

SUJET DE THESE / PhD SUBJECT

TITRE / TITLE:

Empreinte volatiles de produits agroalimentaires : un outil pour tracer l'authenticité et suivre des procédés.
Volatile fingerprint of agri-food products : a tool for authenticity and process monitoring

RESUME : Dans le domaine agro-alimentaire, les composés volatils émis par les produits participent à leurs qualités organoleptiques, essentielles pour les acteurs de la filière et peuvent constituer une empreinte chimique identifiant un produit (authenticité) ou qualifiant un procédé ou une évolution du produit. En particulier, les contrôles qualité des produits alimentaires nécessitent des analyses rapides et à haut-débit réalisées sur un nombre élevé d'échantillons, sans modification de celui-ci et sans interférence avec le procédé de production. Plus généralement, les composés organiques volatils (COV) émis par des matériaux, des procédés ou des microorganismes peuvent constituer une empreinte caractéristique permettant de les classer ou de suivre leur évolution ou leur dérive dans le temps. L'analyse de composés organiques volatils pour ce type d'échantillons présente plusieurs difficultés : *i*) des matrices contenant des mélanges complexes, *ii*) des concentrations qui peuvent évoluer rapidement dans le temps, *iii*) une large gamme de concentrations y compris des niveaux très faibles.

Les méthodes conventionnelles d'analyse des Composés Organiques Volatils (COV) s'attachent à identifier et quantifier des marqueurs spécifiques, sans intégrer (ou traiter) dans leur analyse l'aspect multidimensionnel que constituent les informations caractérisant une matrice complexe.

La spectrométrie de masse à introduction directe connaît aujourd'hui un grand succès pour l'analyse des composés volatils d'une part grâce à la haute fréquence d'analyse et d'autre part grâce aux réactivités des différents ions précurseurs. Le SIFT-MS (Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometer) est actuellement le seul instrument de cette catégorie possédant une source d'ionisation capable de générer huit ions précurseurs positifs (H_3O^+ , NO^+ , O_2^+) et négatifs (OH^- , O_2^- , O^- , NO_2^- et NO_3^-), offrant ainsi une réactivité inédite pour l'analyse simultanée de composés volatils de nature chimique variée.

Nous proposons ici un projet de thèse co-financé par la région Nouvelle Aquitaine et l'Université de Pau et des Pays de l'Adour visant le développement d'une nouvelle approche globale de mesure d'empreintes volatiles par SIFT-MS et sa comparaison avec les méthodes chromatographiques plus conventionnelles (Projet EMVOL). Le candidat aura tout d'abord en charge le développement des méthodes analytiques classiques basées sur l'échantillonnage, la séparation, l'identification et la quantification de marqueurs spécifiques des produits, puis l'acquisition des empreintes volatiles par SIFT-MS de plusieurs gammes de produits agroalimentaires régionaux. L'extraction des données et leur traitement statistique sera réalisé en collaboration avec l'équipe du Laboratoire des Mathématiques Appliquées de l'UPPA afin d'établir des corrélations entre les méthodes analytiques et l'analyse sensorielle des produits, réalisée en collaboration avec l'institut Errecart de Saint Palais. L'objectif final sera d'établir les empreintes volatiles caractéristiques de l'authenticité des produits et d'identifier une dérive dans leur procédé d'élaboration ou de maturation.

ABSTRACT: In the food industry, the volatile compounds emitted by products contribute to their organoleptic qualities and represent a specific chemical fingerprint of the product (authenticity) or qualify a process and a product evolution/maturation. The quality control of agri-food products needs rapid and high throughput analysis without modification of the product or interference with the process. More generally, the compounds emitted by a material, a product, a process or a microorganism constitute a specific fingerprint to classify and to control its evolution or drift with time. The analysis of Volatile Organic Compounds (VOC) of these products addresses some challenges : *i*) complex matrices *ii*) fast variation of concentrations during the process, *iii*) wide range of concentrations.

The conventional analytical methods are based on sampling, separation, identification and quantification

of volatile specific markers but do not consider the whole information of a complex matrix.

Direct injection mass spectrometry (DIMS) has a great interest for the VOC measurement thanks to its high frequency and its reactivity related to several precursor ions. SIFT-MS (Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometer) is nowadays the only instrument with eight different precursor ions, either positive (H_3O^+ , NO^+ , O_2^+) or negative (OH^- , O_2^- , O^- , NO_2^- et NO_3^-), offering various ion-molecule reactions for the simultaneous measurement of several VOC in complex matrixes.

Here we propose a PhD project, funded by the "Région Nouvelle Aquitaine" and the UPPA, on the development of a new global approach on volatile fingerprint with SIFT-MS and on the comparison with conventional chromatographic methods. The candidate will develop the separation, the identification and the quantification of specific markers of local agri-food products and will record their fingerprint with SIFT-MS. The data treatment will be carried out in collaboration on one hand with the Applied Mathematics Laboratory of UPPA, in order to identify correlations between both methods, and on the other hand with sensory analysis with Errecart Institute (Saint Palais). The final aim of the work is the determination of specific volatile fingerprint for qualifying the authenticity of high quality products or for identifying process drifts.

Mots clés (Keywords): Volatile organic compounds, Mass Spectrometry, Agri-food products, Volatile Fingerprint, Analytical methodology

CONDITIONS D'EXERCICE / WORKING CONDITIONS

Laboratoire : UMR CNRS UPPA 5254 IPREM

Site web : <https://iprem.univ-pau.fr>

Directeur de thèse (PhD Director): Valérie DESAUZIERS

Co-Directeur de thèse (PhD co-Director): Mickael LE BECHEC

Lieu (Place) : UMR CNRS 5254 IPREM

Date début (start): 01/09/2019

Durée (duration): 3 ans (years)

Employeur (employer): Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA)

Salaire mensuel brut (monthly salary before taxes): 1768 €

SAVOIR-FAIRE DU LABORATOIRE / HOST LABORATORY PROFILE

L'encadrement de cette thèse se fera en collaboration entre l'UMR CNRS 5254 IPREM de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour et le pôle RIME de l'IMT Mines Alès. L'IPREM (Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux) est un laboratoire de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA) et du CNRS qui compte plus de 200 chercheurs, personnels et étudiants répartis dans 3 pôles de recherche. Parmi les sujets étudiés figurent depuis plusieurs années la qualité de l'air et les méthodes photochimiques comme la photocatalyse pour le traitement de composés organiques volatils (COV). Les compétences de l'équipe reposent sur la métrologie des COV, et dans l'étude de la réactivité en phase gazeuse et plus particulièrement les réactions d'oxydation et de photooxydation qui conduisent à la minéralisation des COV.

L'IMT Mines Alès interviendra dans ce projet via l'équipe RIME (Recherche sur les Interactions Matériaux/Environnement). L'équipe, basée à Pau, composée d'une dizaine de chercheurs (permanents et non permanents), est en cours d'association avec l'UMR IPREM. Elle comporte deux axes thématiques qui sont concernés par le projet :

- Propriétés Environnementales et Sanitaires des Matériaux :

L'objectif est d'étudier l'impact des matériaux sur l'environnement et la santé. Actuellement, la qualité des environnements intérieurs (bâtiments, habitacles automobiles) est le principal domaine d'application étudié. Les travaux portent sur le développement de méthodes d'échantillonnage et d'analyse exhaustives ou spécifiques de polluants organiques (COV et COSV) en traces dans l'air et à l'interface matériau/air, sur l'étude des échanges de polluants entre matériaux et air (émission, adsorption/désorption, diffusion) ainsi que sur l'influence de procédés ou processus associés aux

matériaux sur ces échanges. Principaux projets actuels : thèse CIFRE Renault, thèse ADEME/CSTB, ADEME SAFEMATER (en collaboration avec l'IPREM) RESPAL, ANSES EMIFLAMME, INTERREG FOODYPLAST.

- Propriétés PsychoSensibles des Matériaux :

L'objectif est d'étudier l'ensemble des processus de génération de la perception depuis le stimulus émis par le matériau (avec la caractérisation des propriétés physiques ou chimiques à l'origine de ce stimulus) jusqu'à l'étude des descripteurs et des données issues de l'analyse sensorielle. Les recherches concernent le développement de méthodes de caractérisation et des propriétés d'aspect et sur l'établissement de relations entre les données de base (propriétés physico-chimiques des matériaux) et les données de perception.

The supervision of the present PhD thesis will be led in collaboration between IPREM institute of UPPA and RIME team of IMT Mines Alès.

IPREM (*Institut des Sciences Analytiques et de Physico-chimie pour l'Environnement et les Matériaux*) is a laboratory of the University of Pau and the Adour country (UPPA) and CNRS with more than 200 researchers and students, divided in 3 research fields. Among the research activities of IPREM, air quality, VOC monitoring and air purification processes like photocatalysis and photochemistry are the main research topics of our team. Several projects are focused on the reactivity in gas phase and more precisely on the photooxydation and mineralization of VOC.

The RIME team (*Recherche sur les Interactions Matériaux/Environnement*) of IMT Mines Alès will be also involved in this PhD project. Located in Pau, RIME team (ten researchers permanent and non-permanent) focuses its research activities on two main topics: on one hand, the environmental and safety properties of materials by the development of sampling and analysis methods of VOC and SVOC emitted by household or vehicles furniture and on other hand the psycho-sensory properties of materials.

MISSION - ACTIVITES PRINCIPALES

I. Le contexte scientifique

Depuis plus de 50 ans, la plupart des méthodes sensibles et spécifiques dédiées à l'analyse de mélanges de composés organiques volatils (COV) dans l'air utilisent la chromatographie en phase gazeuse couplée, par exemple, à la spectrométrie de masse (GC-MS). Pour des analytes à très faibles concentrations (au ppb), une étape de pré-concentration sur un support adsorbant est souvent nécessaire, suivie d'une étape de désorption thermique. Selon l'adsorbant choisi, le prélèvement est plus ou moins sélectif et ne permet donc pas une analyse exhaustive des composés volatils présents dans l'échantillon. De plus, pour certains composés comme les aldéhydes volatils (formaldéhyde, acétaldéhyde, propionaldéhyde), l'analyse en chromatographie gazeuse est difficile et les méthodes d'analyse normalisées reposent sur leur dérivation avec un réactif spécifique (2,4-dinitrophényl hydrazine) suivie d'une analyse en chromatographie liquide (HPLC) [1].

Depuis quelques années, des méthodes originales sont proposées pour l'analyse de COV dans l'air avec les technologies par injection directe (DIMS : Direct injection mass spectrometry) qui présentent plusieurs avantages : haute résolution temporelle (< 1 Hz), pas de pré-concentration, haute sensibilité. La difficulté principale réside dans l'interfaçage direct d'échantillons à pression atmosphérique avec le vide du spectromètre de masse. Plusieurs technologies de spectrométrie de masse par ionisation chimique sont actuellement proposées pour des analyses continues en temps réel de matrices complexes : proton-transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) et Selected-Ion Flow Tube Mass Spectrometry (SIFT-MS). Contrairement au PTR-MS qui n'utilise que H_3O^+ comme ion précurseur (R^+), le SIFT-MS génère, grâce à un plasma à décharge microonde, plusieurs ions précurseurs R^+ qui sont ensuite sélectionnés par un premier quadripole. Récemment, outre l'ionisation positive (ions H_3O^+ , NO^+ , O_2^+), la technologie propose la génération d'ions négatifs (OH^- , O^- , O_2^- , NO_2^- , NO_3^-) afin d'analyser certaines molécules volatiles peu réactives en ionisation positive telles que le CO_2 , le fluorure de sulfuryle, HCN, CH_3Cl , PH_3 , $C_2F_4Br_2$, ... [2]. La complexité des données recueillies en mode Full Scan (empreinte globale) exige l'utilisation de la chimométrie et des outils d'analyses multivariées pour leur traitement [3,4]. En ionisation positive, l'intérêt de la technologie SIFT-MS a déjà été démontré notamment pour des analyses de traceurs dans

l'air ambiant (quantification rapide du formaldéhyde en particulier) [5–7], la détection de polluants toxiques dans des containers, [8] l'exhalaison de patients souffrant de pathologies diverses ou d'émission de cellules en culture [6]. Les domaines d'application de cette technologie sont également très nombreux dans le domaine agro-alimentaire [9]: production d'éthanol et d'acétoïne lors des processus de fermentation [10], marqueurs de décomposition dans des emballages de laitue [11], discrimination de l'origine de fromages suisses [12], analyse des émissions de café [5], qualité de l'huile d'argan [3], pour ne citer que quelques exemples.

II. Les objectifs

L'objectif de cette thèse est de développer une stratégie analytique originale et de l'appliquer à différents secteurs agroalimentaires emblématiques de la région Nouvelle-Aquitaine. En analysant les empreintes en ionisation positive et négative de collections d'échantillons pour leur pertinence dans les domaines d'applications choisis (fromages, produits laitiers, jambon, piments, miels...)

- En validant les données obtenues en mode SIM avec les analyses conventionnelles basées sur la chromatographie (GC-MS, ATD (thermodésorption automatique) -GC-MS ou SPME (MicroExtraction sur Phase Solide) -GC-MS . Cette partie reposera sur l'expertise de nos collègues de l'IMT Mines Alès, pôle RIME.

- En réalisant une analyse statistique grâce à une collaboration avec l'équipe probabilités-statistiques du Laboratoire de Mathématiques Appliquées (LMAP, UMR CNRS 5142) (correspondant, Mme Noelle BRU)

IV. Références bibliographiques (*Literature References*)

- [1] Environmental Protection Agency, Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air - Second Edition, (1999).
- [2] D. Hera, V. Langford, M. McEwan, T. McKellar, D. Milligan, Negative Reagent Ions for Real Time Detection Using SIFT-MS, *Environments*. 4 (2017) 16. doi:10.3390/environments4010016.
- [3] M. Kharbach, R. Kamal, M.A. Mansouri, I. Marmouzi, J. Viaene, Y. Cherrah, K. Alaoui, J. Vercammen, A. Bouklouze, Y. Vander Heyden, Selected-ion flow-tube mass-spectrometry (SIFT-MS) fingerprinting versus chemical profiling for geographic traceability of Moroccan Argan oils, *Food Chem.* 263 (2018) 8–17. doi:10.1016/j.foodchem.2018.04.059.
- [4] A. Bajoub, S. Medina-Rodríguez, E.A. Ajal, L. Cuadros-Rodríguez, R.P. Monasterio, J. Vercammen, A. Fernández-Gutiérrez, A. Carrasco-Pancorbo, A metabolic fingerprinting approach based on selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) and chemometrics: A reliable tool for Mediterranean origin-labeled olive oils authentication, *Food Res. Int.* 106 (2018) 233–242. doi:10.1016/j.foodres.2017.12.027.
- [5] D. Smith, P. Španěl, Selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS) for on-line trace gas analysis, *Mass Spectrom. Rev.* 24 (2005) 661–700. doi:10.1002/mas.20033.
- [6] D. Smith, P. Španěl, SIFT-MS and FA-MS methods for ambient gas phase analysis: developments and applications in the UK, *The Analyst*. 140 (2015) 2573–2591. doi:10.1039/C4AN02049A.
- [7] P. Harb, L. Sivachandiran, V. Gaudion, F. Thevenet, N. Locoge, The 40 m³ Innovative experimental Room for INdoor Air studies (IRINA): Development and validations, *Chem. Eng. J.* 306 (2016) 568–578. doi:10.1016/j.cej.2016.07.102.
- [8] <https://www.syft.com/industries/container-safety/>, (n.d.).
- [9] P. Španěl, D. Smith, Selected ion flow tube – mass spectrometry: detection and real-time monitoring of flavours released by food products, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 13 (1999) 585–596. doi:10.1002/(SICI)1097-0231(19990415)13:7<585::AID-RCM527>3.0.CO;2-K.
- [10] S. Van Kerrebroeck, J. Vercammen, R. Wuyts, L. De Vuyst, Selected Ion Flow Tube–Mass Spectrometry for Online Monitoring of Submerged Fermentations: A Case Study of Sourdough Fermentation, *J. Agric. Food Chem.* 63 (2015) 829–835. doi:10.1021/jf505111m.
- [11] A.-G. Ioannidis, F.-M. Kerckhof, Y. Riahi Drif, M. Vanderroost, N. Boon, P. Ragaert, B. De Meulenaer, F. Devlieghere, Characterization of spoilage markers in modified atmosphere packaged iceberg lettuce, *Int. J. Food Microbiol.* 279 (2018) 1–13. doi:10.1016/j.ijfoodmicro.2018.04.034.
- [12] K. Taylor, C. Wick, H. Castada, K. Kent, W.J. Harper, Discrimination of Swiss Cheese from 5 Different Factories by High Impact Volatile Organic Compound Profiles Determined by Odor Activity Value

Using Selected Ion Flow Tube Mass Spectrometry and Odor Threshold, J. Food Sci. 78 (2013) C1509–C1515. doi:10.1111/1750-3841.12249.

COMPETENCES REQUISES / REQUIRED COMPETENCES

- *Savoir faire* : Chimie analytique (chromatographie en phase gazeuse, spectrométrie de masse, analyse de données), rédaction de rapport et d'articles
- *Savoir être* : autonomie, capacité à travailler en équipe, communication
- Analytical chemistry (gas chromatography, mass spectrometry, data analysis), report and papers redaction
- Autonomy, adaptation to teamwork, communication

CRITÈRES D'ÉVALUATION DE LA CANDIDATURE / CRITERIA USED TO SELECT CANDIDATE

Processus de sélection (Selection process steps):

- Constitution d'un Jury de sélection. (Establishment of the selection committee.)
- Sélection des candidats sur dossier de candidature. (evaluation of the applicants cv's)
- Audition des candidats et classement. (Interview with the selected candidates and ranking.)

Critères d'évaluation de la candidature (Criteria used in selection of the candidate):

- La motivation, la maturité scientifique et la curiosité du candidat. (The candidate's motivation, scientific maturity and curiosity.)
- Ses connaissances en chimie organique, chimie-physique et chimie analytique. (candidate's knowledge in organic, physical and analytical chemistry.)
- Ses notes et son classement en M1 et en M2. (candidate's marks and rankings in M1 and M2.)
- Maîtrise de l'anglais. (English proficiency)

CONSTITUTION DU DOSSIER DE CANDIDATURE / REQUIRED DOSSIER,

Envoyer par email un dossier de candidature comprenant (send an e-mail with your candidature containing):

- CV (CV)
- lettre de motivation (cover letter detailing candidate's motivations)
- relevé de notes et classements en Master (candidate's MSc marks and ranking)
- lettres de recommandation (any letters of recommendation)
- coordonnées de personnes du milieu professionnel (minimum two) à contacter (contact details for 2 referees)

CONTACTS

e-mail : mickael.lebehec@univ-pau.fr; valerie.desauziers@mines-ales.fr

Le doctorant pourra parallèlement s'inscrire en doctorat en allant sur le site de l'école doctorale : <http://ed-sea.univ-pau.fr/fr/faire-sa-these/inscription.html>