

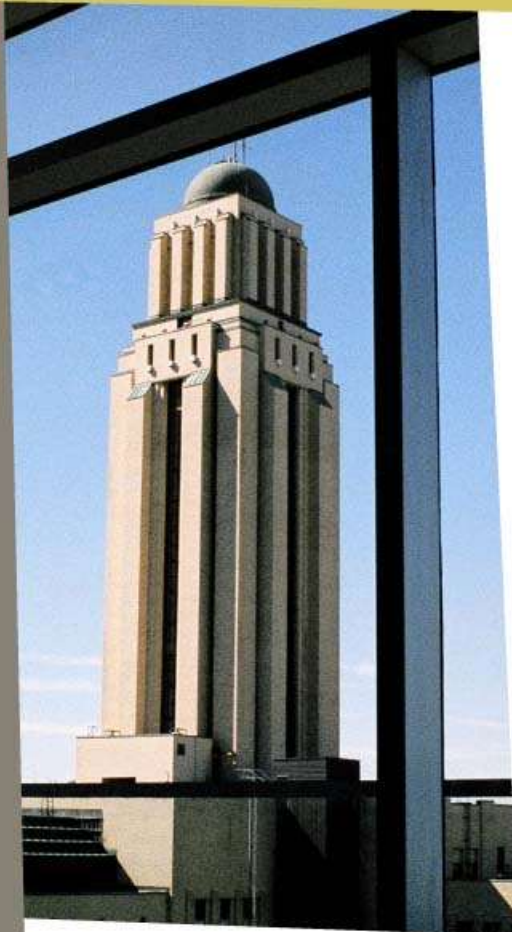
# Devenir environnemental des contaminants émergents

Sébastien Sauvé\*, Morgan Sollic  
et Gabriel Munoz

\*Professeur en chimie environnementale  
à l'Université de Montréal

Agissant comme Vice-Doyen à la  
Recherche et à la Création de la Faculté  
des arts et des sciences

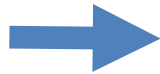
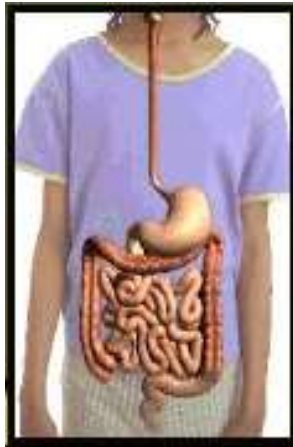
[sebastien.sauve@umontreal.ca](mailto:sebastien.sauve@umontreal.ca)



# Pharmaceuticals and personal care products



# Medications et al.



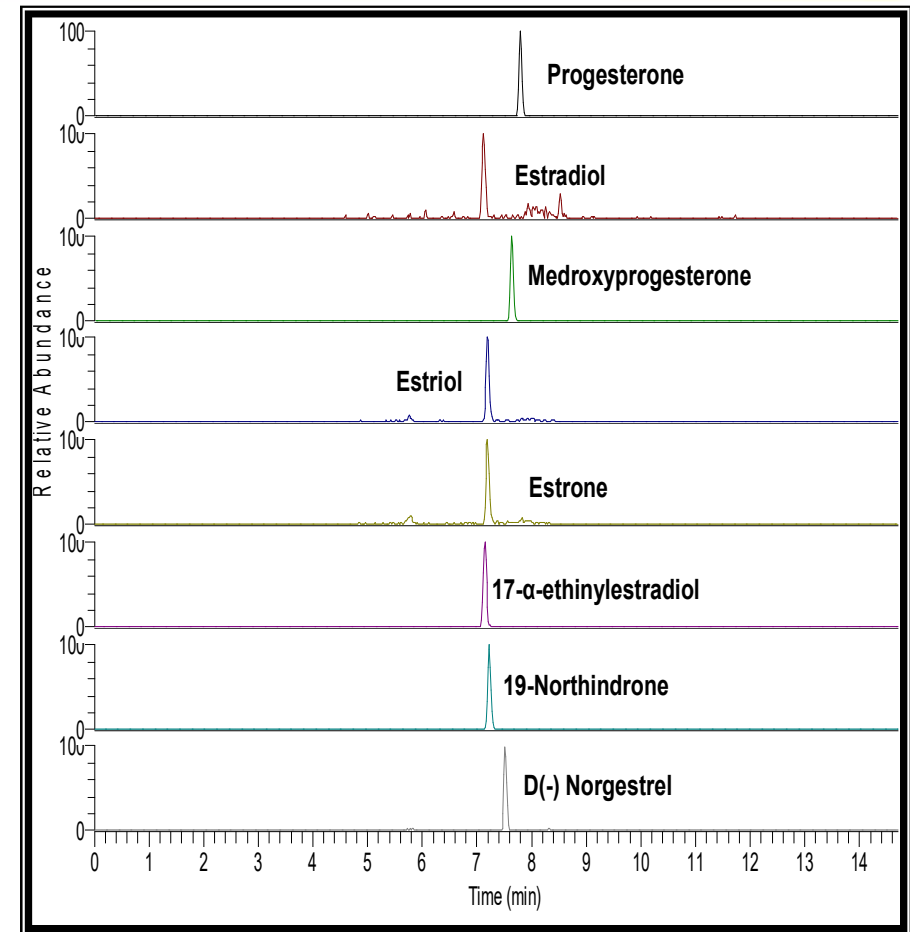
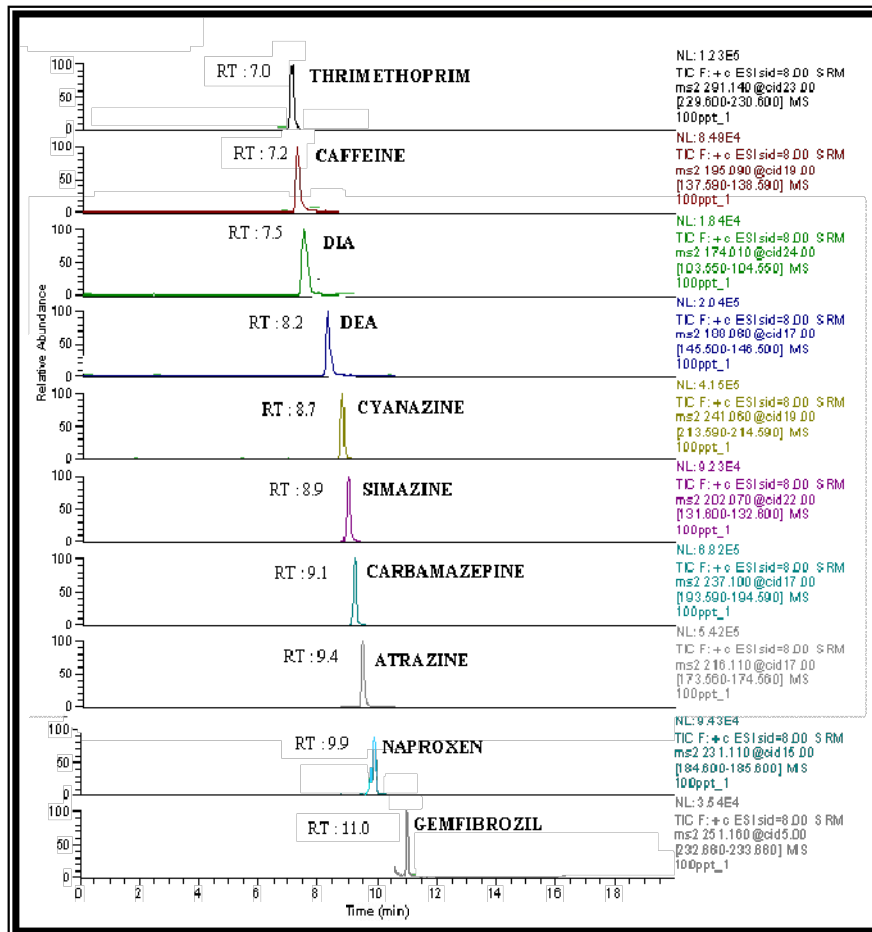
**Parent compounds  
Solubles metabolites**

**Incomplete  
Treatment**

**Introduction into the  
environment**

# Pharmas/herbicides

# Feminizing Hormones



**SPE-LC-MS/MS (ESI/APPI) milli-Q water spiked @ 100 ng/l**

©Sauvé 2016 Tous droits réservés

# Limits of detection

## Medications and pesticides (on line)

0.5 - 20 ng/L (Morissette et al. 2015)

## Perfluorinated compounds

0.03 – 10 ng/L (Munoz et al. 2015)

## Hormones (on line)

0,05-1 ng/L (Goeury in prep)

## Cyanotoxins

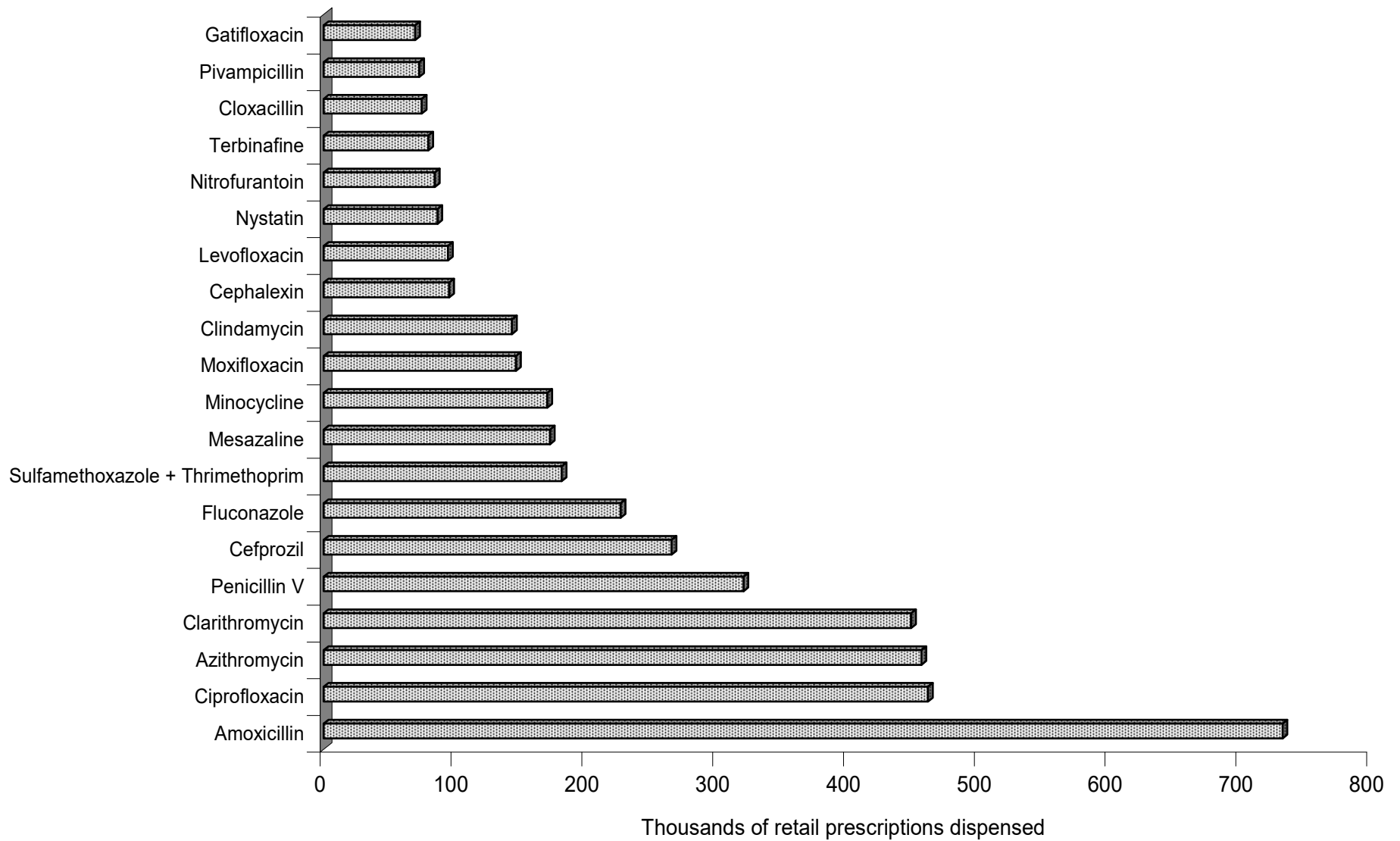
1-10 ng/L (Roy-Lachapelle 2015 +)

## Neonicotinoids (on line)

0.1-1 ng/L (Montiel in prep)

An aerial photograph of the Montreal Olympic Stadium, showing its distinctive white, curved roof structure. The stadium is surrounded by a dense residential neighborhood with many houses and trees. In the background, a large body of water is visible with a ship on the left and industrial buildings on the right. The text "2.15 ng/L" is overlaid in a large, light green font in the center of the image.

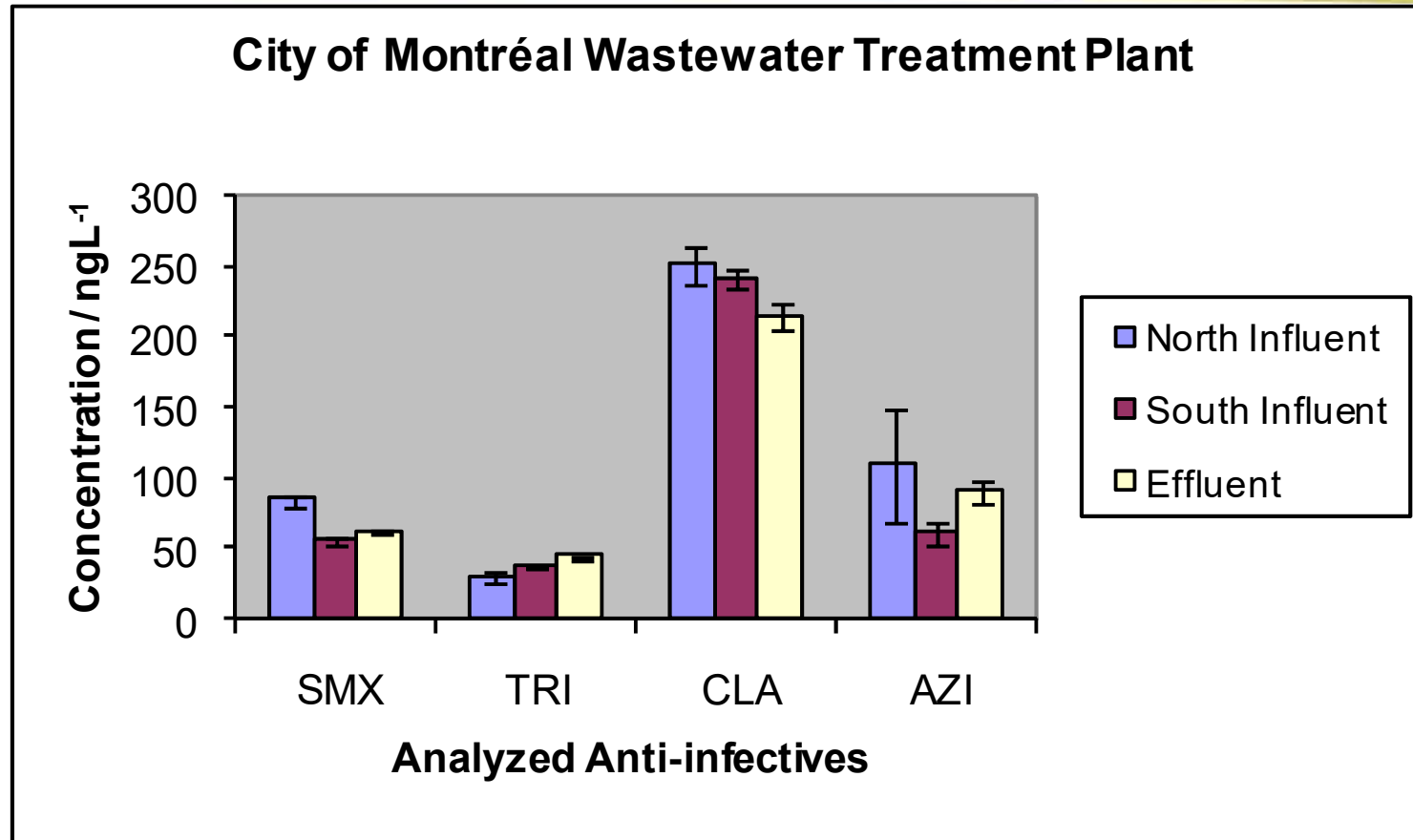
2.15 ng/L



### Most prescribed antibiotics in Québec in 2004

(compilation by IMS Health Canada– 8 millions people in Québec).

# Montreal April 2006



➤ Segura PA, Garcia Ac A, Lajeunesse A, Ghosh D, Gagnon C, Sauvé S\*. 2007. Determination of six anti-infectives in wastewater using tandem solid phase extraction and LC/MS/MS. *Journal of Environmental Monitoring* 9:307-313.



# Efficiency of the Montreal Wastewater treatment plant - May 2006

(one of the world's largest WWTP  $\sim 2\,500\,000\text{ m}^3/\text{day}$ )

## 1 ton of antibiotics released per year

Compound	Removal efficiency (%)	Mass flows in the St-Lawrence River ( $\text{g day}^{-1}$ )
Sulfamethoxazole	$12 \pm 1$	$340 \pm 30$
Trimethoprim	<i>N.S.</i>	$310 \pm 20$
Ciprofloxacin	$29 \pm 2$	$320 \pm 10$
Levofloxacin	$31 \pm 2$	$118 \pm 2$
Clarithromycin	<i>N.S.</i>	$790 \pm 60$
Azithromycin	<i>N.S.</i>	$320 \pm 20$

*N.S. – non significant*

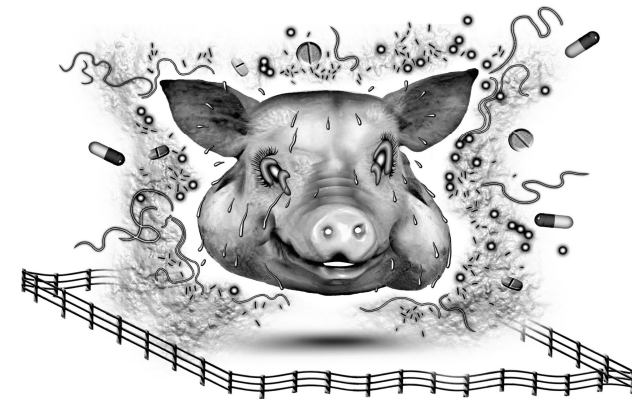
➤ Segura PA, Garcia Ac A, Lajeunesse A, Ghosh D, Gagnon C, Sauvé S\*. 2007. Determination of six anti-infectives in wastewater using tandem solid phase extraction and LC/MS/MS. *Journal of Environmental Monitoring* 9:307-313.

# Antibiotiques vétérinaires

- Environ 50% des antibiotiques vendus dans le monde sont destinés aux animaux en 2015 selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS).
- **Inégalités:**
  - 70% des antibiotiques vendus aux États-Unis destinés aux animaux.
  - Seulement 30% pour les pays Européens.
- Le porc est l'animal dont l'élevage requiert le plus d'antibiotiques.
- Suspectés d'engendrer des **problèmes sanitaires**: Ces molécules sont suspectées de contribuer à la **résistance bactérienne**.
- Molécules **biologiquement actives** qui, une fois dans l'environnement peuvent avoir un **effet toxique** sur la faune et la flore proche des zones agricoles.

**The New York Times**

*Antibiotics in Animals Tied to Risk of Human Infection*



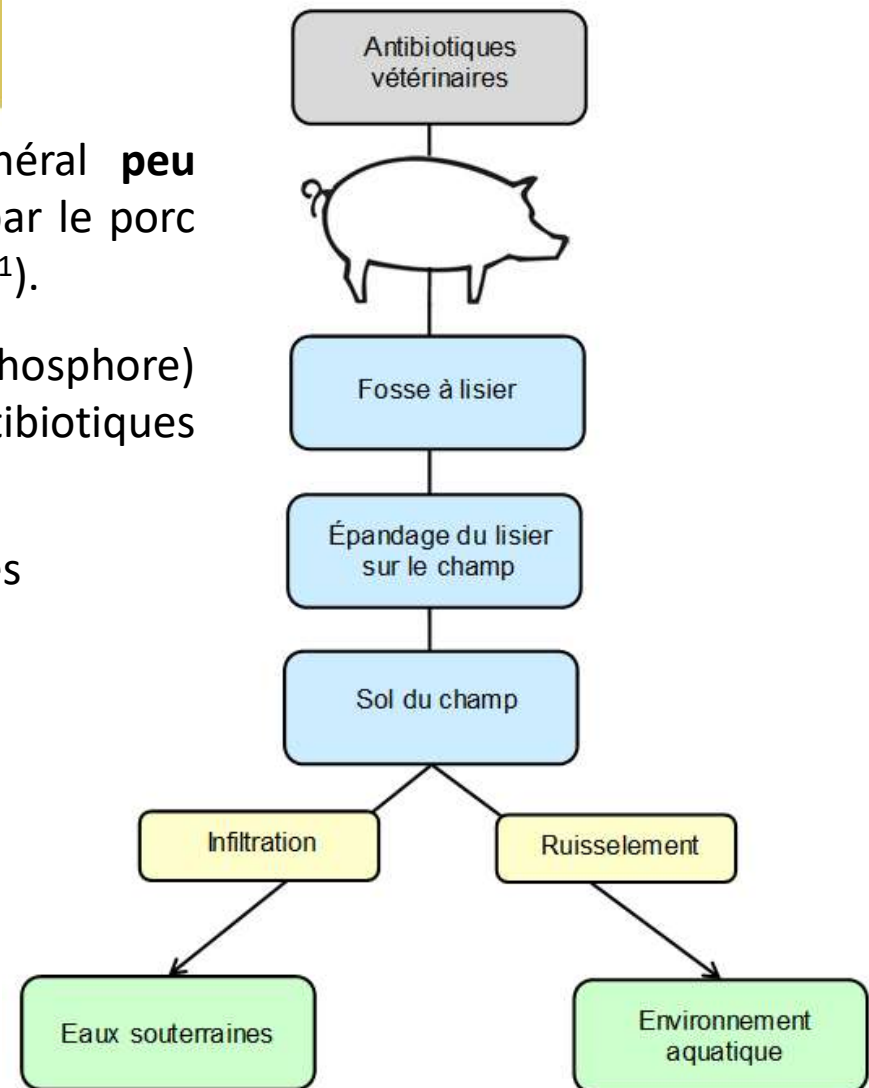
*Le nouvel*  
**Observateur**

**Viens dîner, j'ai cuisiné du porc aux antibiotiques**



# Les antibiotiques dans l'environnement

- Les antibiotiques vétérinaires sont en général **peu absorbés et métabolisés** (30 à 90% intacts) par le porc et on les retrouve dans le lisier (jusqu'au  $\text{mg L}^{-1}$ ).
- L'épandage du lisier pour fertiliser (azote et phosphore) est **une voie d'entrée importante** des antibiotiques dans l'environnement.
- La présence de plusieurs classes d'antibiotiques vétérinaires a été rapportée dans plusieurs compartiments de l'environnement:
  - **sols** :  $< \mu\text{g kg}^{-1}$
  - **eaux de surface et souterraines** :  $< \mu\text{g L}^{-1}$



**Figure 1-3.** Dissémination des antibiotiques vétérinaires dans l'environnement.

# Dépistage non ciblé

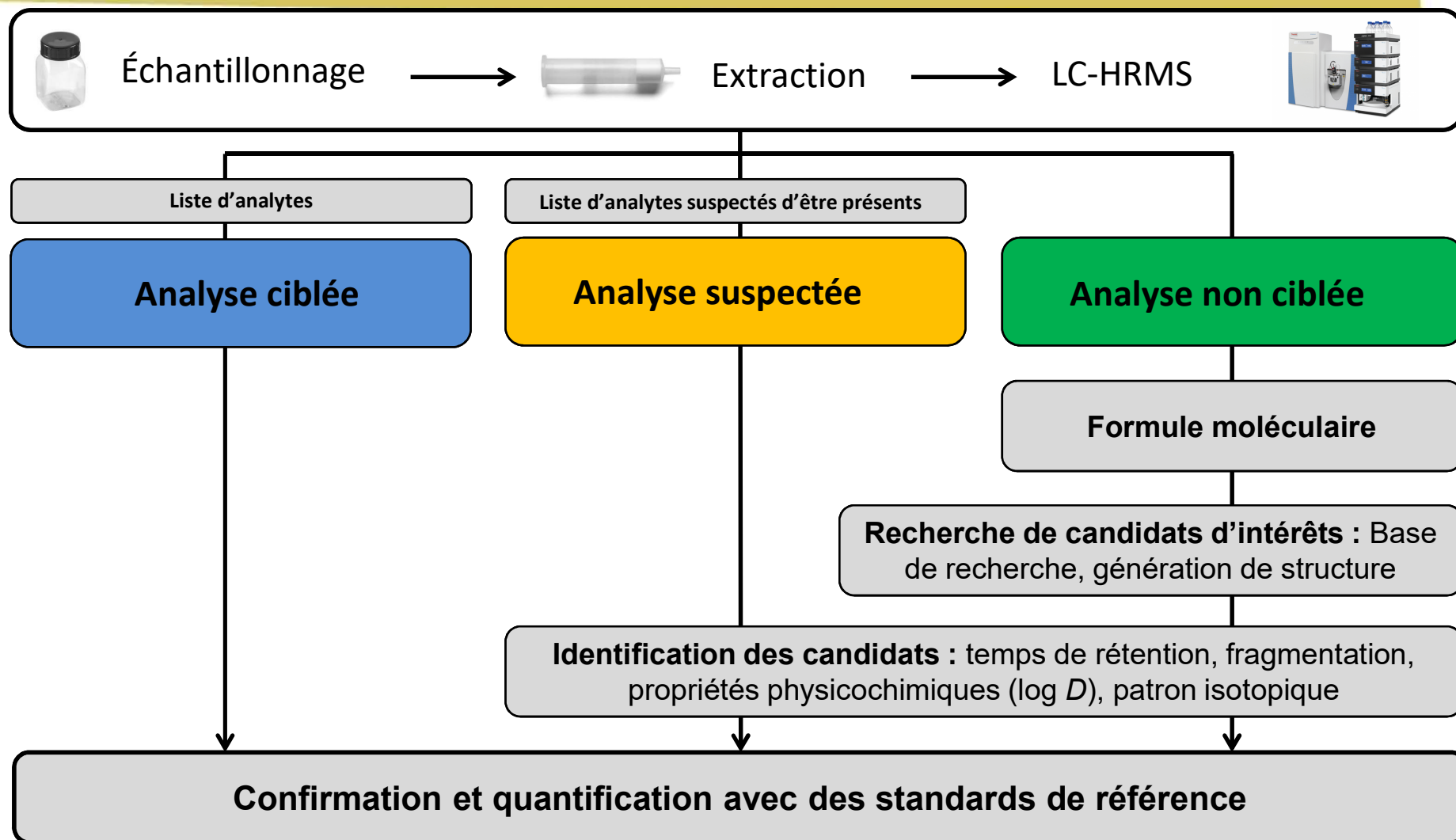
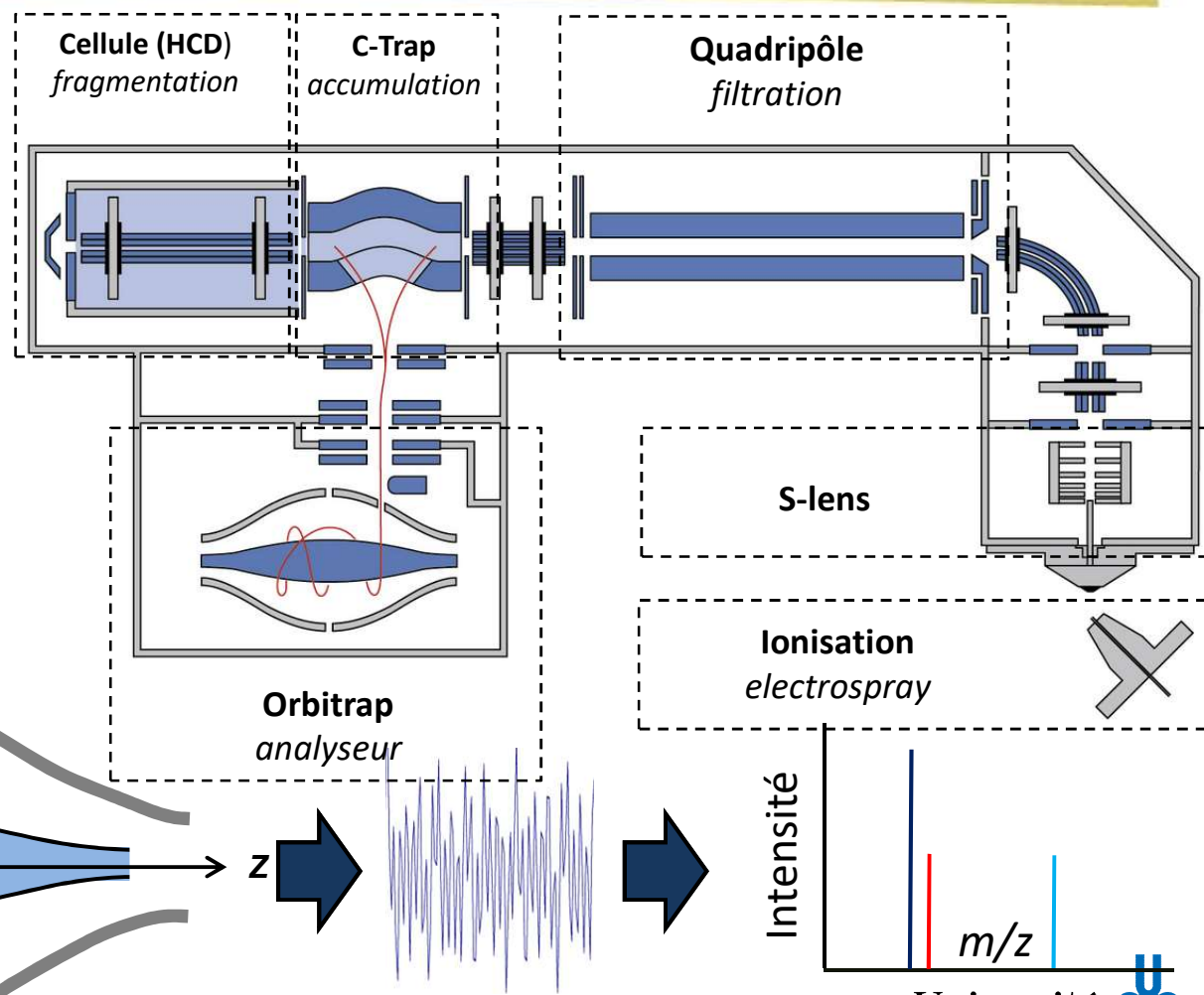


Figure 5-1. Diagramme de l'explication d'une démarche de dépistage non ciblé

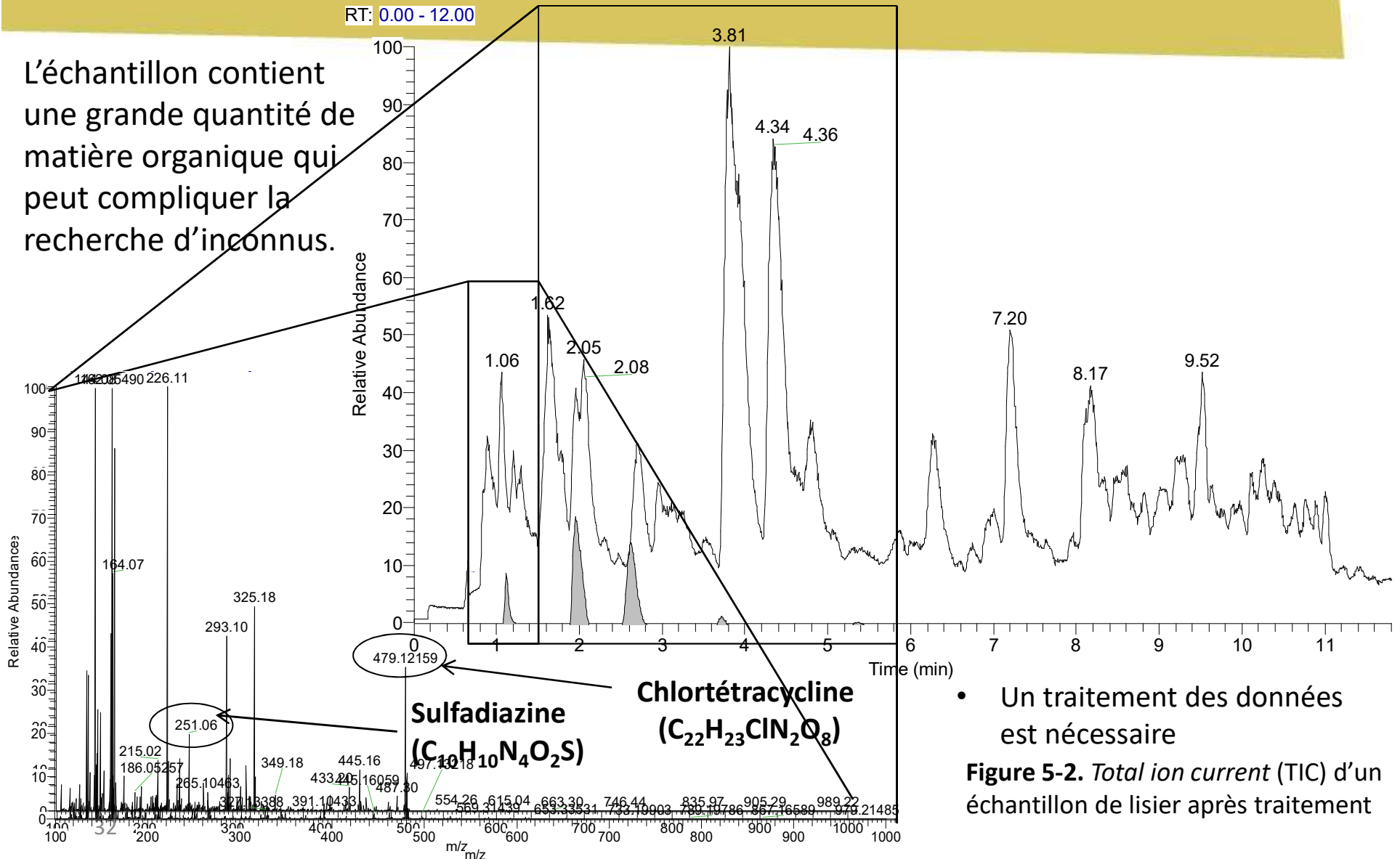
# Haute résolution (LC-HRMS) Q-Exactive

- Détection à haute résolution et mesure de la masse avec une grande précision.
- Le Q-Exactive est un MS hybride formé d'un **quadripôle**, d'une **cellule de collision** et d'un analyseur **Orbitrap**.
- **Pouvoir de résolution** de 17 500 à 140 000 FWHM ( $m/z$  200).



# Recherche de candidats

L'échantillon contient une grande quantité de matière organique qui peut compliquer la recherche d'inconnus.



- Un traitement des données est nécessaire
- Figure 5-2.** Total ion current (TIC) d'un échantillon de lisier après traitement

# Dépistage non ciblé

33

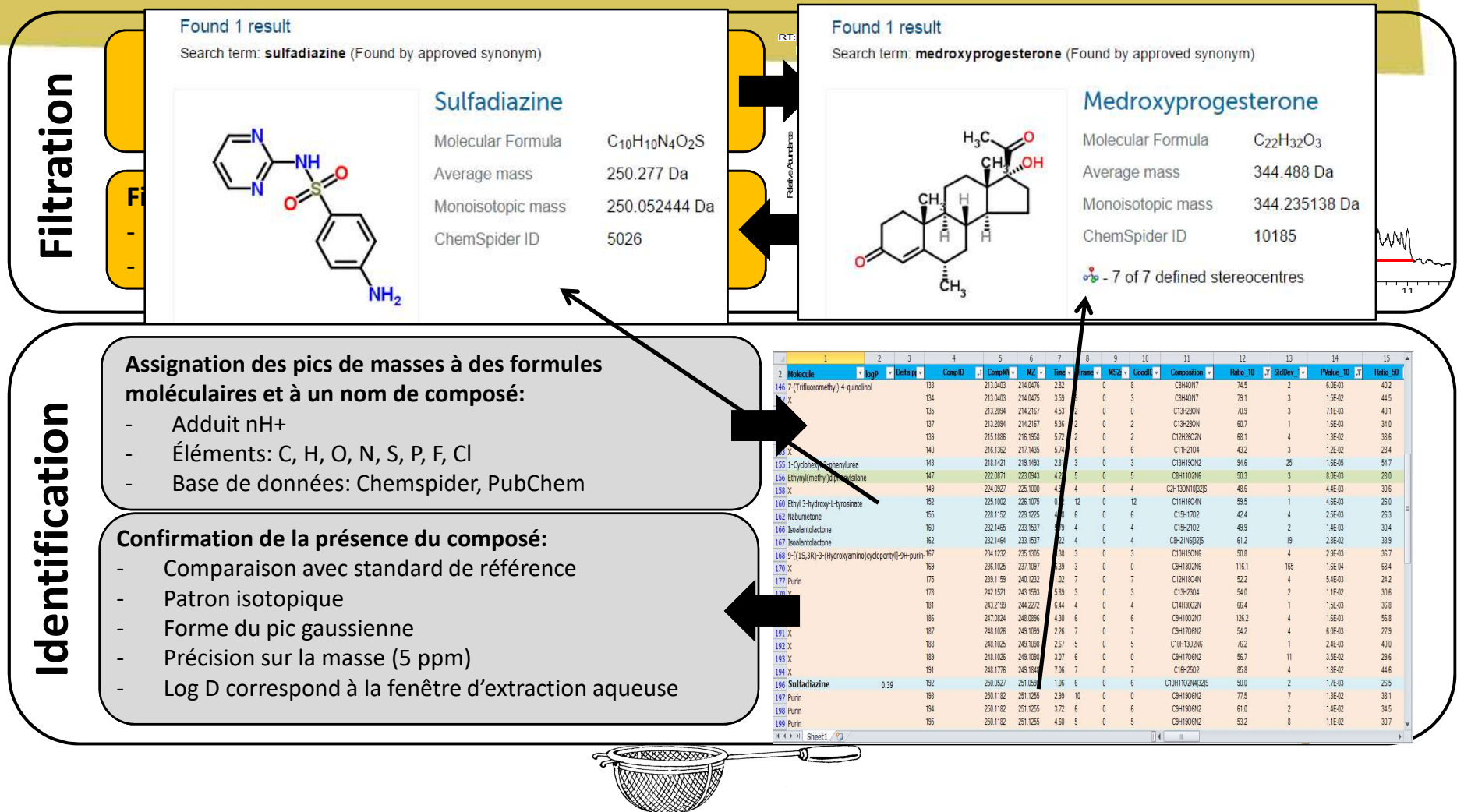
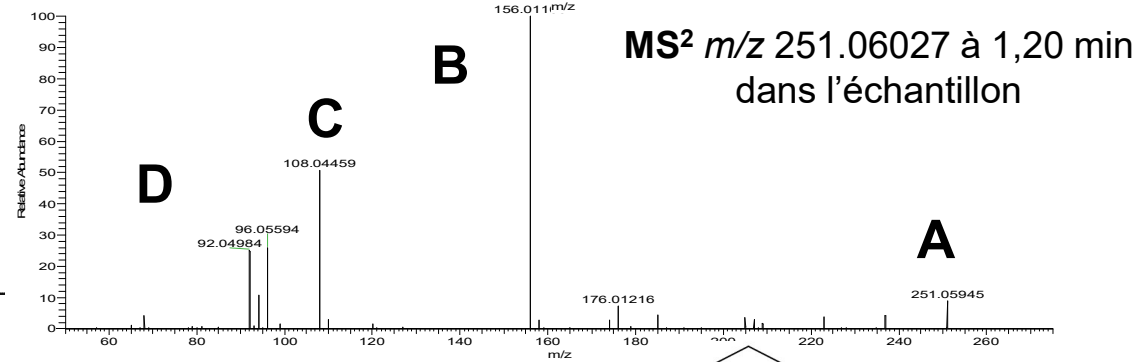
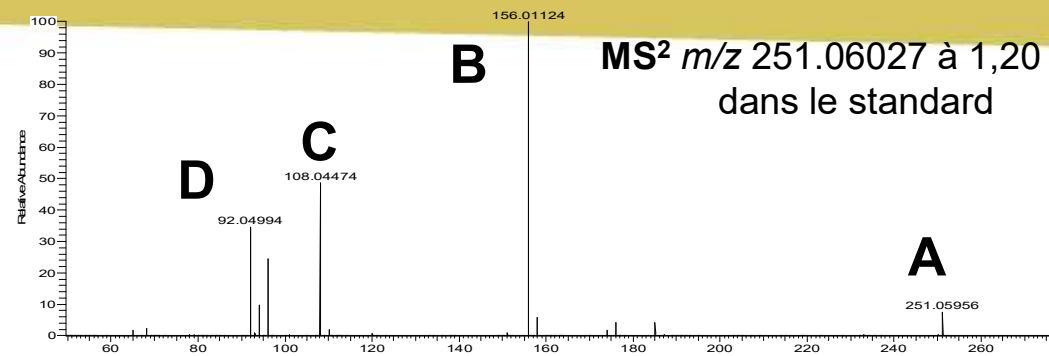
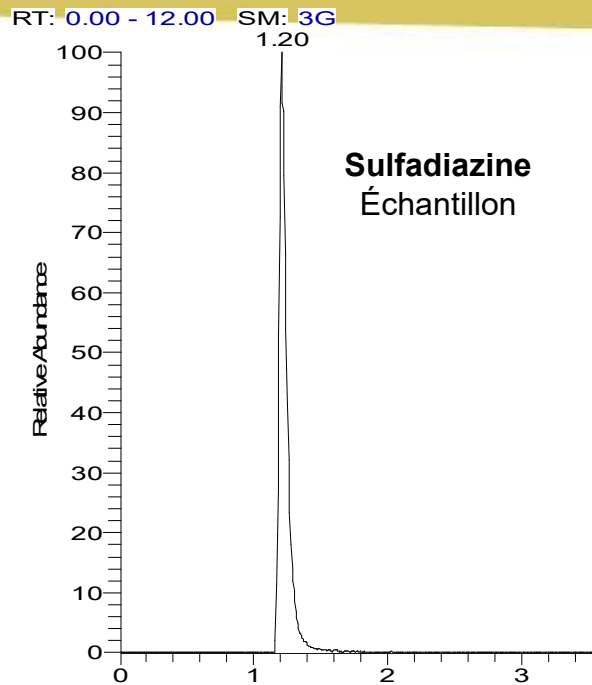


Figure 5-3. Diagramme de l'explication de la recherche de composés d'intérêt.

Liste des composés identifiés potentiellement d'intérêt

# Présence de sulfadiazine

34



- **Comparaison avec un standard de référence du:**
  - temps de rétention
  - patron de fragmentation
- Prédiction de la fragmentation et assignation des pics avec les structures.

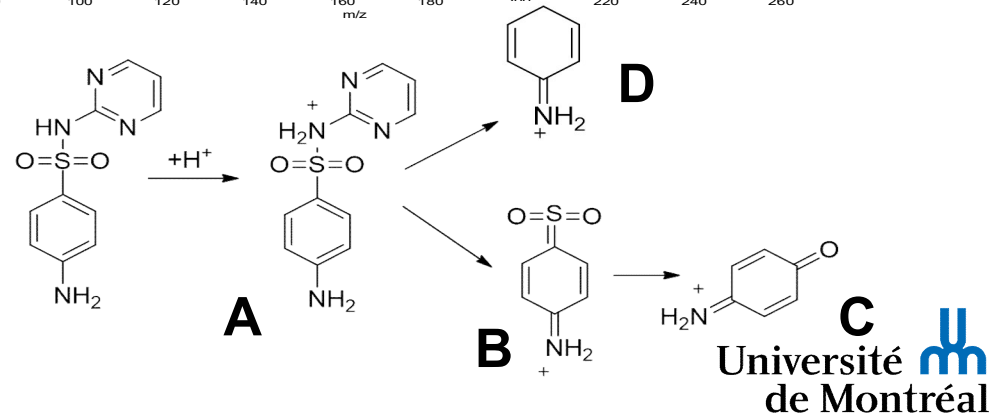


Figure 5-4. Identification de la sulfadiazine avec le mode DDA

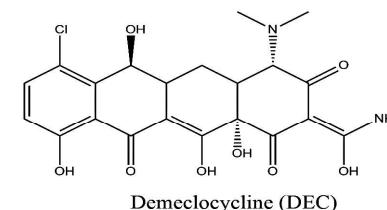
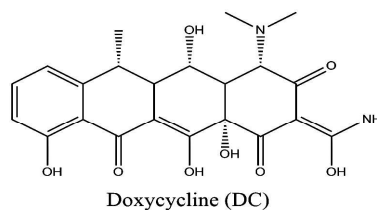
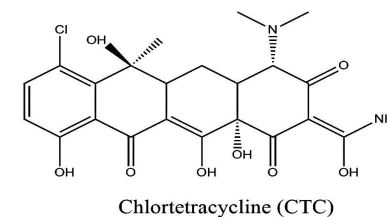
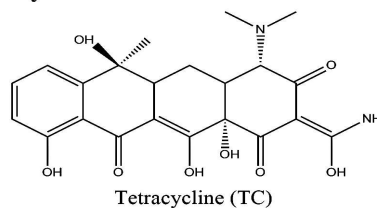


# Composés identifiés après traitement des données

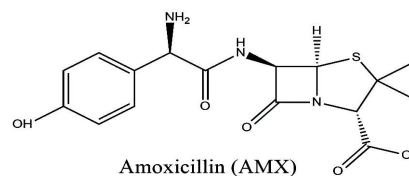
35

- **Identification:**
  - Plusieurs **familles d'antibiotiques vétérinaires** utilisés couramment dans l'élevage porcin: tétracyclines,  $\beta$ -lactamides, lincosamides et sulfonamides.
  - D'un **analgésique**, l'acétaminophène.
  - D'une **hormone stéroïdienne**, la médroxyprogestérone.
- **Prochaine étape:** Quantification de ces contaminants.

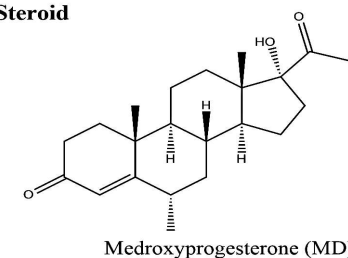
## Tétracyclines



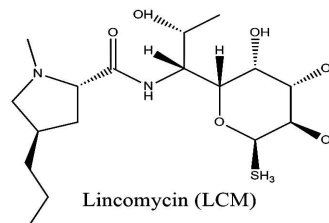
## Beta-lactamides



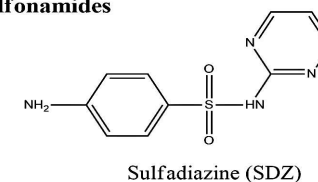
## Steroid



## Lincosamides



## Sulfonamides



## Analgesic

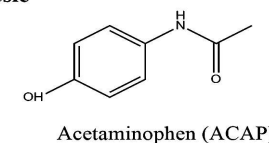


Figure 5-6. Structures des composés identifiés

# Analyses d'échantillons

36

Les échantillons ont été fournis par l'**Institut de Recherche et de Développement en Agroenvironnement (IRDA)** et proviennent d'un champ expérimental ayant reçu une fertilisation par lisier (plusieurs tonnes par hectares) quelques mois avant le prélèvement de la terre et quelques jours avant le prélèvement de l'eau de drainage:

- 3 échantillons de lisier.
- 96 échantillons de sols (prélevés à plusieurs profondeurs).
- 24 échantillons d'eaux de drainage.

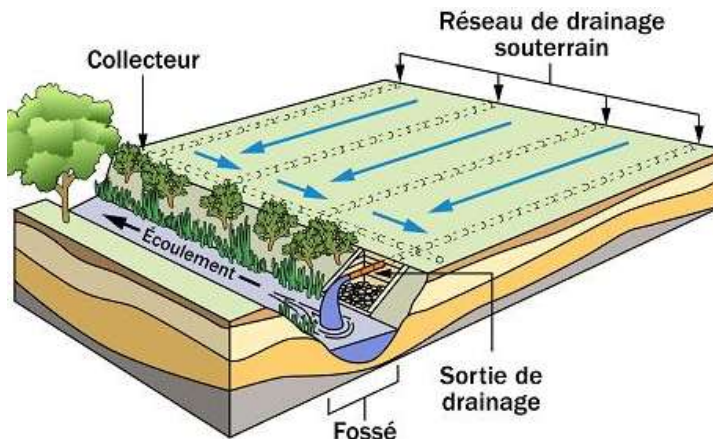


Figure 6-2. Exemple de réseau de drainage d'un champ



Figure 6-3. Champ expérimental après repousse des cultures

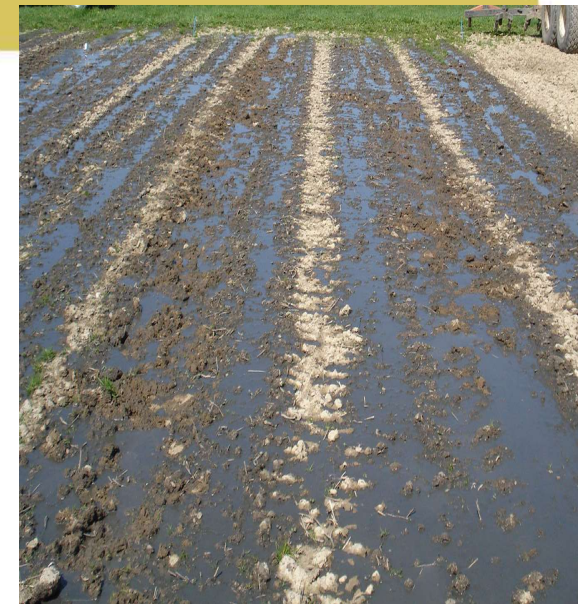


Figure 6-1. Champ expérimental après épandage

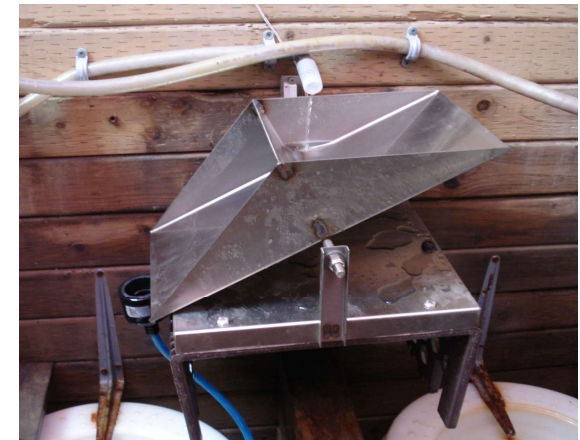


Figure 6-4. Système d'échantillonnage de l'eau de drainage

# Analyses d'échantillons

Tableau 6-1. Analyse des l'échantillons de lisier

Échantillons	Tétracyclines ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )						Produits de dégradation ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )							
	N° lab	TC	OTC	MC	DMC	CTC	DC	4-ETC	ATC	4-EATC	4-EICTC	ICTC	4-ECTC	4-EDMC
PL4-5-6		137	ND	ND	15	80	53	123	118	663	430	443	ND	118
MLD		5,6	4,5	12	4,9	4,5	2,4	6,6	2,0	3,6	-	-	-	-
MLQ		18	15	40	16	15	7,6	22	6,6	12	-	-	-	-

Tableau 6-2. Analyse des échantillons d'eaux de drainage

Échantillons	Tétracyclines ( $\text{ng L}^{-1}$ )						Produits de dégradation ( $\text{ng L}^{-1}$ )							
	N° lab	TC	OTC	MC	DMC	CTC	DC	4ETC	ATC	4EATC	4-EICTC	ICTC	4-ECTC	4-EDMC
267		ND	ND	ND	ND	<MLD	ND	ND	ND	ND	ND	714	704	49
270		ND	ND	ND	ND	7.0	ND	ND	ND	ND	ND	594	584	117
274		ND	ND	ND	ND	1.7	ND	ND	ND	ND	ND	423	431	187
276		4.9	ND	ND	ND	2.7	<MLD	<MLD	ND	ND	ND	675	670	86
279		ND	ND	ND	ND	3.7	ND	ND	ND	ND	ND	630	625	85
281		ND	ND	ND	ND	<MLD	ND	ND	ND	ND	ND	194	194	17
284		9.2	ND	ND	21	29	ND	3.9	ND	ND	ND	3290	3256	1159
285		ND	ND	ND	2.2	11	ND	ND	ND	ND	ND	949	942	81
MLD		2.5	2.3		1.7	1.7	8.3	3.5	11	13	-	-	-	-
MLQ		8.3	7.7		5.5	5.7	28	12	37	42	-	-	-	-

ND: Non-déTECTÉ

MLD: Limite de déTECTION de la méthode

- On retrouve les **produits de dégradation** en plus grande quantité que leurs molécules mères:
  - dans les terres agricoles ( $\text{ng.g}^{-1}$ )
  - dans le lisier ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )
  - dans les eaux de drainage du champ ( $\text{ng.L}^{-1}$ )

# Distribution des antibiotiques dans les sols

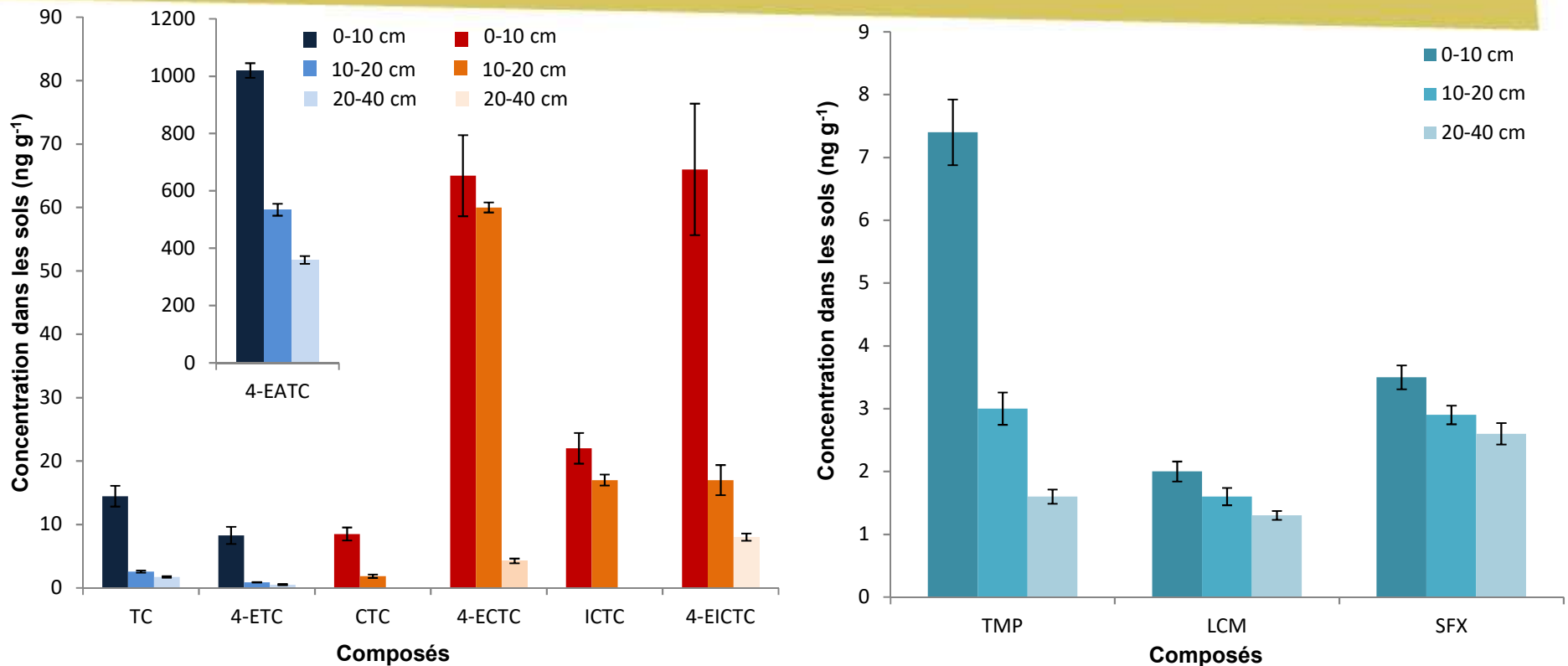
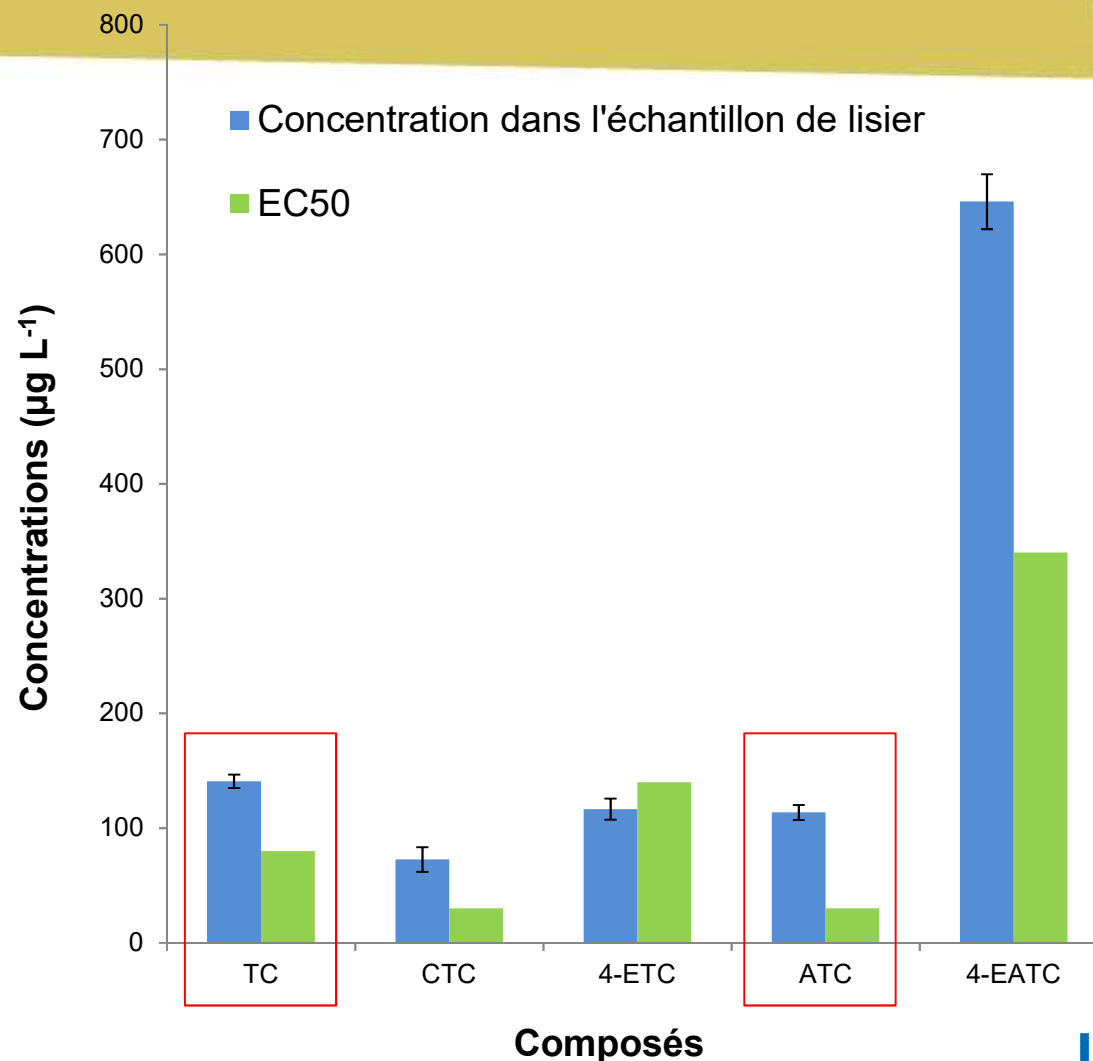


Figure 6-10. Distribution des antibiotiques vétérinaires (ng g<sup>-1</sup>) de différentes classes en fonction de la profondeur du sol ( $n = 3$ ).

- Les différentes classes d'antibiotiques vétérinaires semblent demeurer en surface (0-10 cm),
- Une portion va s'infiltrer dans les couches plus profondes du sol (10-40 cm).
- La concentration des composés parents dans les sols est plus faible que celle des produits de dégradation de la tétracycline, de la chlortétracycline et de la déméclocycline (jusqu'à 1020 ng g<sup>-1</sup>).

# Toxicité des sous-produits

- Les produits de dégradation des tétracyclines gardent leur activité antibactérienne.
- **Définition:** L' $EC_{50}$  mesure l'efficacité d'un composé actif. Elle représente la concentration nécessaire pour produire une réponse à 50% après un certain temps d'exposition (24H).
- L'anhydrotétracycline a une  $EC_{50}$  3 fois inférieure à sa molécule mère sur des bactéries présentes dans les boues.

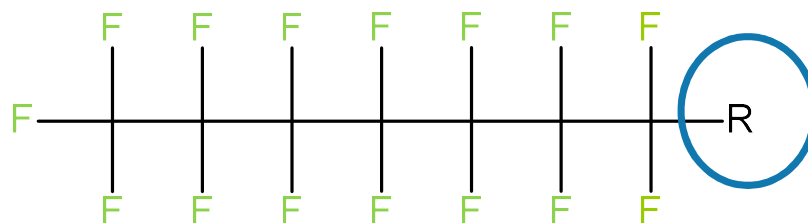


**Figure 6-11.** Concentration de la tétracycline et de ces produits de dégradation dans les échantillons de lisier de porc ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) comparé à leurs  $EC_{50}$  sur des bactéries présentes dans des boues ( $n = 3$ )

# Conclusions

- On peut détecter les antibiotiques dans l'environnement, dans le lisier, les sols, l'eau
- Les concentrations pourraient contribuer à la résistance aux antibiotiques
- Les concentrations des sous-produits sont largement supérieures aux concentrations des molécules initiales
- Certains sous-produits sont autant ou plus toxiques que les molécules initiales

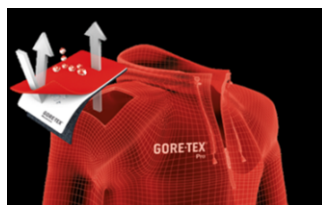
## Fluoroalkylated surfactants (PFASs)



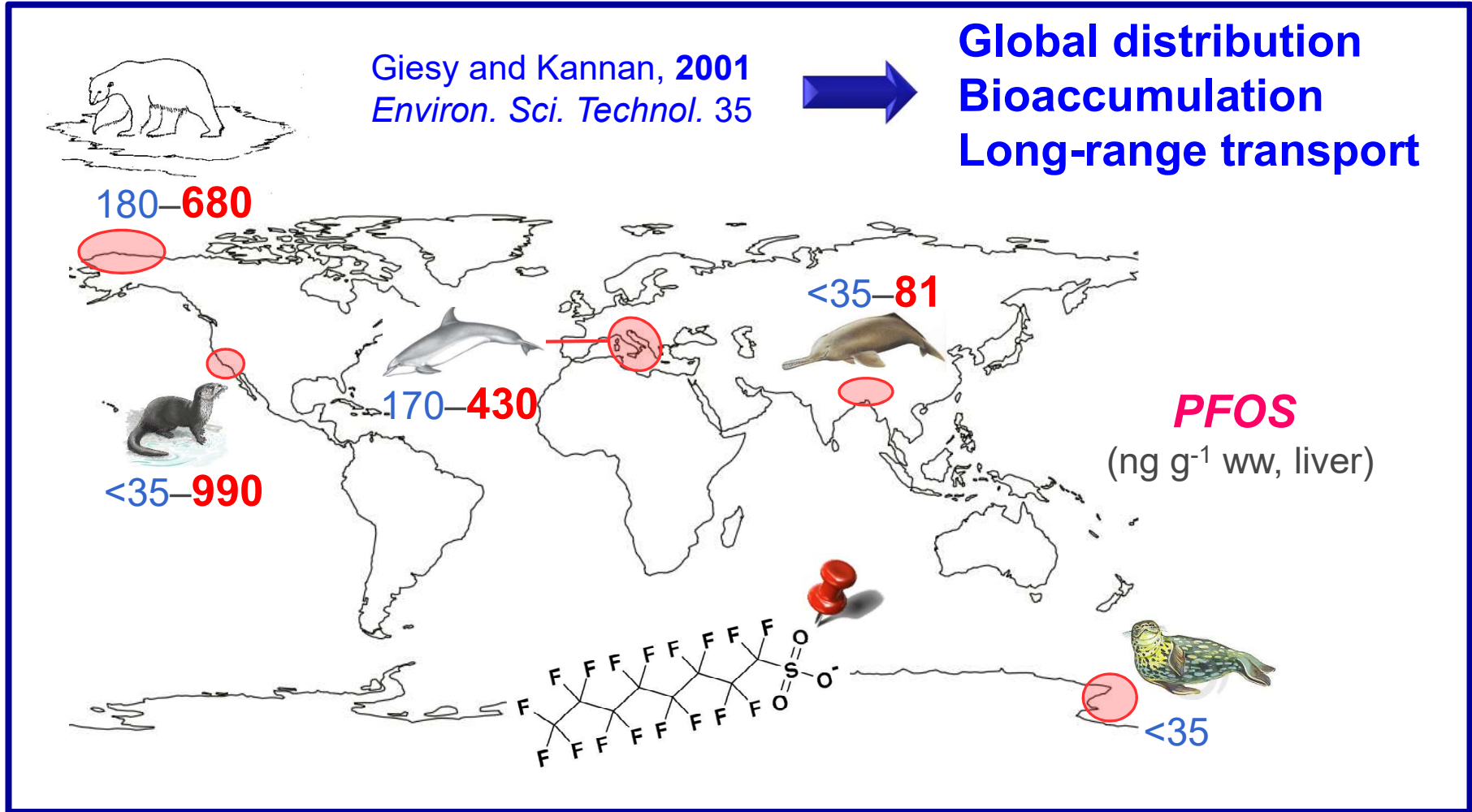
### Fluoroalkylated chain + hydrophilic functional group

- Excellent tensioactive properties
- Thermal and chemical stability

➔ Industrial relevance, wide array of applications



# Monitoring PFASs – Why it matters



Martin et al. 2004  
Tomy et al. 2004  
Houde et al. 2006



**First evidence of biomagnification potential**

**PFOS + long chain PFCAs**

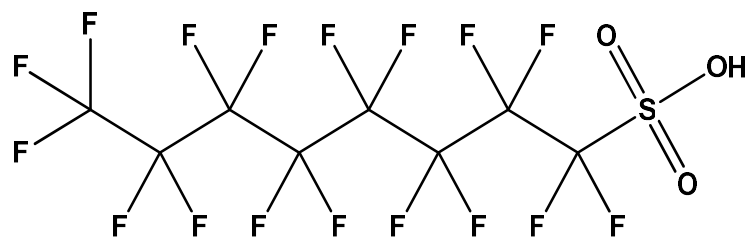


# INTRODUCTION – PFASs

## Anthropogenic origin, manufactured since the 1950s

### Electrofluorination

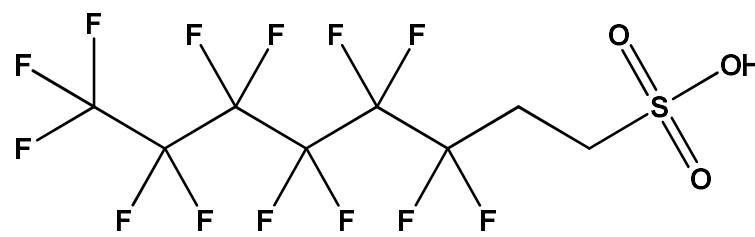
- 'Historic' synthesis pathway (**1940s**)
- **Per**fluoroalkyl compounds only  
perfluoroalkyl acids, e.g. PFOS, PFOA
- Hallmark of the 3M Company



**PFOS**

### Telomerization

- Developed in the **1960s** by DuPont
- Mainly **poly**fluoroalkyl compounds  
fluorotelomers, e.g. 6:2 FTSA
- DuPont, Daikin, Asahi, AtoFina, Clariant...



**6:2 FTSA**

# Monitoring PFASs – Why it matters

## **PFOS** and long-chain **PFCAs**

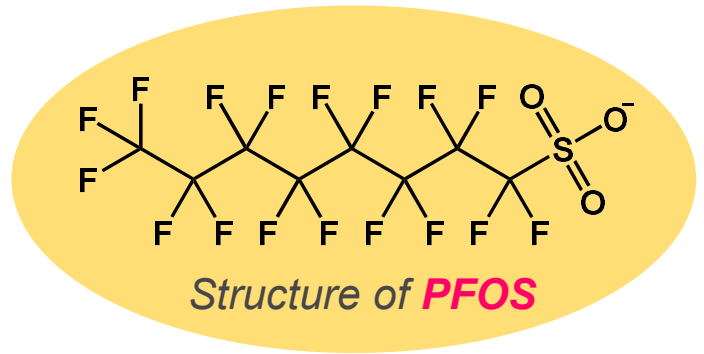
Global contaminants of aquatic environments

Persistent

Toxic

Bioaccumulative

Biomagnified in food webs



**Regulated**

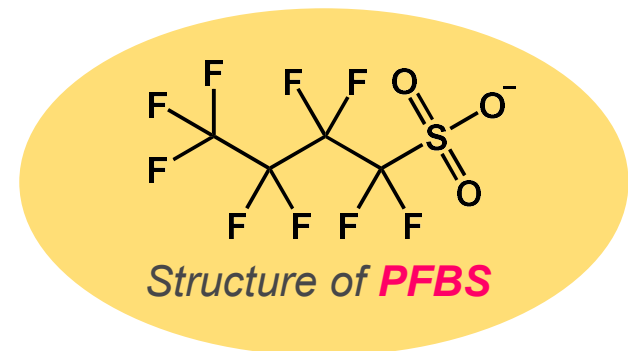
➔ **Phase-out of **PFOS****  
Regulations for **PFOS/PFOA**

➔ **Shift toward alternatives**

Short-chain PFASs

Ethoxylated PFASs

Other chemistries

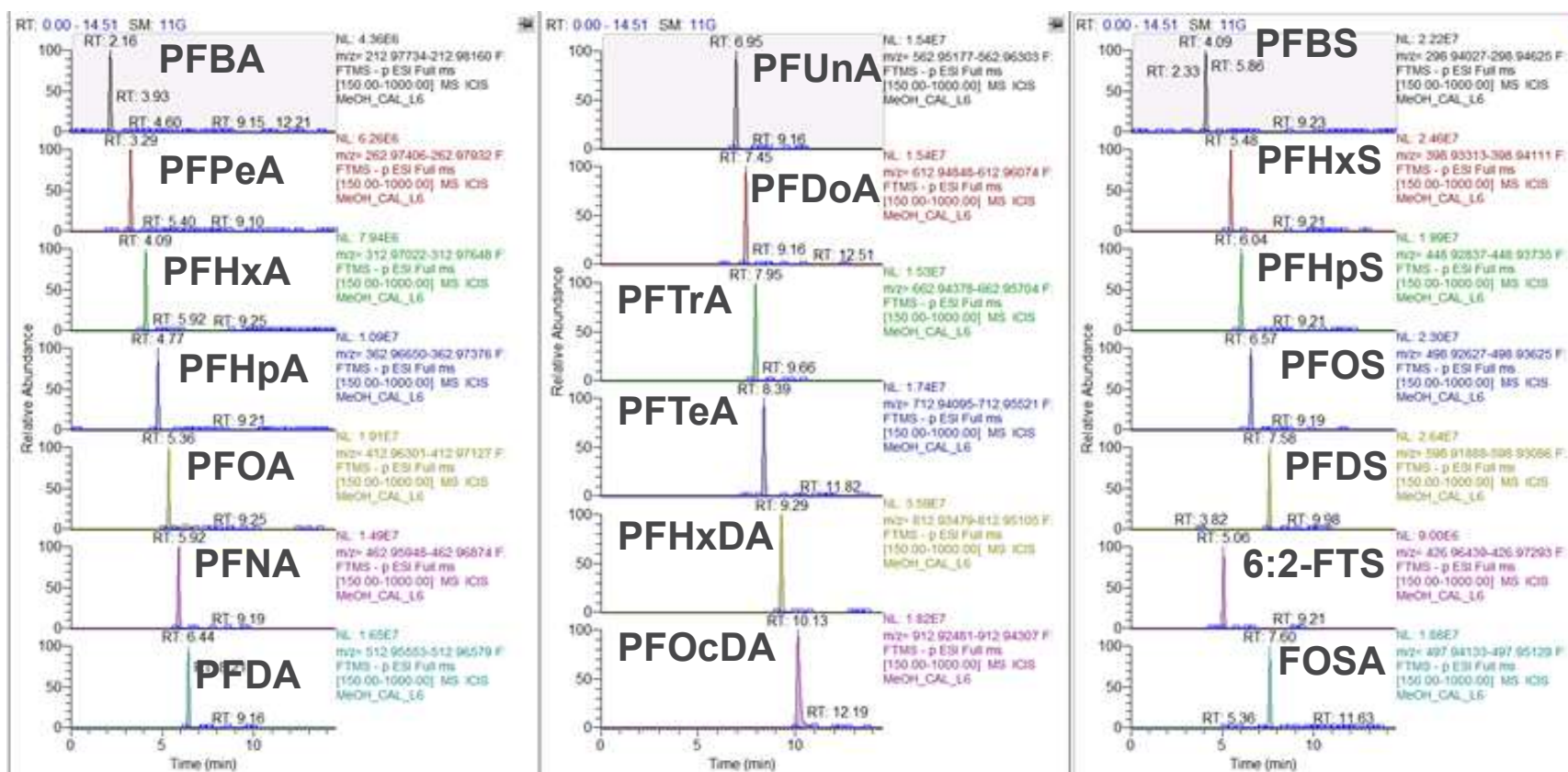


**Unregulated**

# ANALYTICAL METHODS

## Ultrahigh performance liquid chromatography (UHPLC)

UHPLC-ESI-MS chromatograms (20 ng/mL)



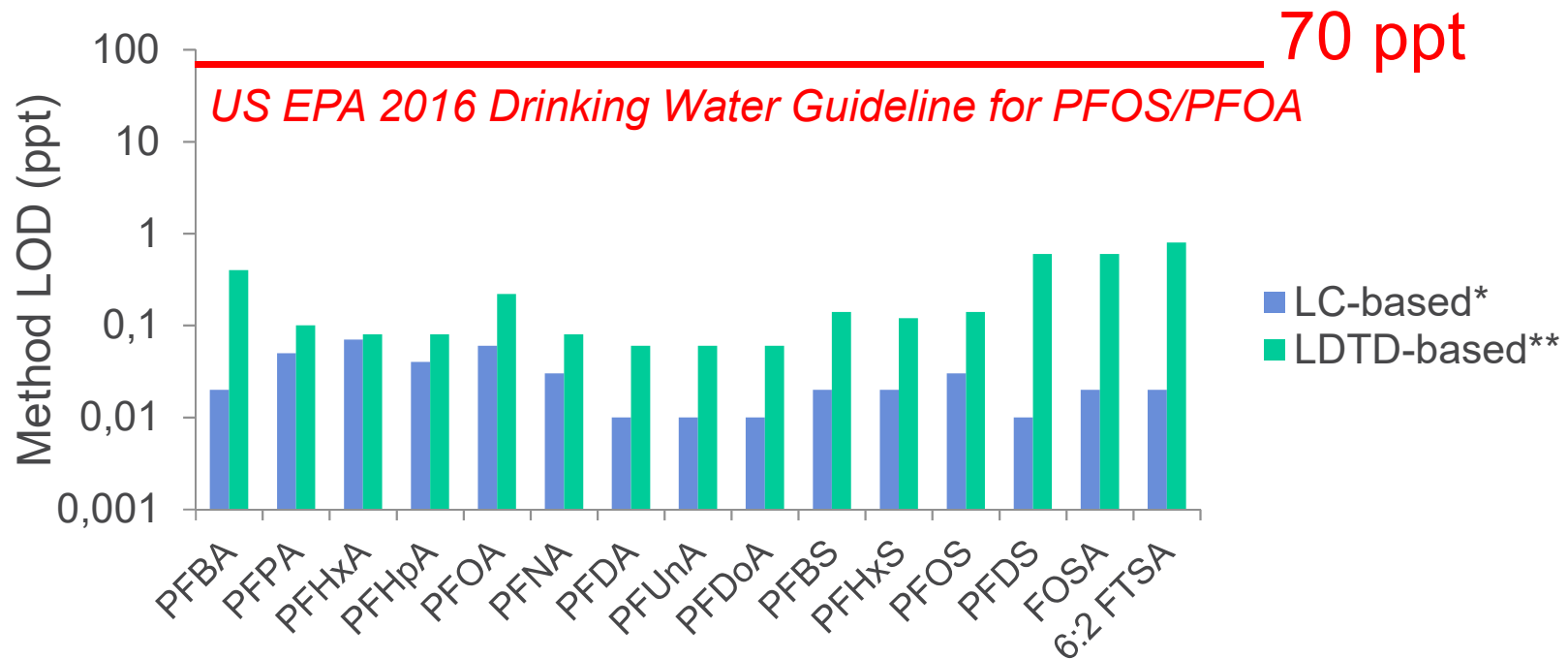
# ANALYTICAL METHODS

## LDTD/APCI and LC/ESI – Orbitrap Q-Exactive MS

High resolution accurate mass (HRAM) mass spectrometry

Resolution = 70,000 to 140,000

Excellent quantitative and qualitative performances



LOD performance illustrated for drinking water<sub>60</sub>

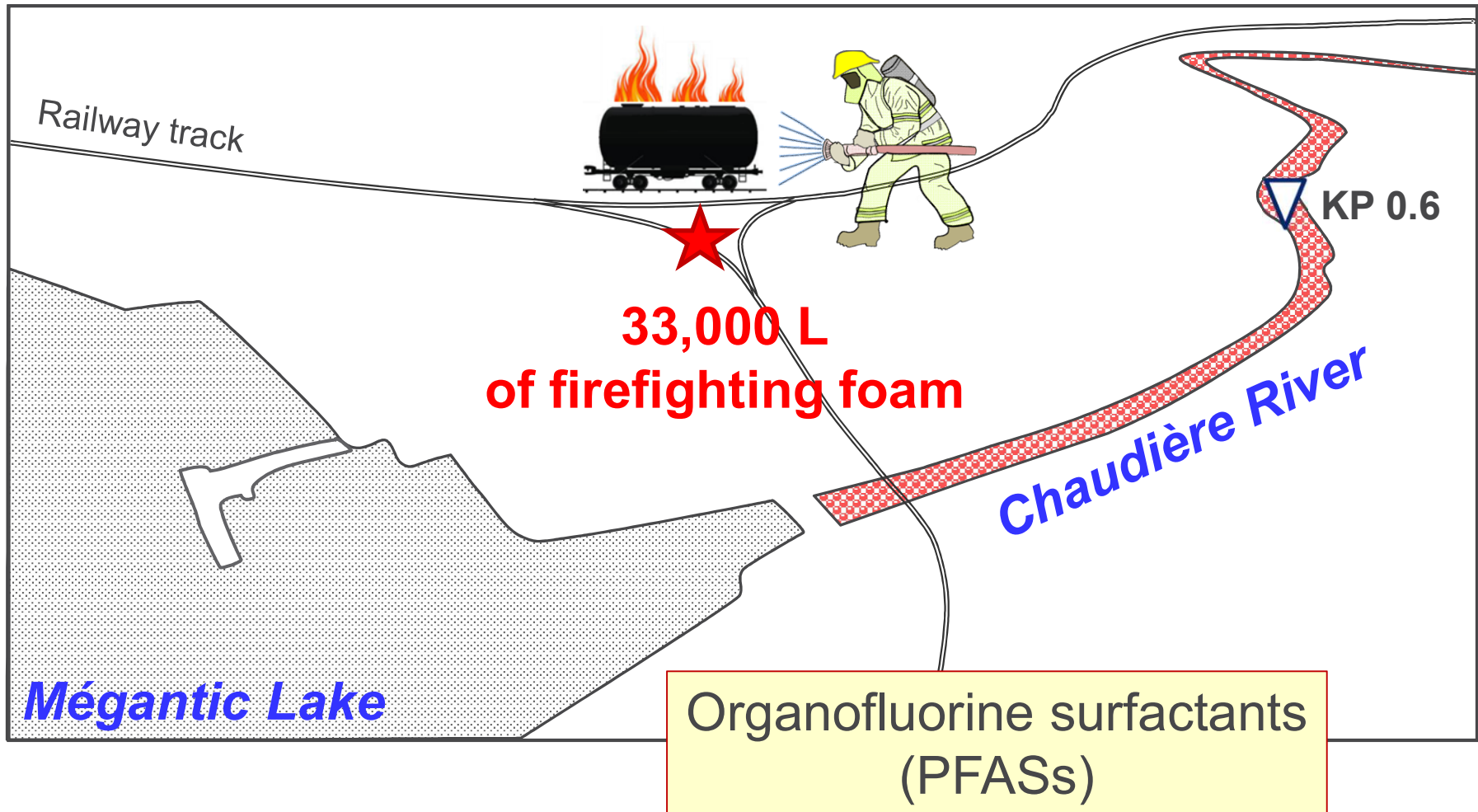
# ENVIRONMENTAL ASSESSMENT

## Monitoring study at the Lac-Mégantic railway accident site



# ENVIRONMENTAL ASSESSMENT

## Monitoring study at the Lac-Mégantic railway accident site

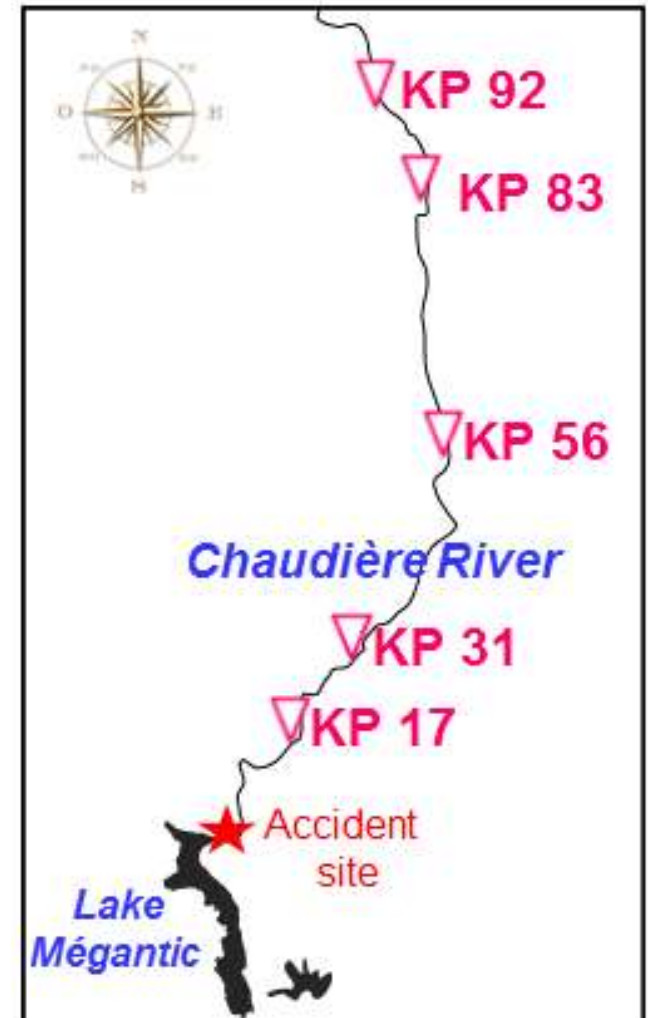
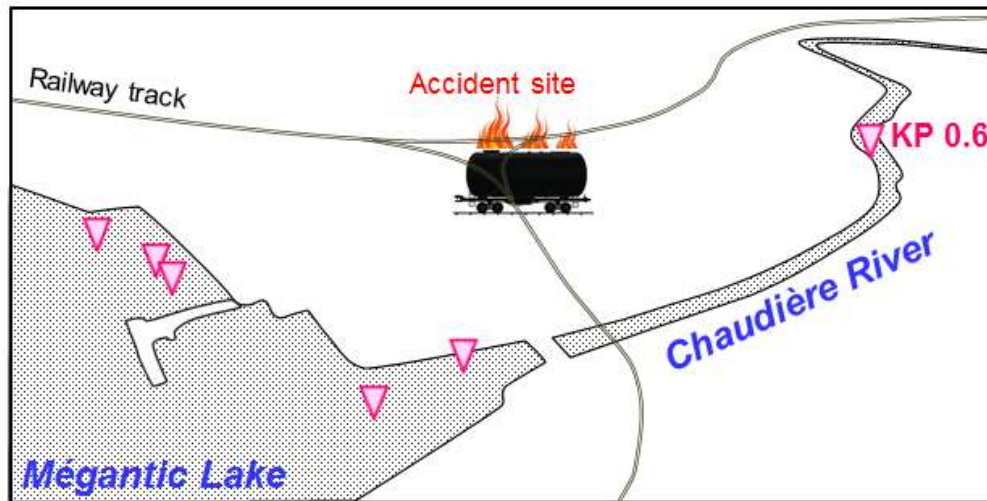


## Collection of fish and sediments

Multiple campaigns in 2013 & 2014



*Close to the accident site*

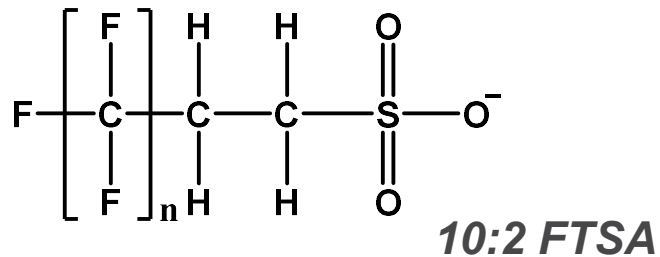


*Gradient along the Chaudière*

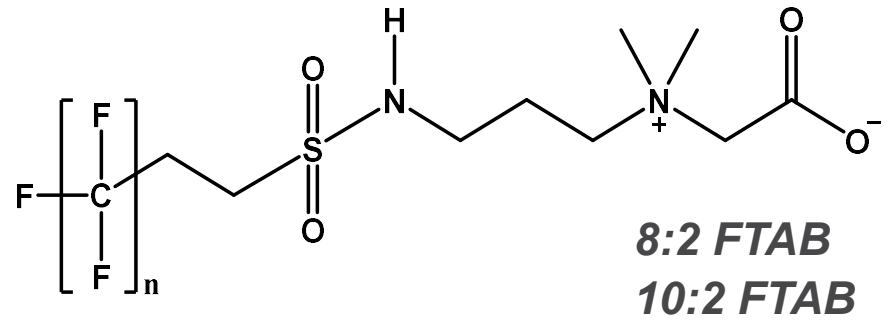
# ENVIRONMENTAL ASSESSMENT

PFAS identified for the first time in any environmental sample

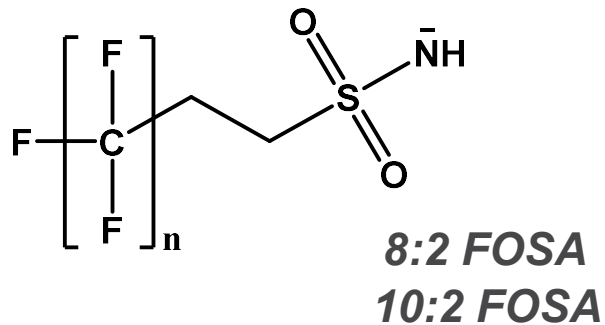
## Fluorotelomer sulfonates



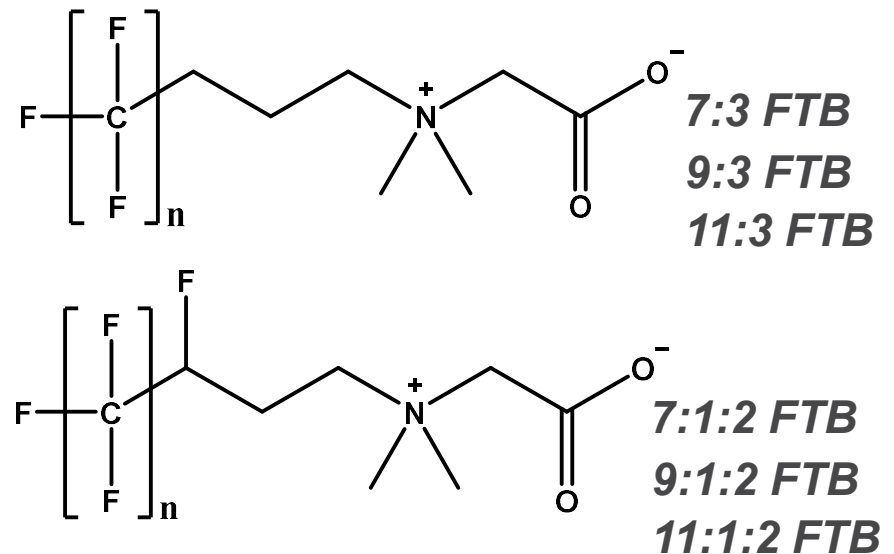
## Fluorotelomer sulfonamido betaines



## Fluorotelomer sulfonamides



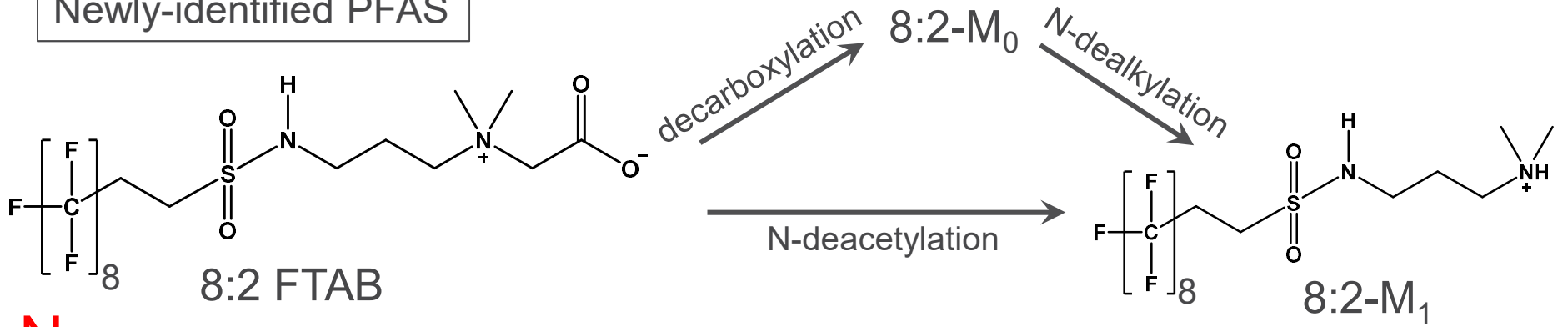
## Fluorotelomer betaines



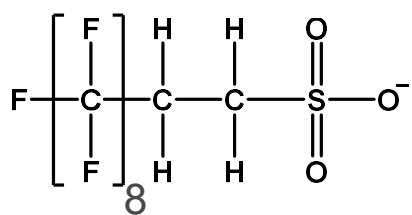
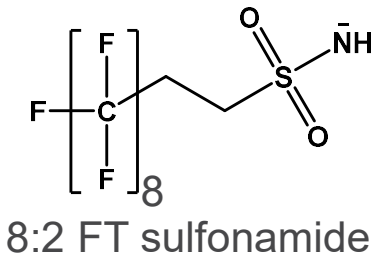


# Relevance of discovery: new PFAS could sustain old ones...

Newly-identified PFAS



New ones...



Regulated PFASs  
Phased out

...can lead to old ones!

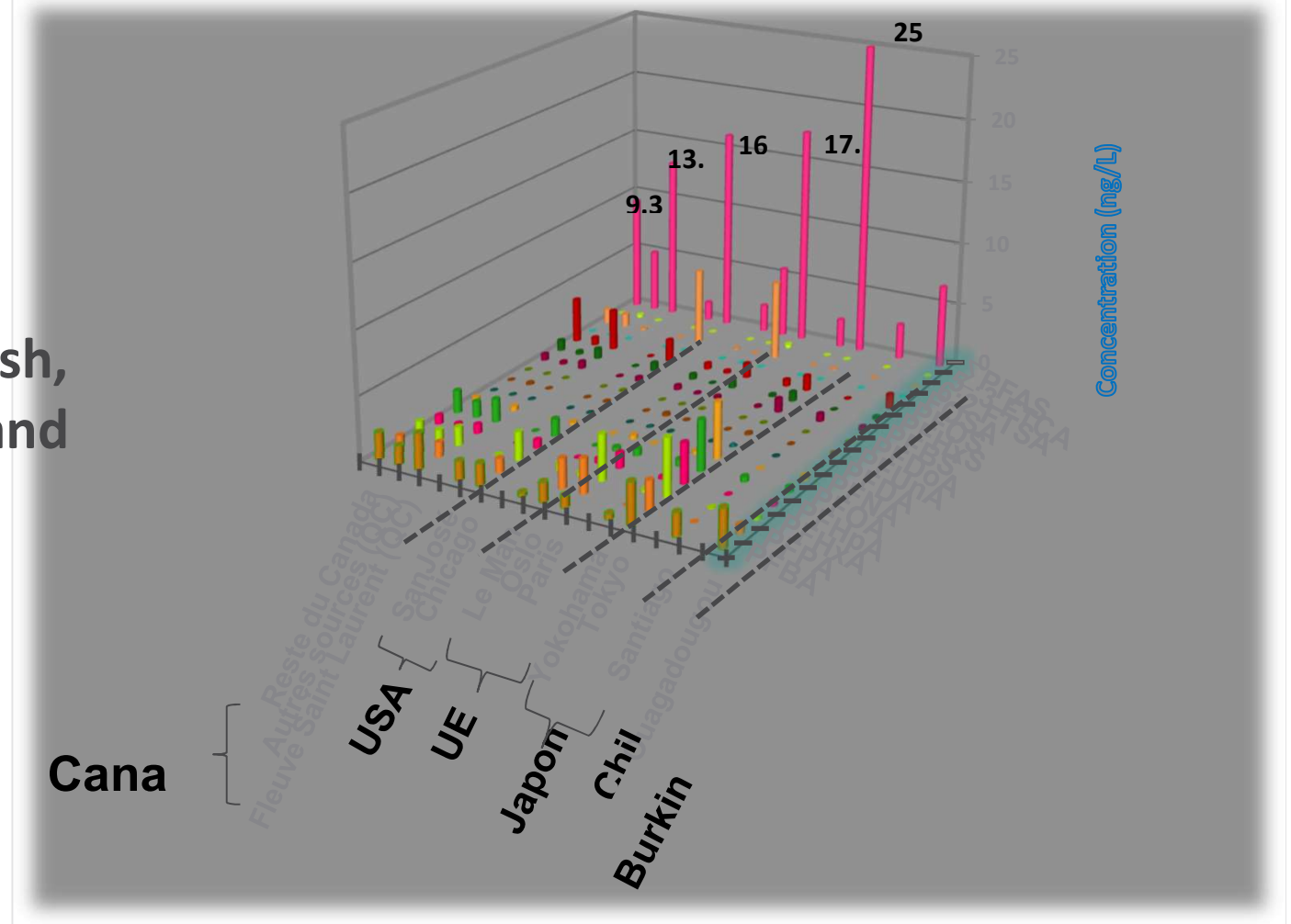


# Results and Discussion

Profile of target PFAS

We do it also in fish, soils, sediments and house dusts

**Fig.2 :** PFAS concentration (ng L<sup>-1</sup>) of tap water samples from Canada, Chile, Burkina Faso, the European Union (France, Sweden), Japan and the USA





Questions ou pdf?  
sebastien.sauve@umontreal.ca

