

Proposition de stage (M2 ou fin de cycle ingénieur·e)

Approches métabolomiques pour l'étude des colorants naturels

Contexte :

La caractérisation de la matière organique dans les matériaux du patrimoine reste un défi analytique majeur, notamment en raison de la complexité moléculaire des mélanges étudiés et de leur dégradation dans le temps. Il est ainsi essentiel d'avoir une connaissance préalable approfondie de la composition des matériaux bruts susceptibles d'être rencontrés avant de pouvoir les identifier avec certitude dans les objets historiques.

Dans le cas des produits naturels, le développement d'analyses métabolomiques non ciblées, visant à analyser a priori l'ensemble des métabolites d'un échantillon, est particulièrement adapté à la recherche de biomarqueurs, notamment taxonomiques¹. Dans le contexte des matériaux du patrimoine, ces marqueurs moléculaires peuvent notamment permettre de préciser l'origine géographique du matériau et d'ainsi tracer une provenance. Cette approche pourra être également étendue à la recherche de biomarqueurs de la dégradation, indissociables des problématiques présentes au cœur de l'analyse des objets anciens.

Si ces approches métabolomiques sont largement déployées en phytochimie pour des applications thérapeutiques, pharmaceutiques, cosmétiques, alimentaires, etc.²⁻⁵, elles ne sont que peu, voire pas, exploitées dans nos applications patrimoniales. Or, elles pourraient grandement bénéficier au domaine particulièrement pour l'analyse des colorants, des liants (colles végétales, huiles, gommes, etc.), des résines (gommes, colophane, latex, ambre, etc.) ...

Description du stage :

Le but de ce stage sera de développer les approches métabolomiques non ciblées par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (HPLC-MS/MS) dans le cadre des matériaux du patrimoine, en prenant comme cas d'étude les colorants, et en particulier la garance.

En effet, sous l'appellation commune « garance » sont rencontrées plusieurs espèces du genre *Rubia* : *Rubia tinctorum* (dite garance des teinturiers), *Rubia peregrina* (dite garance voyageuse), *Rubia cordifolia* (dite garance indienne) pour les plus répandues. Si les molécules principales de ces espèces, l'alizarine et la purpurine, sont bien connues et communes aux différentes espèces, la description de la diversité chimique de ce genre est loin d'être exhaustive et de ce fait, la recherche de marqueurs taxonomiques permettant de discriminer les différentes espèces n'est qu'à son début^{6,7}.

Pour explorer cette problématique, dans le cadre de ce stage, il s'agira de :

- Mettre au point les extractions des colorants à partir du matériel végétal de différentes espèces colorantes de *Rubia*
- Développer les méthodes HPLC-MS/MS adaptées aux extraits obtenus
- Mettre en place le workflow d'annotation et de visualisation des jeux de données de spectrométrie de masse en utilisant les outils Opensource de traitements statistique (analyses multivariées type ACP, PLS-DA...) et bio-informatique (réseaux moléculaires)

Selon l'avancée, on pourra envisager intégrer au set d'échantillons des extraits photodégradés afin de mettre en évidence des marqueurs chimiques de la dégradation.

- (1) Choi, S. Y.; Jeong, B.; Mok, E.; Kwon, Y.; Yang, H. Simple Identification of Discriminative Markers for Four Citrus Species Using a Combination of Molecular Networking and Multivariate Analysis. *Journal of Food Composition and Analysis* **2023**, *119*, 105264. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2023.105264>.
- (2) Pandohee, J.; Kyereh, E.; Kulshrestha, S.; Xu, B.; Mahomoodally, M. F. Review of the Recent Developments in Metabolomics-Based Phytochemical Research. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* **2023**, *63* (19), 3734–3749. <https://doi.org/10.1080/10408398.2021.1993127>.
- (3) Chen, C.; Lee, D.; Yu, J.; Lin, Y.; Lin, T. Recent Advances in LC-MS-based Metabolomics for Clinical Biomarker Discovery. *Mass Spectrometry Reviews* **2023**, *42* (6), 2349–2378. <https://doi.org/10.1002/mas.21785>.
- (4) Ferrier, M.; Gémin, M.-P.; Malinowska, M. A.; Abdallah, C.; Magot, F.; Birer-Williams, C.; Giglioli-Guivarc'h, N.; Hano, C.; Lanoue, A. Metabolomics Applications in Natural Cosmetics: Addressing the New Challenges of Bio-Sourced Ingredients. *Phytochem Rev* **2024**. <https://doi.org/10.1007/s11101-024-10048-8>.
- (5) Mialon, N.; Roig, B.; Capodanno, E.; Cadiere, A. Untargeted Metabolomic Approaches in Food Authenticity: A Review That Showcases Biomarkers. *Food Chemistry* **2023**, *398*, 133856. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133856>.
- (6) Wouters, J. High Performance Liquid Chromatography of Anthraquinones: Analysis of Plant and Insect Extracts and Dyed Textiles. *Studies in Conservation* **1985**, *30* (3), 119–128. <https://doi.org/10.2307/1505927>.
- (7) Mouri, C.; Laursen, R. Identification of Anthraquinone Markers for Distinguishing Rubia Species in Madder-Dyed Textiles by HPLC. *Microchim Acta* **2012**, *179* (1–2), 105–113. <https://doi.org/10.1007/s00604-012-0868-4>.

Profil recherché :

Formation en chimie/biochimie analytique, avec de solides bases en spectrométrie de masse. Des connaissances en chimométrie, métabolomique, et/ou phytochimie seraient un plus. La compréhension de l'anglais écrit est attendue, ainsi que des capacités de synthèses et de rédaction. L'étudiant-e devra faire preuve d'une grande autonomie, de motivation, et éventuellement de curiosité pour les colorants.

Niveau de qualification requis : M2 ou dernière année d'école d'ingénieur-e

⚠ Ce stage étant financé par le DIM PAMIR de la région IDF, l'étudiant-e doit obligatoirement être actuellement scolarisé-e dans un établissement francilien.

Dates et durée : Début de stage au plus tôt le 1er février 2026 et au plus tard le 1er avril 2026, pour une durée de 5 à 6 mois.

Laboratoire d'accueil :

Le LAMS est une unité mixte de recherche (UMR 8220, Sorbonne Université et CNRS) qui s'intéresse au rôle des matières et des techniques dans l'élaboration d'objets patrimoniaux. Pour répondre à ces problématiques, le laboratoire possède une plateforme d'analyses physico-chimiques comportant une dizaine d'instruments (XRF, FTIR, DRX, imagerie hyperspectrale, relaxométrie, etc.) dont la plupart permettent des analyses non-invasives et *in situ*. De la chromatographie en phase liquide et un spectromètre de masse TOF-SIMS viennent compléter le parc analytique. Le laboratoire bénéficie de l'environnement des plateformes analytiques spécialisées de Sorbonne-Université telles que la plateforme de spectrométrie de masse MS³U. L'équipe détient également une expertise dans la compréhension des phénomènes d'altération des matériaux grâce à un ensemble d'enceintes de vieillissement artificiel simulant différents environnements.

Adresse : LAMS – Sorbonne Université, 4 place Jussieu, 75005 Paris

Pour candidater, merci de transmettre CV et lettre de motivation à lucie.arberet@sorbonne-universite.fr