Cette méthodologie a tout d'abord été appliquée sur un fongicide, le tébuconazole, afin d'identifier ses produits de transformation dans les matrices eau et sol, dans le cadre d'une expérimentation en conditions contrôlées de laboratoire de 120 jours. Cette méthodologie a été appliquée sur deux autres pesticides, un herbicide et un insecticide, dans le cadre du projet [TAPIOCA \(Plan Écophyto II+, 2020-2023\)](#), et sera également mise en œuvre sur des échantillons d'eau de surface issus d'un bassin versant viticole ([Site Atelier Ardières Morcille](#)), dans le but d'identifier des composés jusqu'alors non recherchés.

#### Références :

Anagnostopoulou, K., Nannou, C., Evgenidou, E. and Lambropoulou, D. (2022) Overarching issues on relevant pesticide transformation products in the aquatic environment: A review. *Science of The Total Environment* 815, 152863.

Escher, B.I., Stapleton, H.M. and Schymanski, E.L. (2020) Tracking complex mixtures of chemicals in our changing environment. *Science* 367(6476), 388.

Fenner, K., Canonica, S., Wackett, L.P. and Elsner, M. (2013) Evaluating Pesticide Degradation in the Environment: Blind Spots and Emerging Opportunities. *Science* 341(6147), 752-758.

Merel, S., Margoum, C., **Rocco, K.**, Coquery, M. and Miège, C. (2021) Focus - Intérêt pour la directive cadre européenne sur l'eau de l'analyse chimique non-ciblée de micropolluants organiques dans les milieux aquatiques. *Science Eaux & Territoires* 37 (Directive cadre européenne sur l'eau – Bilan de vingt années de recherche pour la reconquête de la qualité des masses d'eau), p. 110-113.

Moschet, C., Piazzoli, A., Singer, H. and Hollender, J. (2013) Alleviating the Reference Standard Dilemma Using a Systematic Exact Mass Suspect Screening Approach with Liquid Chromatography-High Resolution Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* 85(21), 10312-10320.

Pérez-Lucas, G., Vela, N., El Aatik, A. and Navarro, S. (2019) Environmental risk of groundwater pollution by pesticide leaching through the soil profile. *Pesticides-use and misuse and their impact in the environment*, Chapter 3 (IntechOpen, ISBN: 1978-1-83880-047-5), 1-28.

**Rocco, K.**, Coquery, M., Margoum, C. (2021) Identification de produits de transformation de pesticides dans les milieux aquatiques : enjeux et verrous de l'analyse suspectée par LC-HRMS. Présentation Orale, SEP 2021 (<http://www.sep2021.fr/programme-sep21>)

English version:

*The general objective of this thesis is to contribute to the improvement of knowledge on the fate of phytosanitary products in soils and their transfer to aquatic environments, through the development of innovative analytical strategies based on the detection of these compounds and their transformation products by high resolution mass spectrometry.*

Phytosanitary products, or pesticides, are toxic compounds, used to prevent, mitigate, or destroy pests. Their application to crops improves the yield and quality of agricultural products (Godfray et al. 2010). A cornerstone of modern agricultural methods, their increasing use in recent decades has led to their residual omnipresence in various environmental media. These compounds, known to be toxic to humans and non-target organisms, have been introduced in large quantities through natural transport phenomena into aquatic systems (Pérez-Lucas et al. 2019).

Once in agricultural watersheds, pesticides transform according to variable kinetics, which depend on the intrinsic properties of the compounds as well as the environmental conditions. These transformations, orchestrated by biotic or abiotic processes, lead to the generation of numerous transformation products (TPs), the vast majority of which are unknown (Fenner et al. 2013). In contrast to the extensive knowledge that exists on pesticides, knowledge on transformation products in terms of physico-chemical properties, analysis, occurrence, and toxicity is still insufficient (Anagnostopoulou et al. 2022).

This combined lack of knowledge and multiplicity of TPs formed limits the use of targeted analytical techniques, which rely on the identification of compounds using analytical standards (Moschet et al. 2013). The development of high-resolution mass spectrometry since the 2010s has allowed the emergence of powerful analytical strategies, such as so-called non-targeted and suspect analyses (Escher et al. 2020). Overcoming the need for standards, these strategies allow the qualitative search for a wider range of contaminants, by detecting and assigning chemical signals present in environmental samples.

In this context, this thesis work aims to identify transformation products of selected pesticides, through the implementation of innovative analytical strategies based on suspected and non-targeted analytical approaches, by liquid chromatography coupled to high-resolution mass spectrometry. A workflow was developed, using and confronting *in-silico* prediction tools with literature data, leading to the creation of improved databases, needed for the suspected analysis of pesticide transformation products (Rocco et al. 2021). This workflow was first applied to a fungicide, the tebuconazole, in order to determine its transformation products in the water and soil matrices, in a controlled 120-day laboratory experiment. This workflow has been applied to two other pesticides, a herbicide and an insecticide, as part of the [TAPIOCA \(Plan Écophyto II+, 2020-2023\)](#) project, and will be further carried out on surface water samples from a vineyard watershed ([Site Atelier Ardières Morcille](#)), with the aim of identifying previously uninvestigated compounds.