

Ecole doctorale Environnements-Santé
Dossier de projet de thèse « Contrat doctoral Etablissements »
ANNEE 2024

TITRE DU PROJET : Développement de sondes moléculaires et de matériaux « intelligents » pour la détection de la qualité des denrées alimentaires

1) Renseignements administratifs sur la direction de thèse (1 page maximum) :

Directeur de thèse HDR :
Nom : KARBOWIAK
Prénom : Thomas

Co-directeur de thèse :
Nom : SOK
Prénom : Nicolas

2) Descriptif du projet de thèse (devra inclure les rubriques suivantes) :

Unité de recherche : UMR Procédés Alimentaires et Microbiologiques, UMR PAM 1517, Équipe PCAV (Physico-Chimie de l'Aliment et du Vin)

Localisation : Institut Agro Dijon, 1 Esplanade Erasme, 21000 Dijon

Nom du directeur de thèse : Thomas KARBOWIAK

Nom du co-directeur : Nicolas SOK

Adresse courriel du contact scientifique : thomas.karbowiak@institut-agro.fr,
nicolas.sok@institut-agro.fr

Description du projet (2 pages maximum)

En 2024, selon l'Organisation des Nations Unies environ 700 millions de personnes sont encore confrontés à la faim dans le monde. Paradoxalement, le gaspillage alimentaire mondial ne cesse de croître et représenterait 13 % des aliments produits entre la récolte et la vente au détail. 17 % de cette production alimentaire mondiale serait gaspillée par les ménages, dans les services de restauration et dans les invendus des super et hypermarchés.[1] En France, le gaspillage alimentaire représenterait environ 10 millions de tonnes de produits par an, soit une valeur commerciale estimée à environ 16 milliards d'euros. Pour un foyer français, **cela représente environ 30 kg/personne/an** de pertes et gaspillages **dont 7 kg de déchets alimentaires non consommés encore emballés**.[2] Dans la majeure partie des cas, les aliments non consommés et encore emballés concerneraient des craintes associées à la fraîcheur des produits alimentaires (DLUO et DLC). Face à ce constat alarmant et dans la lignée de la loi AGECE relative à la lutte contre le gaspillage alimentaire (2020),[3] notre projet vise à contribuer de manière significative à la réduction de ce gaspillage en développant notamment des outils analytiques « visuels » et/ou matériaux

sûrs et capables d'informer « en temps réel » les consommateurs et/ou distributeurs de la qualité et de la « fraîcheur » des denrées alimentaires.

Au cours de ce projet, nous nous intéresserons plus particulièrement au développement et au « design » de sondes moléculaires embarquant des groupements fluorescents (fluorescéines, quinine, coumarines...) adaptées aux matrices alimentaires à fortes valeurs ajoutées et/ou ayant un impact environnemental conséquent comme les produits carnés, poissons, ou huiles polyinsaturées, qui sont aussi les aliments les plus gaspillés. Ces outils analytiques seront conçus pour piéger sélectivement les molécules cibles (marqueurs d'oxydation, contaminants et/ou polluants) responsables des « off-flavors » et transmettront une information en temps réel de la présence de ces derniers dans l'aliment. Parmi les molécules cibles nous nous focaliserons plus particulièrement sur les composés de type aldéhydes et/ou cétones qui se développent inexorablement au cours du temps lors de la conservation d'un aliment.

Ce projet multidisciplinaire s'inscrit de manière transversale dans les Grandes Thématiques de l'UMR PAM (**GTh3** : Processus d'altération des ingrédients, des aliments, du vin **et GTh4** : Maîtrise des contaminants et traçabilité). Il se positionne à la croisée des différentes disciplines telles que la chimie de synthèse organique, analytique et inorganique (pour les modifications de sondes fluorescentes multifonctionnelles et matériaux hybrides) et de la physicochimie (pour la caractérisation des matériaux actifs ou intelligents), propres à l'équipe PCAV de l'UMR PAM.

Le projet de thèse sera centré dans un premier temps sur l'analyse chimique de molécules modèles dérivées de la fluorescéine portant une fonction amine primaire (-NH₂) capable d'interagir avec des molécules cibles telles que les aldéhydes et cétones dans des conditions dites de « laboratoire ». **Pour mener à bien ces premières expérimentations**, nous nous baserons en partie sur nos travaux publiés dans la littérature.[4-9] Nous nous inspirerons également des travaux de l'équipe de recherche d'Aksornneam *et al.* publiés en 2016. Ces derniers ont notamment démontré l'efficacité d'une molécule **dérivée de la fluorescéine** pour la détection de formaldéhyde dans des végétaux et des produits de la mer avec des seuils de détection relativement bas (µg/L).[10] Ces résultats expérimentaux prometteurs constitueront une base scientifique pour le projet de recherche proposé ainsi que pour nos perspectives de recherche. L'étudiant-e recruté-e aura donc pour objectif premier de reproduire et vérifier ces travaux publiés et de transposer ce travail d'analyse dans des milieux simulants de l'aliment et du vin (éthanol/eau, huile(s), solutions à différents pH...) en présence et en l'absence d'aldéhydes et de cétones. Elle/il devra également vérifier les limites de sensibilité (LOD) et de quantification (LOQ) du fluorophore. Différentes molécules fluorescentes d'origine naturelles comme les coumarines, anthracènes et/ou quinine seront également testées et analysées sur la base de nos résultats obtenus en conditions modèles afin de trouver la molécule la plus pertinente et la plus sensible à nos systèmes d'études.

En fonction des résultats obtenus, ces molécules seront ensuite modifiées chimiquement si nécessaire (fonctionnalisation) et incorporées dans matériaux hybrides « neutres » (organique – inorganique) de type sol-gel porteurs ou non de cavités. L'objectif majeur de cette étape sera de limiter la diffusion du fluorophore vers la matrice alimentaire d'étude. **De ce fait, deux stratégies seront envisagées** 1) synthèse sol-gel autour des sondes fluorescentes et 2) fonctionnalisation du fluorophore et synthèse sol-gel à partir du monomère modifié permettant un ancrage covalent et permanent du fluorophore aux matériaux. Ces matériaux hybrides ainsi obtenus seront ensuite caractérisés à l'échelle moléculaire et macroscopique (microscopie, granulométrie, sorption...) par des outils

spectroscopique (RMN, HR-Mass, IR...). Leurs comportements vis-à-vis des aldéhydes et cétones seront analysés dans des systèmes simples (mélanges azéotropiques, pH variables, hydrophiles, hydrophobes...) et complexifiés voir dans des matrices réelles en fonction des avancées du projet. Une attention particulière sera également apportée à l'utilisation de process verts (solvants, catalyseur, choix des réticulants...) pour l'élaboration des molécules fonctionnelles ainsi que sur la recyclabilité des matériaux obtenus.

Ces différents matériaux et/ou systèmes moléculaires hybrides seront ensuite incorporés à des supports alimentaires de type emballages et à des capteurs afin de vérifier leurs fonctionnements et leurs efficacités en conditions dites « réelles ». Les différents résultats expérimentaux obtenus seront valorisés par la rédaction de publications scientifiques et alimenteront de futures demandes de financements régionaux ou nationaux de type ANR.

Bibliographie :

1. <https://www.un.org/fr/observances/end-food-waste-day>.
2. <https://www.ecologie.gouv.fr/gaspillage-alimentaire>.
3. <https://www.legifrance.gouv.fr/loda/id/JORFTEXT000032036289>.
4. An Off-On-Off Fluorescent Sensor for pH Windows Based on the 13aneN4-Zn²⁺ System V. Amendola, G. Bergamaschi, G. Dacarro, F. Denat, F. Boschetti, M. Nikolantonaki, R. Gougeon, G. d'Alessio, A.-S. Viaux, L. Bertheau, S. Guyot, **N. Sok**, Piersandro Pallavicini. European Journal of Inorganic Chemistry, 2016, 2016 (32), 5106-5113.
5. Design of new sensitive α , β -unsaturated carbonyl 1, 8-naphtalimide fluorescent probes for thiol bioimaging. **N. Sok**, M. Nikolantonaki, S. Guyot, T.D. Nguyen, A.-S. Viaux, F. Bagala, Y. Rousselin, F. Husson, R. Gougeon, R. Saurel. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 242, 865-871
6. Functionalization of chitosan with lignin to produce active materials by waste valorization. K. Crouvisier-Urien, F.R. da Silva Farias, S. Arunatat, D. Griffin, M. Gerometta, J. R. Rocca-Smith, G. Weber, **N. Sok**, T. Karbowiak. Green Chemistry, 2019, 21 (17), 4633-4641.
7. Molecularly imprinted sol-gel polymers for the analysis of iprodione fungicide in wine: Synthesis in green solvent. M. Bitar, C. Lafarge, **N. Sok**, P. Cayot, E. Bou-Maroun. Food chemistry, 2019, 293, 226-232.
8. A New pH-Dependent Macrocyclic Rhodamine B-Based Fluorescent Probe for Copper Detection in White Wine. N. Doumani, E. Bou-Maroun, J. Maalouly, M. Tueni, A. Dubois, C. Bernhard, F. Denat, P. Cayot and **N. Sok**. Sensors, 2019, 19 (20), 4514-4518.
9. Applications of Molecularly Imprinted Polymers and perspectives for their use as food quality trackers. L. Carballido, **T. Karbowiak**, P. Cayot, M. Gerometta, **N. Sok**, E. Bou-Maroun. Chem. Journal, 2022, 8, 2330-2341.
10. 5-Aminofluorescein doped polyvinyl alcohol film for the detection of formaldehyde in vegetables and seafood. L. Aksornneam, P. Kanatharana, P. Thavarungkul, C. Thammakhet. Analytical Methods, 2016, 8 (6), p. 1249-1256.

Financement du projet – partie Recherche (montants acquis, type de contrat)

- Contrat avec partenaire privé via la SATT-SAYENS / PAV : 10 000 €
- Contrat Institut Agro / projet Carnot Qualiment : 10 000 €

Connaissances et compétences requises

Chimie analytique : connaissance des méthodes générales de chimie analytique et plus particulièrement des méthodes électrochimiques.

Chimie organique : connaissance de mécanismes de réactions. Compétences techniques de base sur le travail en laboratoire en synthèse organique.

Statistique : connaissance de base des tests statistiques les plus courants pour traiter les données.

Anglais : être capable de lire et comprendre un article scientifique. Capacité rédactionnelle.

Résumé en français :

Les méthodes analytiques courantes utilisées pour la détection des marqueurs de la dégradation des aliments manquent dans la plupart des cas de sensibilité et sont relativement longues, énergivores et coûteuses (HPLC-MS, CPG-MS, RMN...). De plus, ces méthodes ne permettent pas une analyse en temps réel. Afin de palier ces différents inconvénients, nous proposons dans le cadre du projet MASA² (MATériaux hybrides et Sondes moléculaires développés pour l'Analyse des denrées Alimentaires) de développer des outils analytiques performants et adaptés à l'analyse de la fraîcheur d'un aliment en temps réel au cours de sa préservation. Ces outils moléculaires et/ou matériaux seront ainsi capables d'interagir spécifiquement avec des marqueurs de dégradation de l'aliment et de les capter dans un milieu complexe. Ces systèmes incorporés ou non à des matériaux seront testés dans des systèmes dits « modèles » et ensuite transposés dans des milieux complexes et réels afin de vérifier leur efficacité. L'ambition affichée sera donc de participer activement à la réduction du gaspillage alimentaire en proposant des systèmes robustes et « simples » en adéquation avec les directives gouvernementales pour la réduction du gaspillage alimentaire.

Résumé en anglais :

Current analytical methods used for the detection of food degradation markers lack sensitivity in most cases and are relatively time-consuming, energy-consuming and expensive (HPLC-MS, GC-MS, NMR, etc.). In addition, these methods do not allow real-time analysis. In order to overcome these various disadvantages, as part of the MASA² project (Hybrid Materials and Molecular Probes developed for the Analysis of Foodstuffs), we propose to develop efficient analytical tools adapted to the analysis of the freshness of a food in real time during its preservation. These molecular tools and/or materials will thus be able to interact specifically with food degradation markers and capture them in a complex environment. These systems, whether or not incorporated into materials, will be tested in so-called "model" systems and then transposed into complex and real environments in order to verify their effectiveness. The stated ambition will therefore be to actively participate in the reduction of food waste by offering robust and "simple" systems in line with government directives for the reduction of food waste.

Préciser le domaine de compétence dans la liste ci-dessous (2 choix possibles maximum – ne pas modifier les intitulés : ils sont imposés par certains sites web) :

Chimie, Chimie des aliments

Food sciences

Mots clés : détection ; sondes moléculaires, polymères fonctionnels ; aldéhydes et cétones ; aliments.