

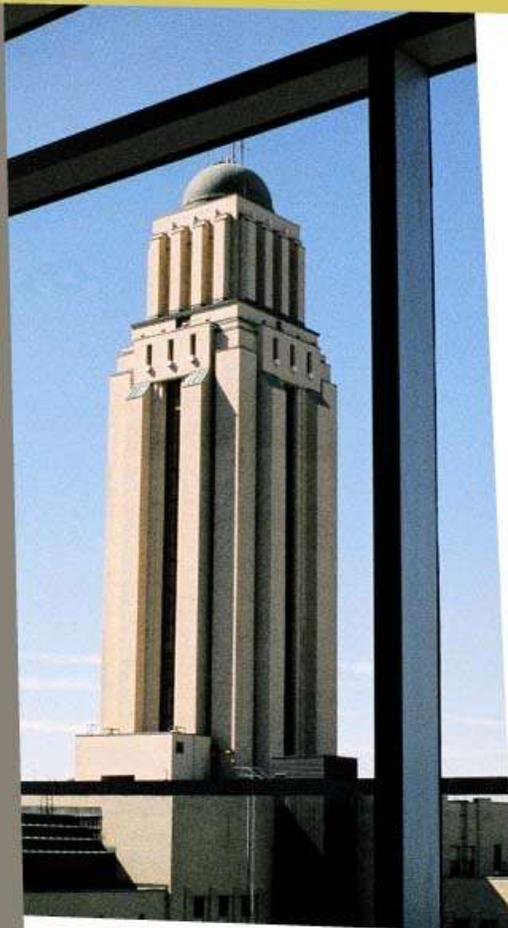
Devenir environnemental des contaminants émergents

Sébastien Sauvé*, Morgan Sollic
et Gabriel Munoz

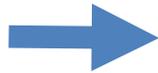
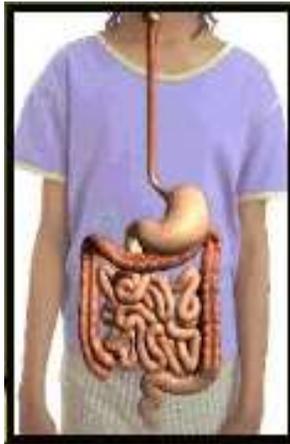
*Professeur en chimie environnementale
à l'Université de Montréal

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

sebastien.sauve@umontreal.ca



Medications et al.



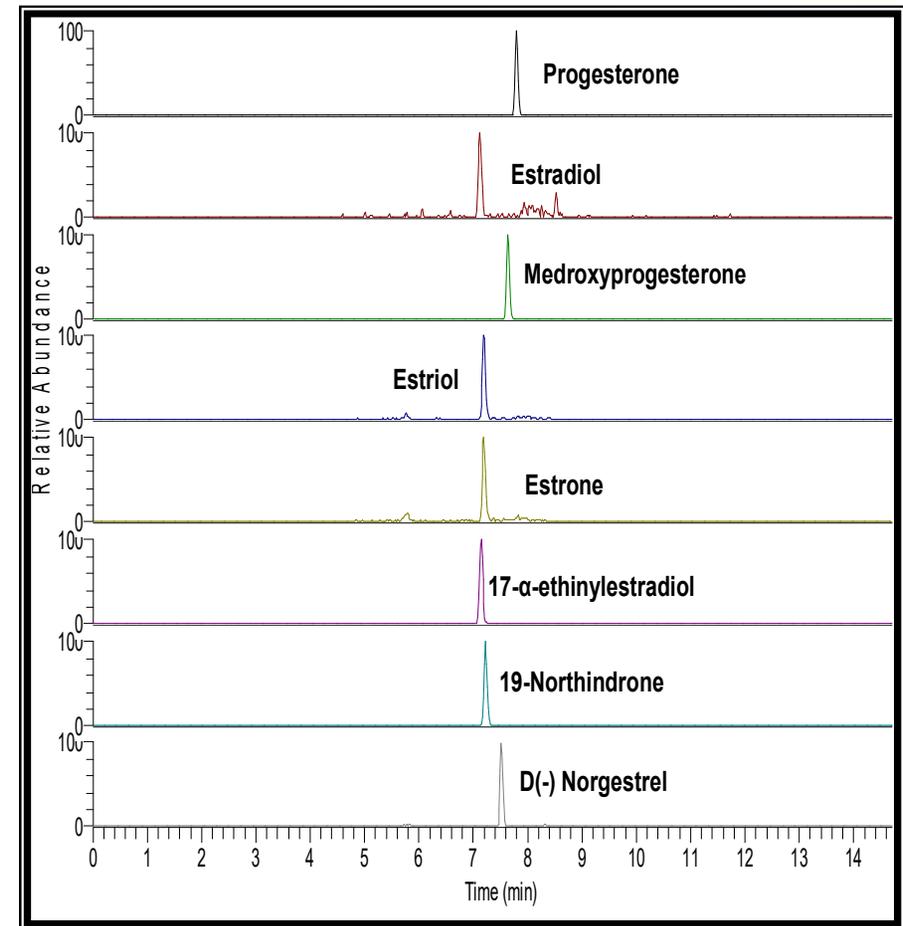
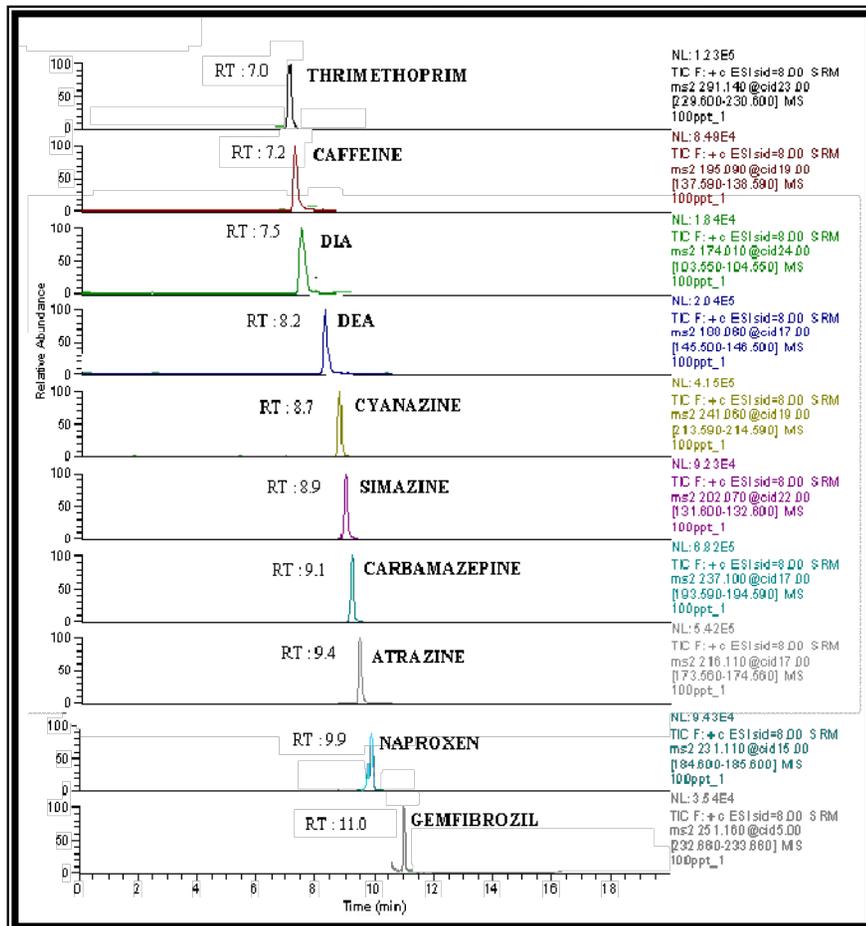
**Parent compounds
Solubles metabolites**

**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)

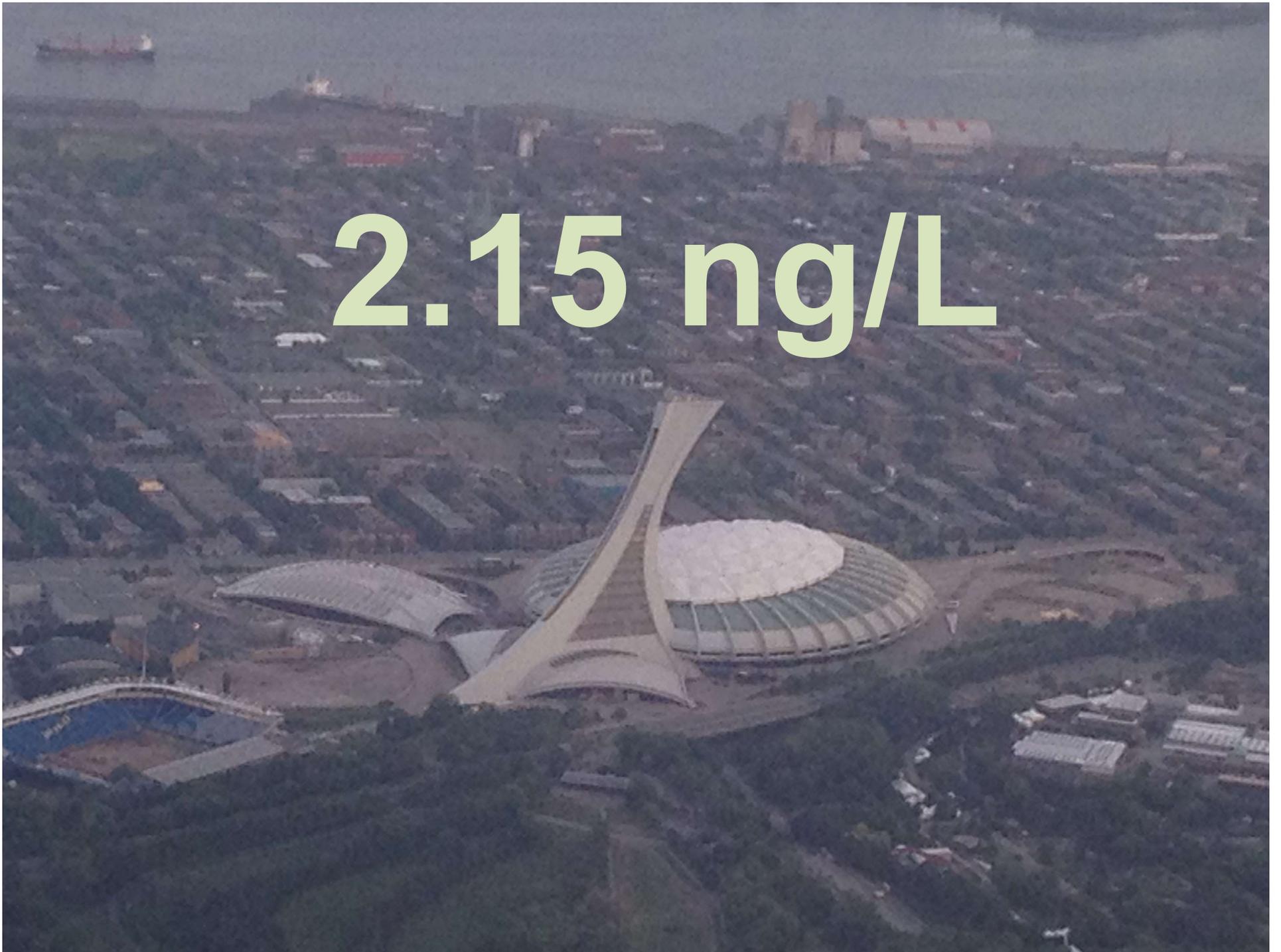
Cyanotoxins

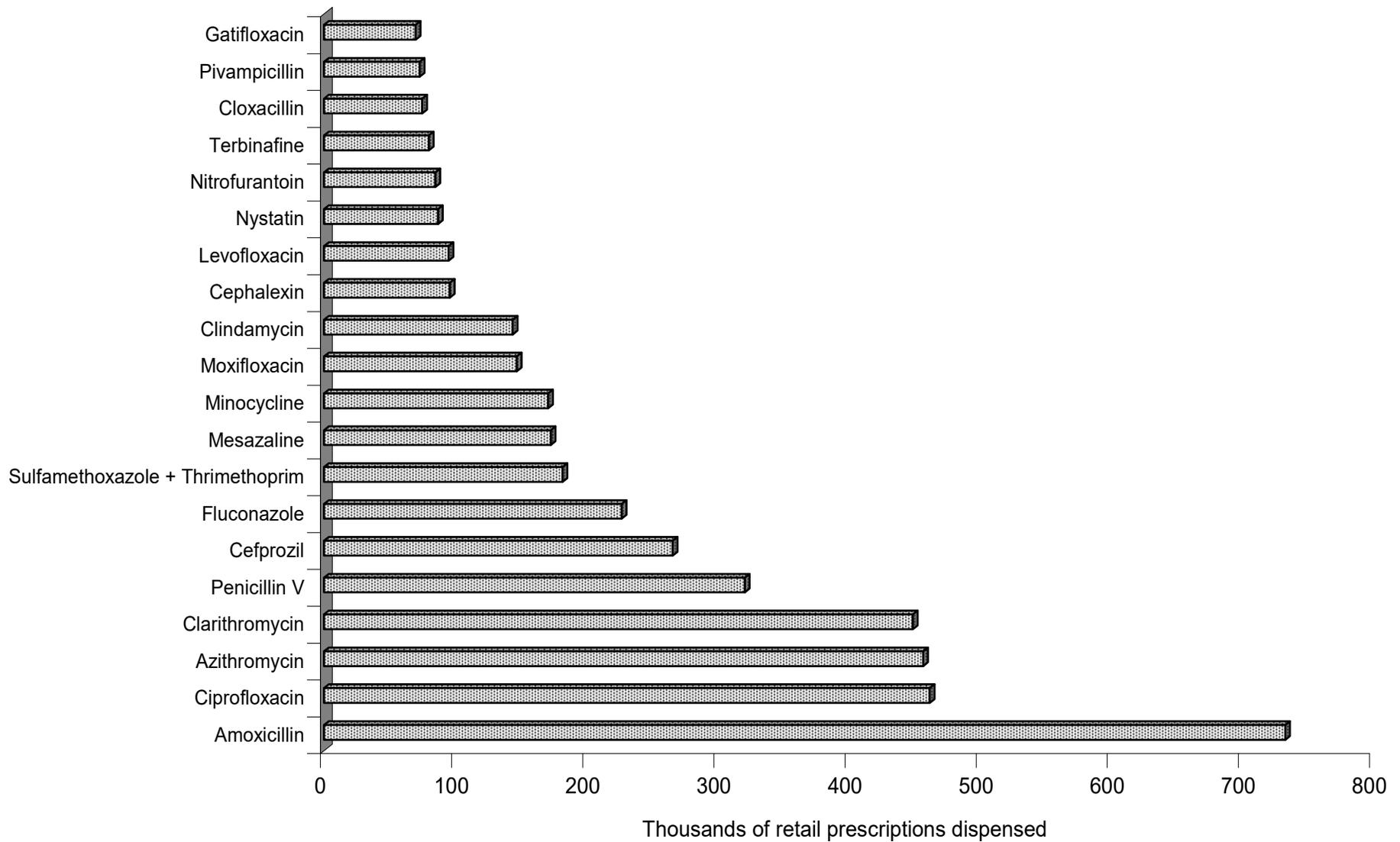
1-10 ng/L (Roy-Lachapelle 2015 +)

Neonicotinoids (on line)

0.1-1 ng/L (Montiel in prep)

2.15 ng/L

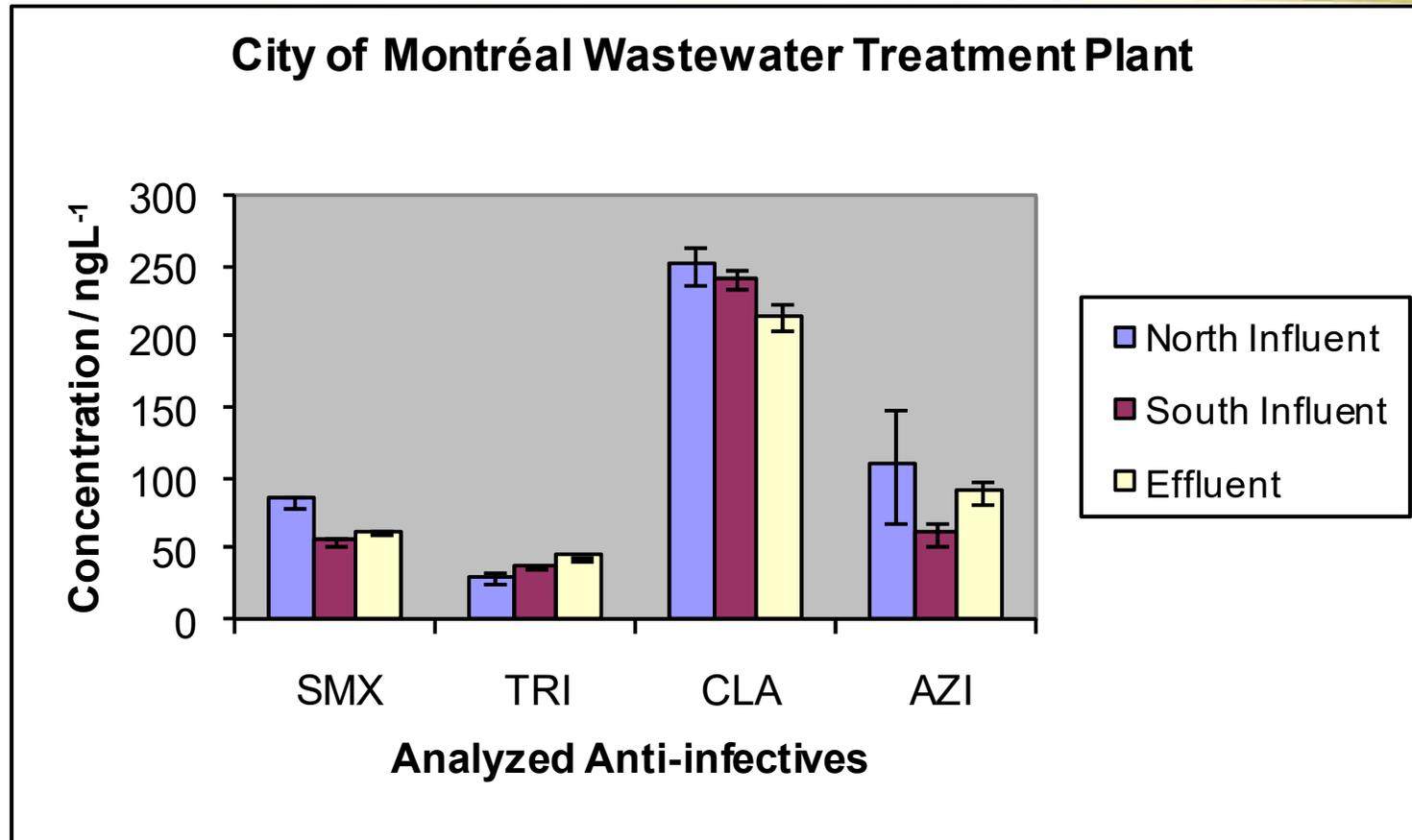




Most prescribed antibiotics in Québec in 2004

(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 (g day^{-1})
Sulfamethoxazole	12 ± 1	340 ± 30
Trimethoprim	<i>N.S.</i>	310 ± 20
Ciprofloxacin	29 ± 2	320 ± 10
Levofloxacin	31 ± 2	118 ± 2
Clarithromycin	<i>N.S.</i>	790 ± 60
Azithromycin	<i>N.S.</i>	320 ± 20

N.S. – non significant

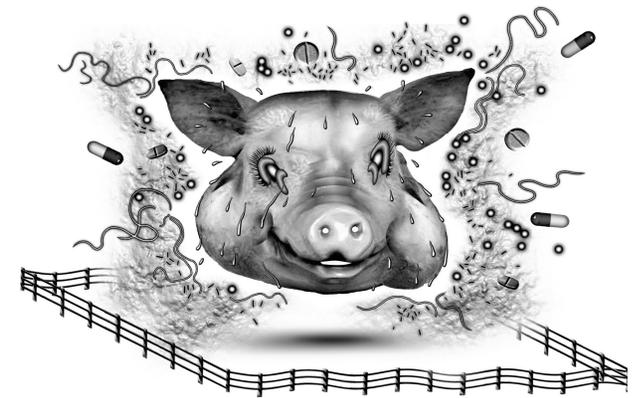
➤ Segura PA, Garcia Ac A, Lajeunesse A, Ghosh D, Gagnon C, Sauvé S*. 2007. Determination of six anti-infectives in wastewater using tandem solid phase extraction and LC/MS/MS. *Journal of Environmental Monitoring* 9:307-313.

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 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** : $< \mu\text{g L}^{-1}$

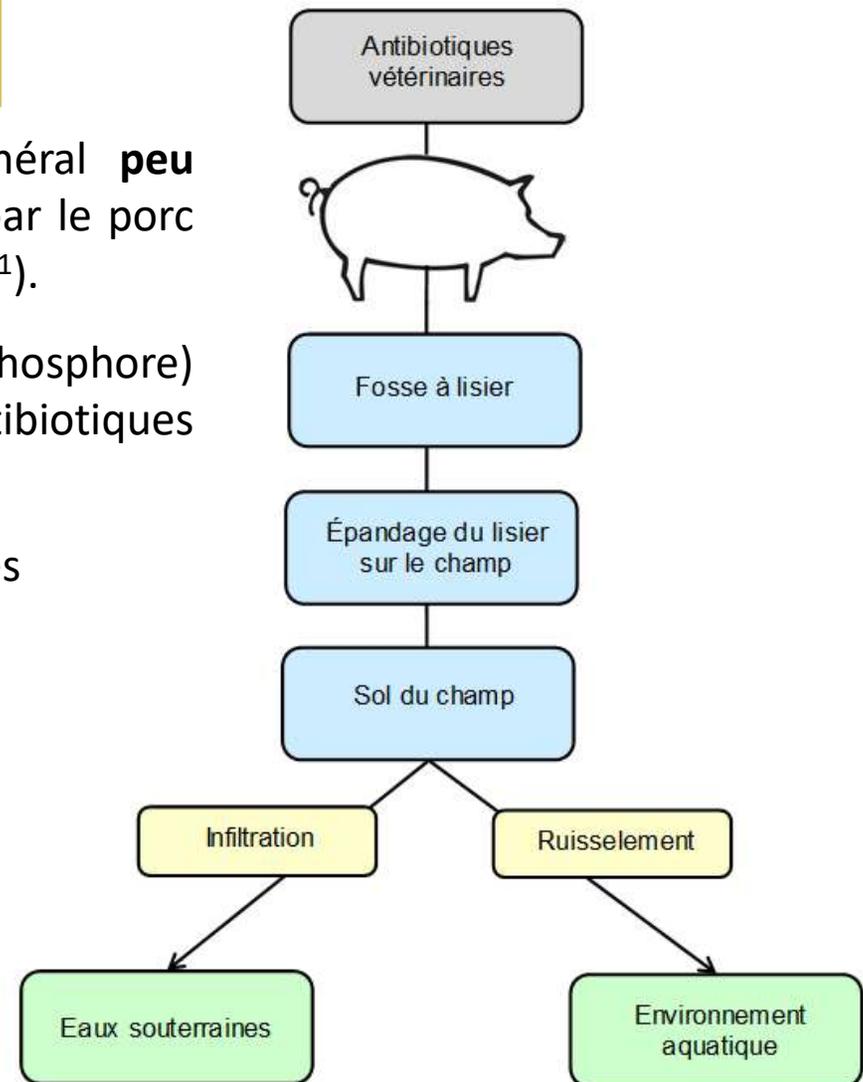


Figure 1-3. Dissémination des antibiotiques vétérinaires dans l'environnement.

Dépistage non ciblé

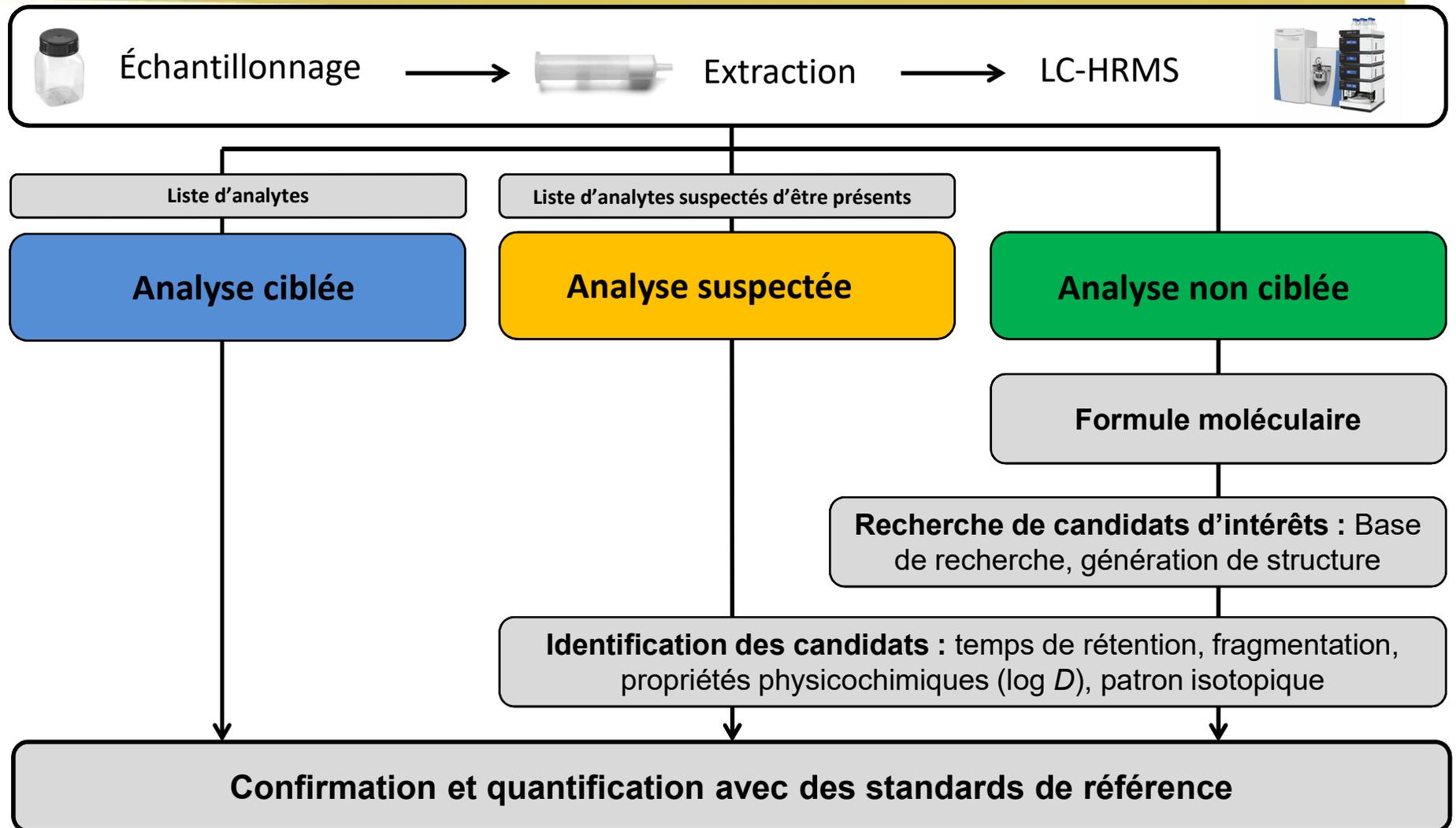
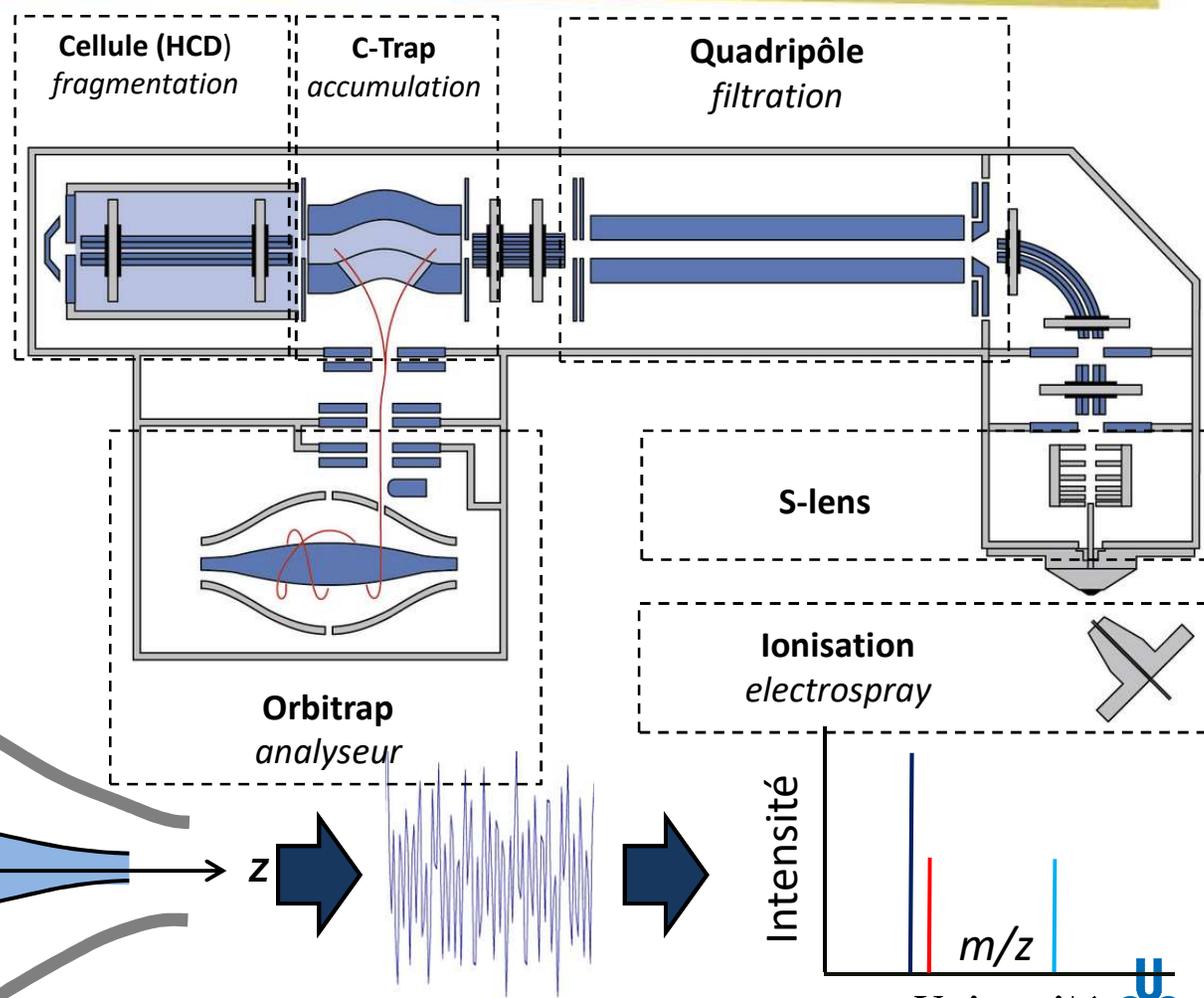


Figure 5-1. Diagramme de l'explication d'une démarche de dépistage non ciblé

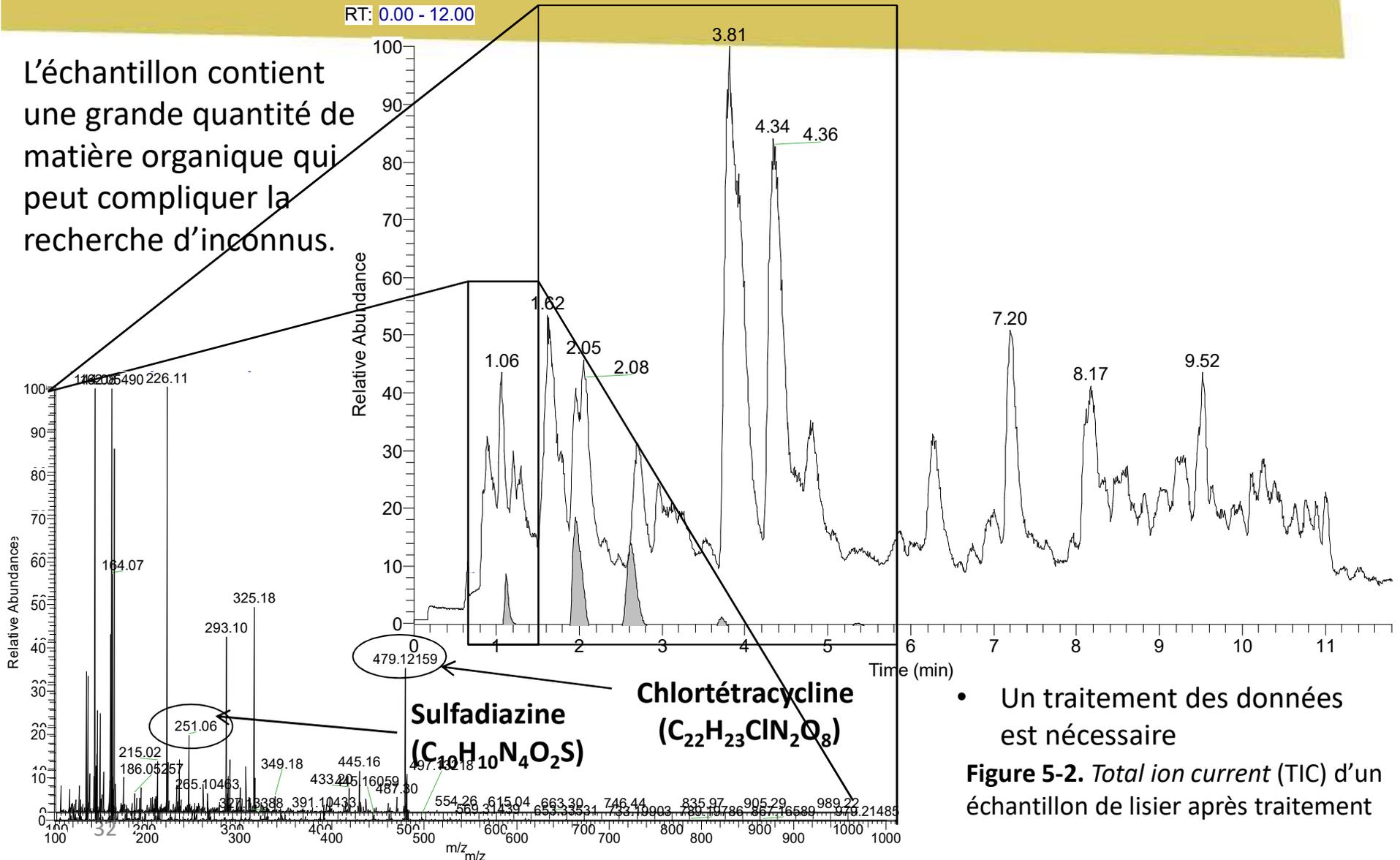
Haute résolution (LC-HRMS) Q-Exactive

- 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

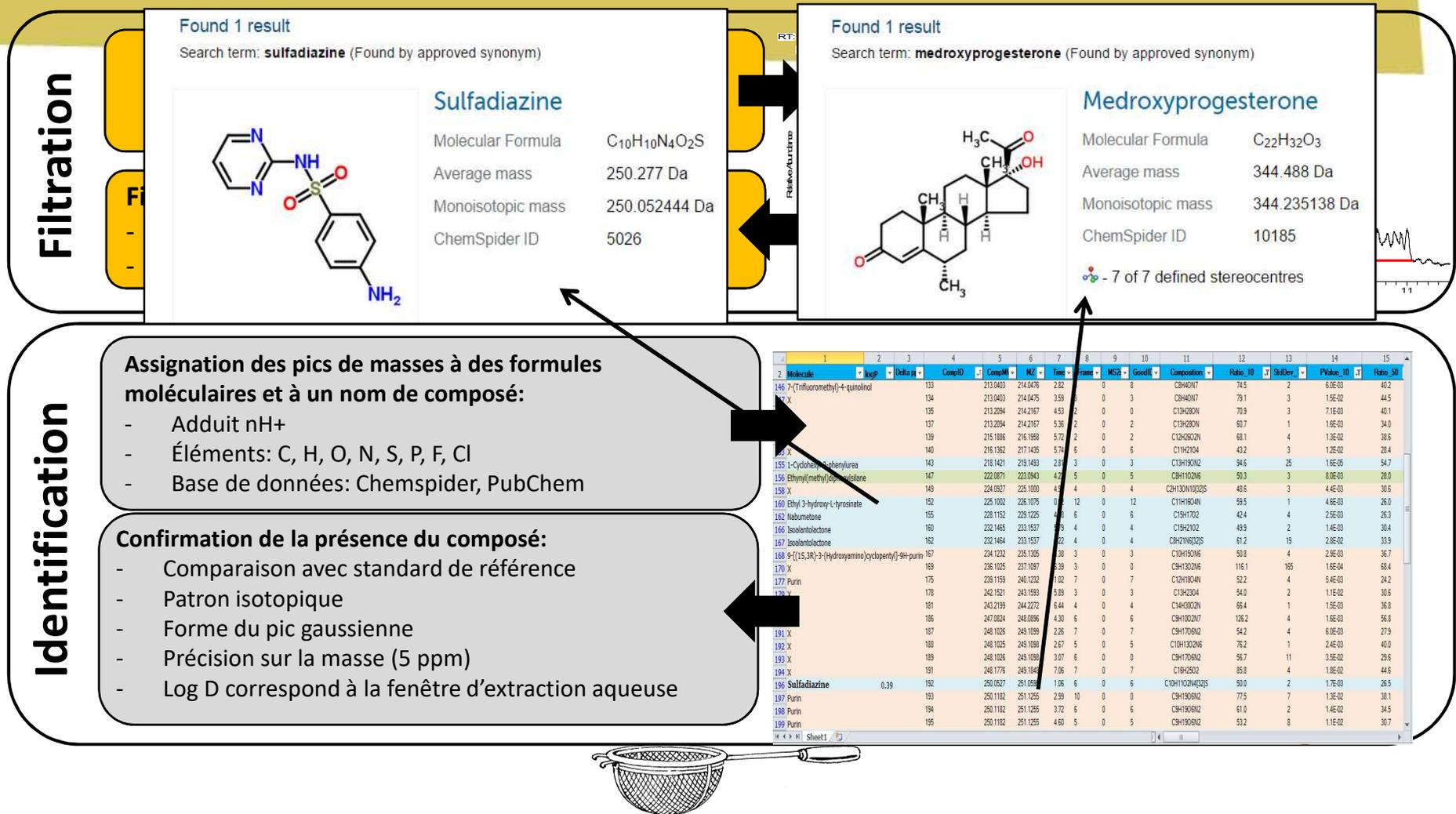
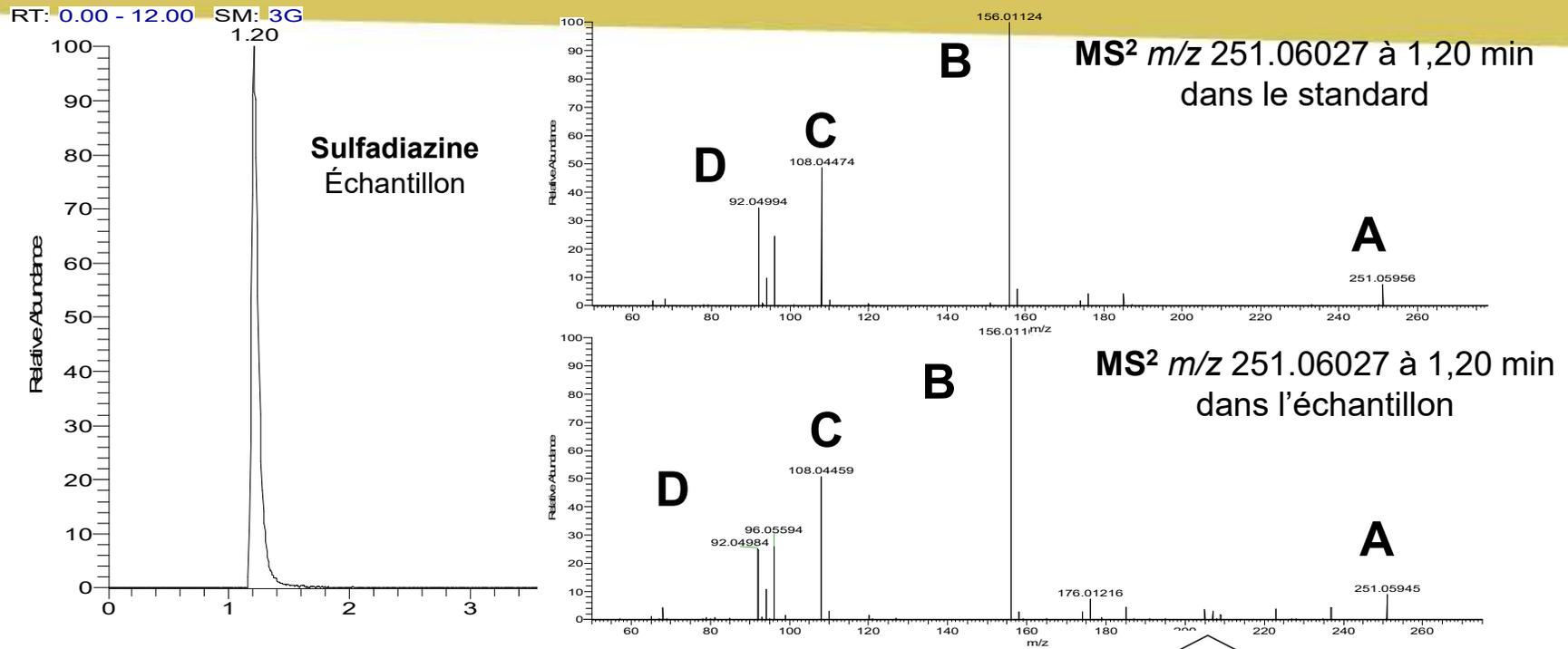


Figure 5-3. Diagramme de l'explication de la recherche de composés d'intérêt.

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.

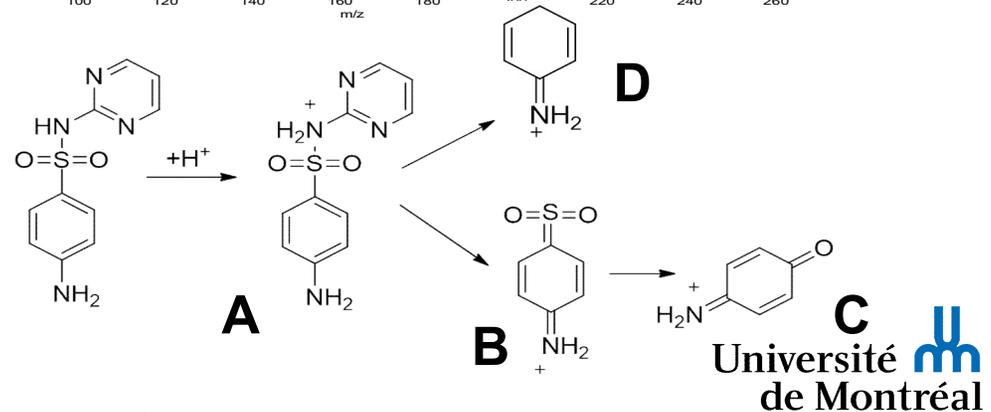


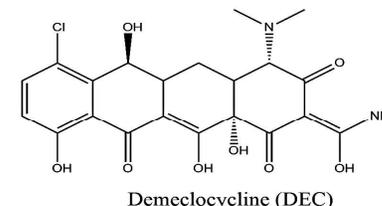
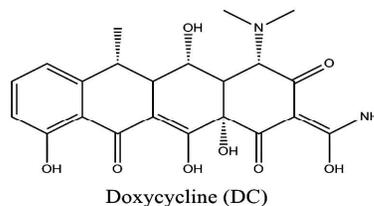
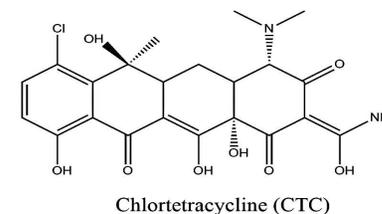
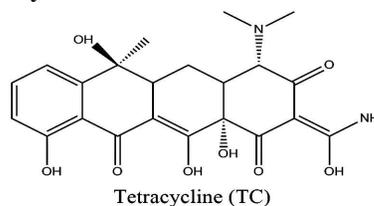
Figure 5-4. Identification de la sulfadiazine avec le mode DDA

Composés identifiés après traitement des données

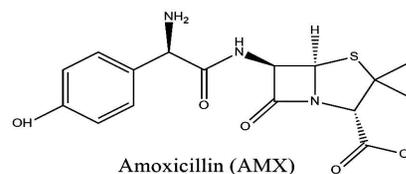
35

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

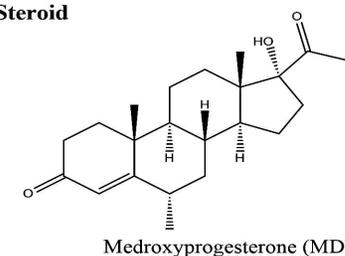
Tétracyclines



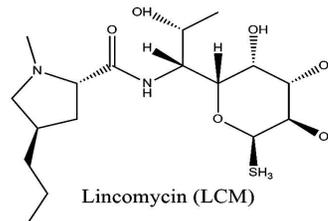
Beta-lactamides



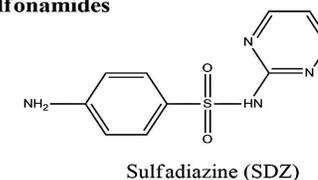
Steroid



Lincosamides



Sulfonamides



Analgesic

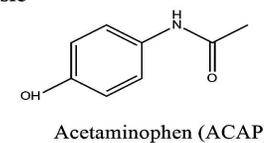


Figure 5-6. Structures des composés identifiés

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.

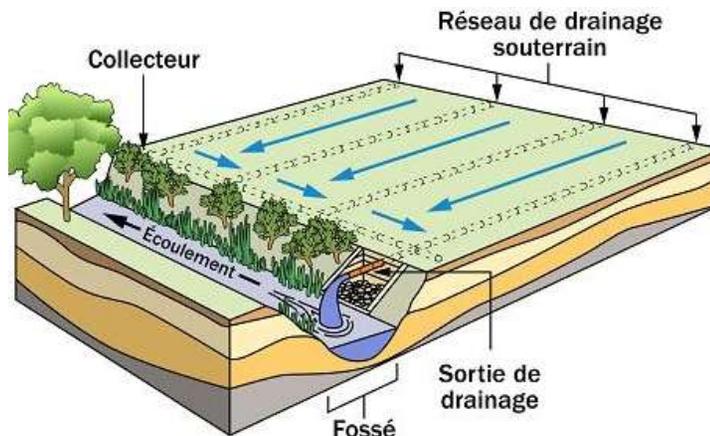


Figure 6-2. Exemple de réseau de drainage d'un champ



Figure 6-3. Champ expérimental après repousse des cultures

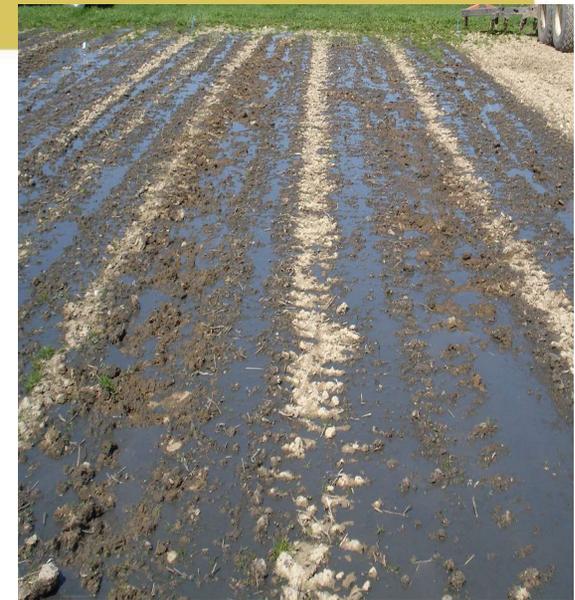


Figure 6-1. Champ expérimental après épandage



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

de Montréal

Analyses d'échantillons

37

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 (ng L^{-1})						Produits de dégradation (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 (ng.g^{-1})
 - dans le lisier ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
 - dans les eaux de drainage du champ (ng.L^{-1})

Distribution des antibiotiques dans les sols

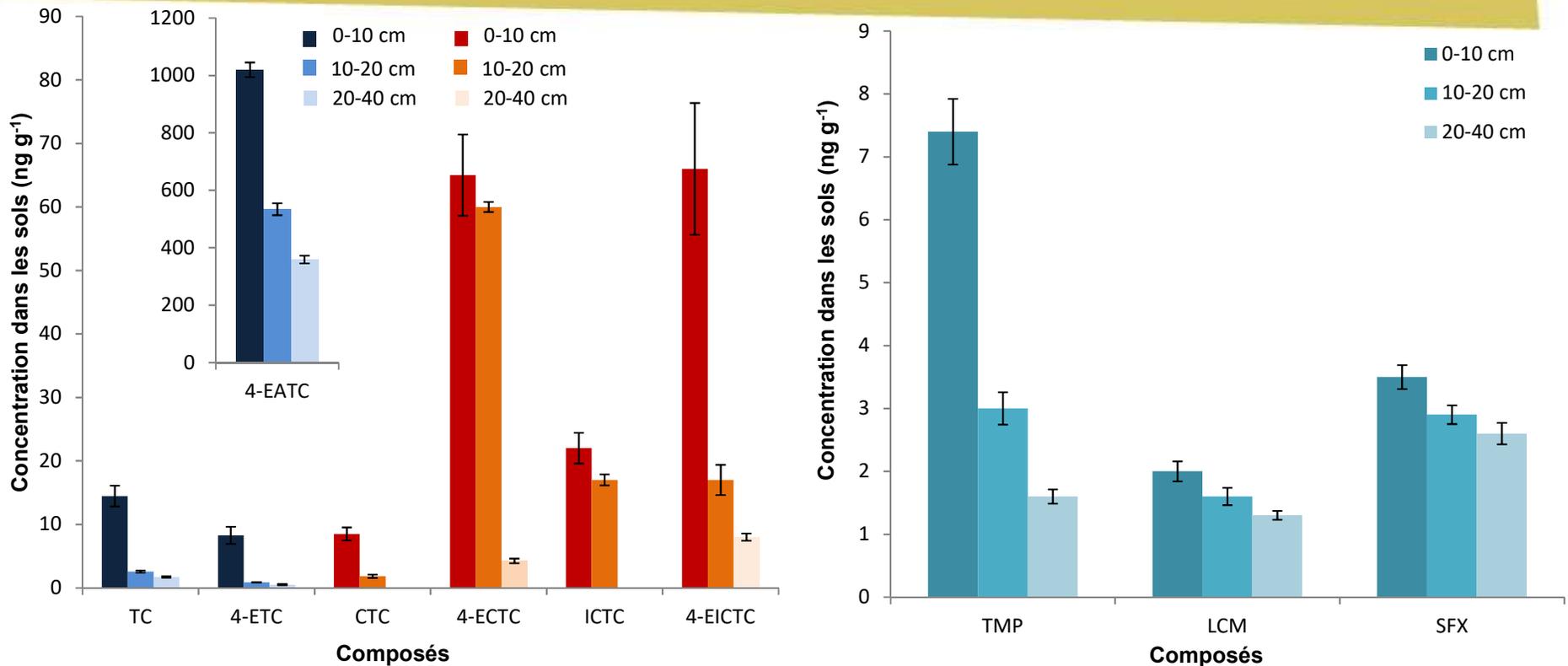


Figure 6-10. Distribution des antibiotiques vétérinaires (ng g⁻¹) de différentes classes en fonction de la profondeur du sol ($n = 3$).

- 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⁻¹).

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.

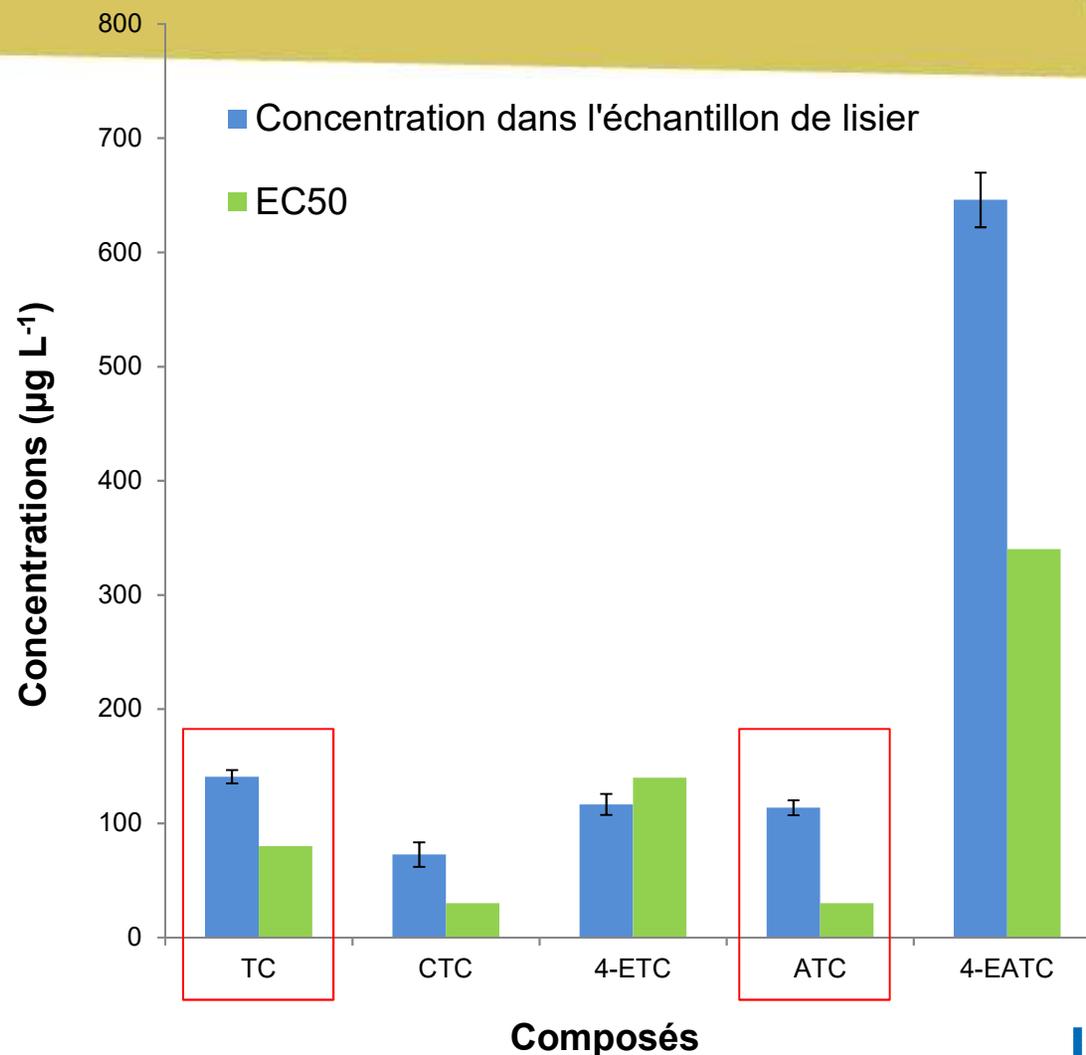
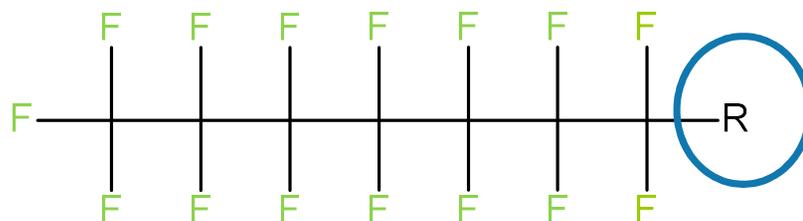


Figure 6-11. Concentration de la tétracycline et de ces produits de dégradation dans les échantillons de lisier de porc ($\mu\text{g L}^{-1}$) comparé à leurs EC_{50} sur des bactéries présentes dans des boues ($n = 3$)

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

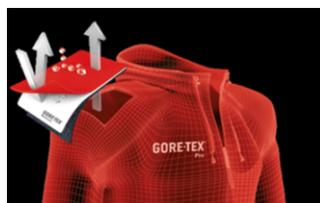
Fluoroalkylated surfactants (PFASs)



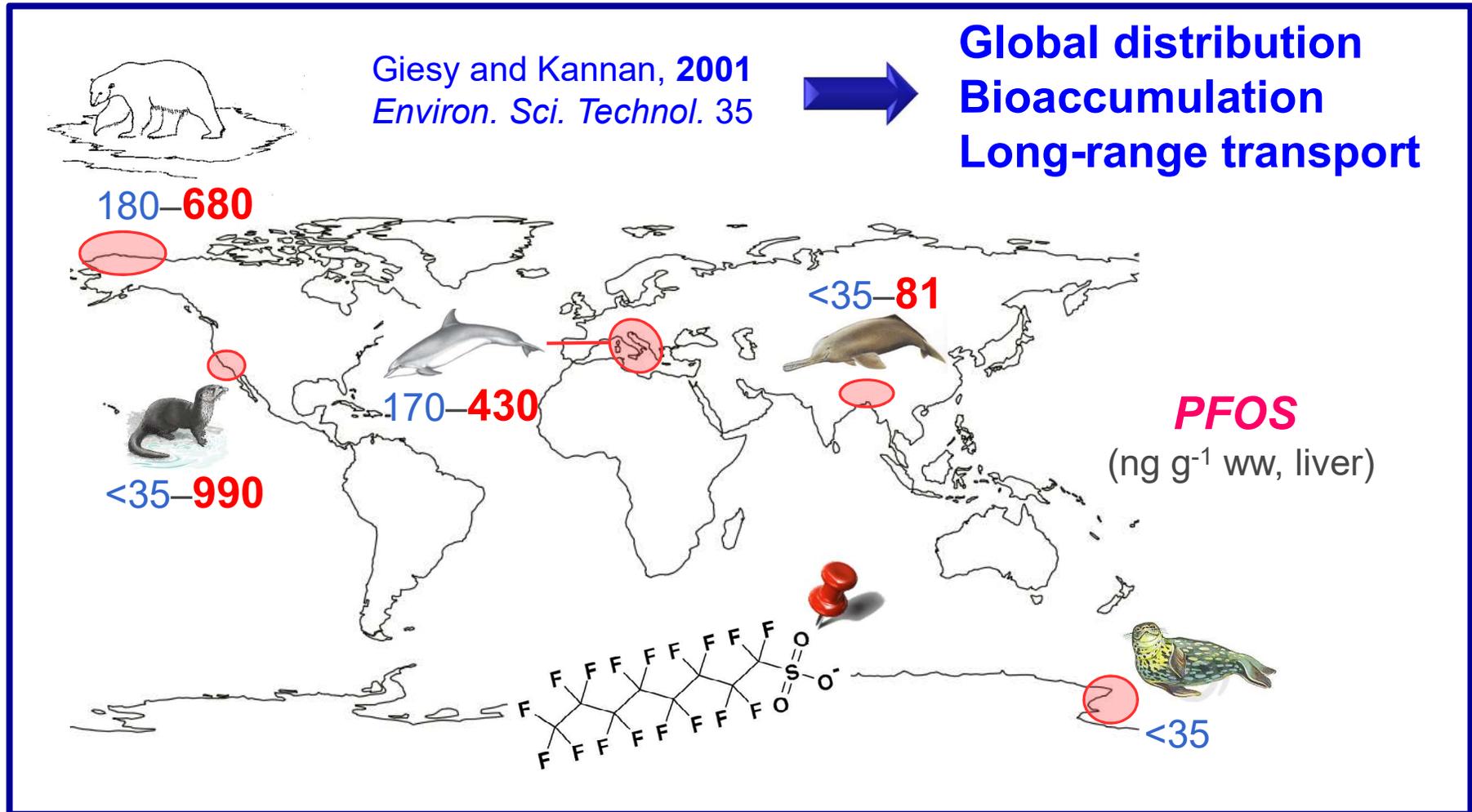
Fluoroalkylated chain + hydrophilic functional group

- 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

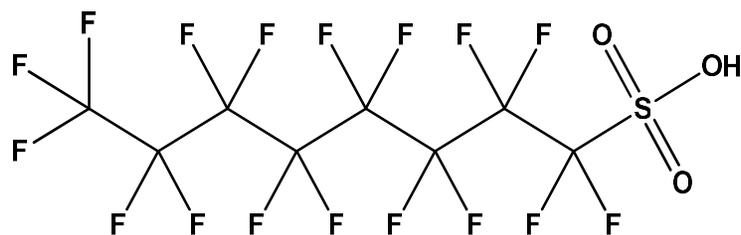
PFOS + long chain PFCAs

INTRODUCTION – PFASs

Anthropogenic origin, manufactured since the 1950s

Electrofluorination

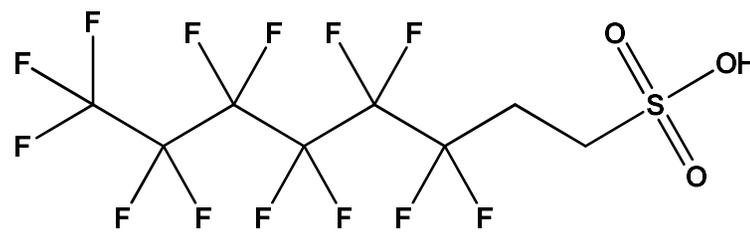
- 'Historic' synthesis pathway (**1940s**)
- **Per**fluoroalkyl compounds only
perfluoroalkyl acids, e.g. PFOS, PFOA
- Hallmark of the 3M Company



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**

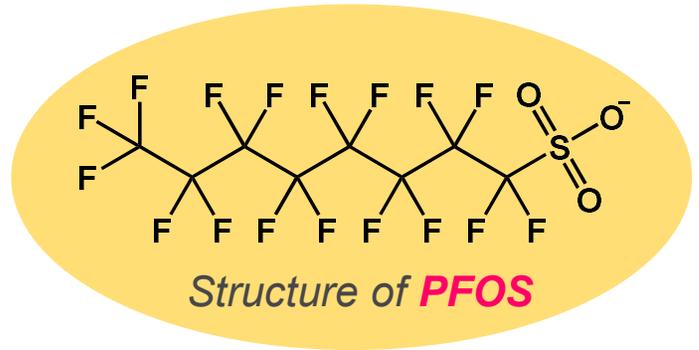
Global contaminants of aquatic environments

Persistent

Toxic

Bioaccumulative

Biomagnified in food webs



Regulated

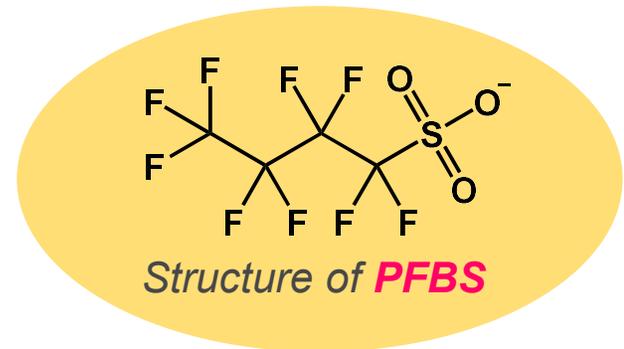
➔ **Phase-out of **PFOS****
Regulations for **PFOS/PFOA**

➔ **Shift toward alternatives**

Short-chain PFASs

Ethoxylated PFASs

Other chemistries

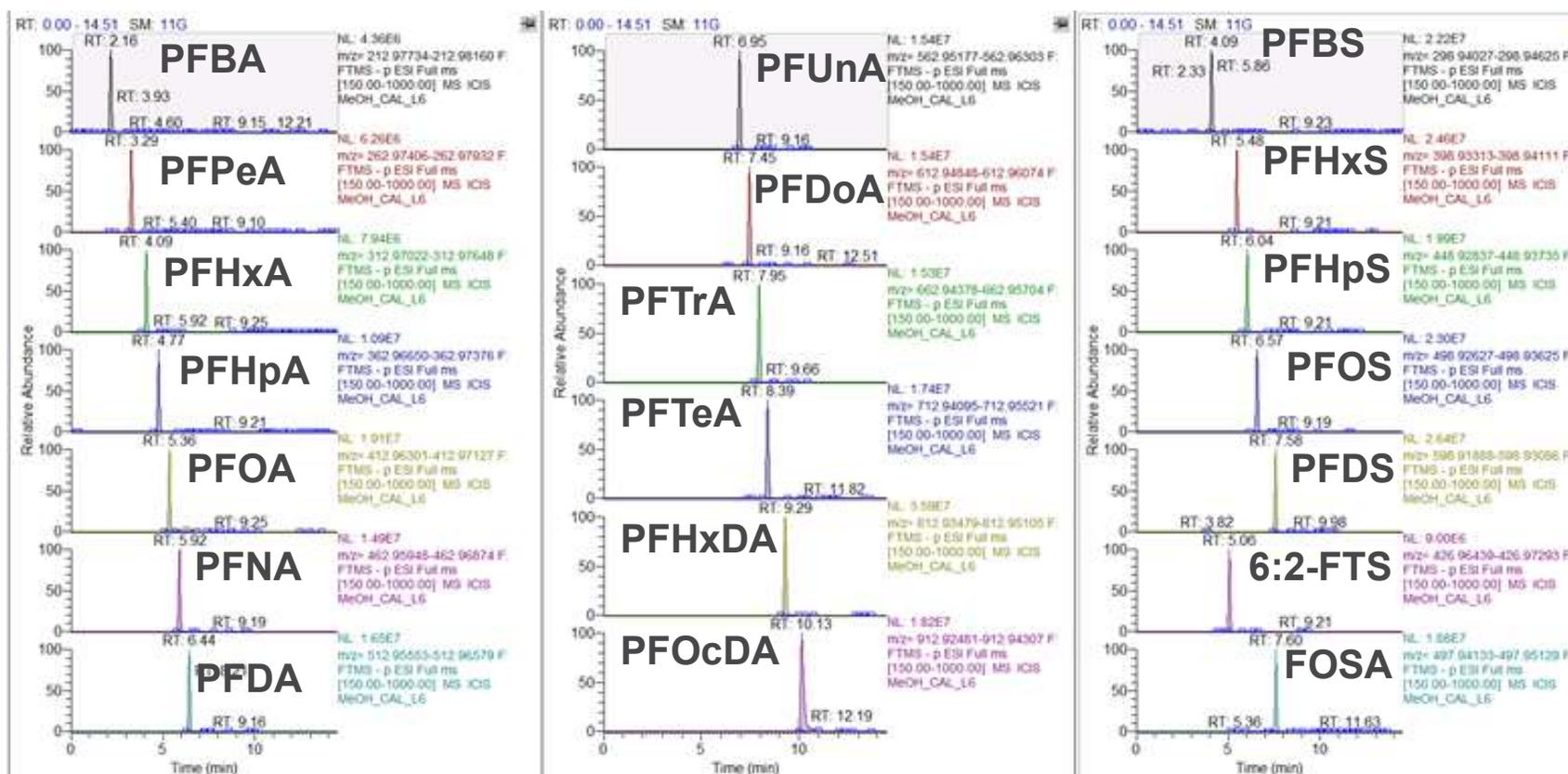


Unregulated

ANALYTICAL METHODS

Ultrahigh performance liquid chromatography (UHPLC)

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



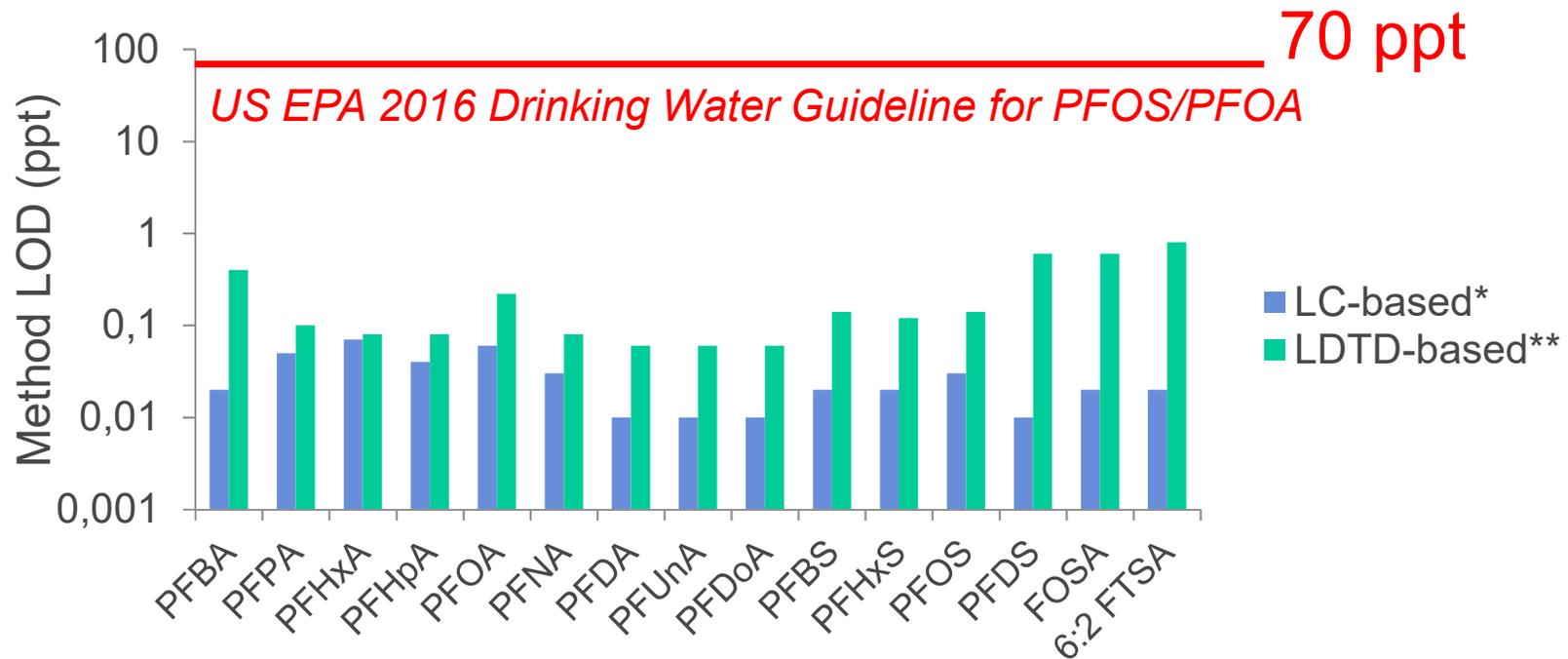
ANALYTICAL METHODS

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 water₆₀

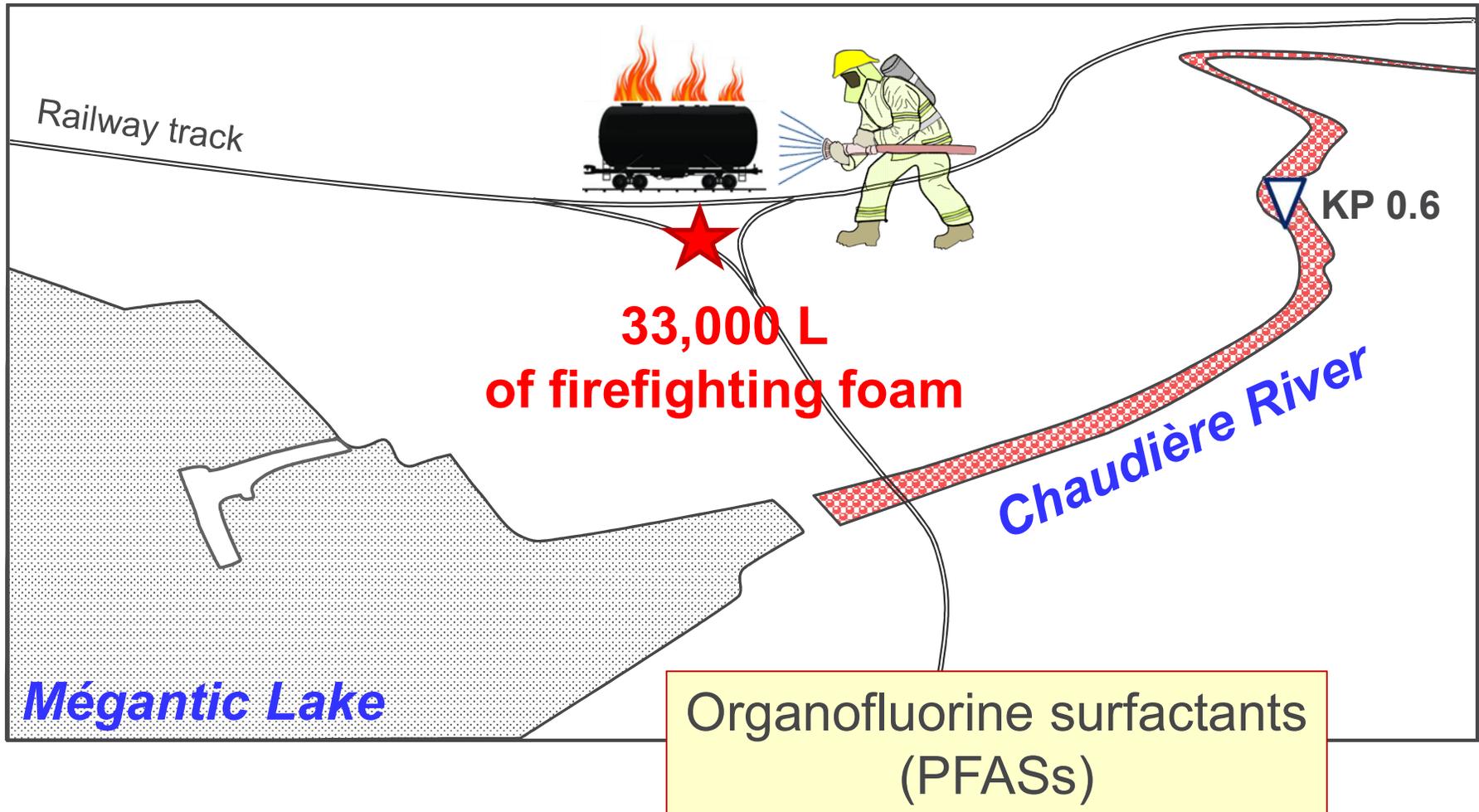
ENVIRONMENTAL ASSESSMENT

Monitoring study at the Lac-Mégantic railway accident site



ENVIRONMENTAL ASSESSMENT

Monitoring study at the Lac-Mégantic railway accident site

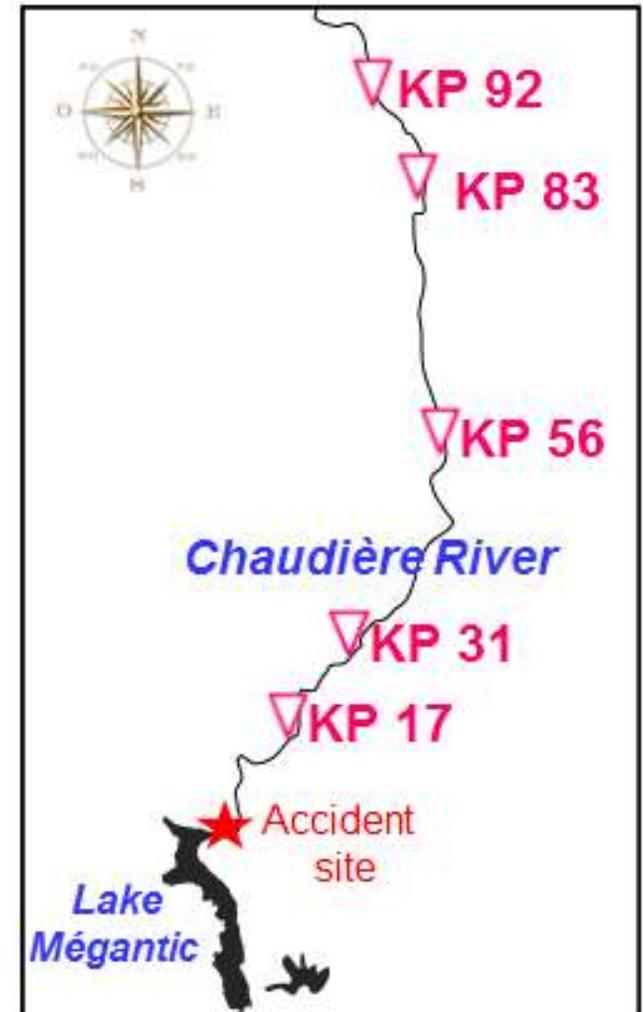
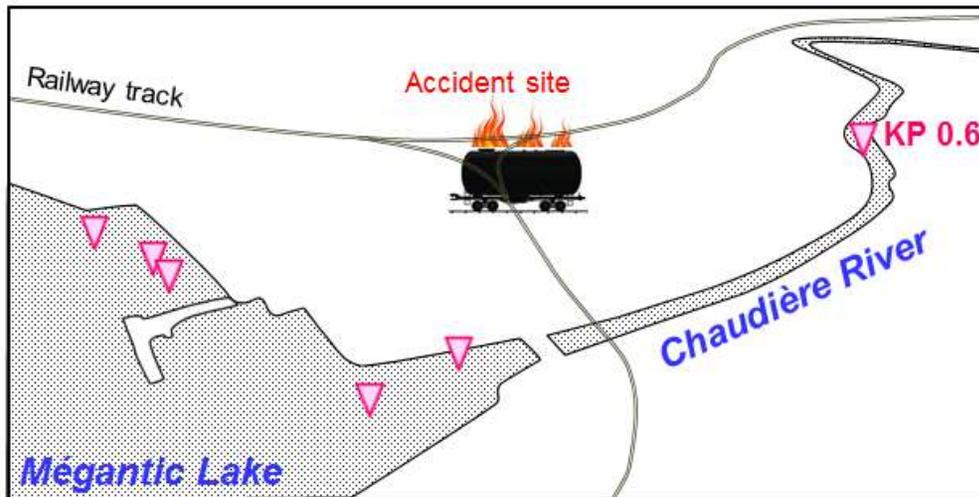


Collection of fish and sediments

Multiple campaigns in 2013 & 2014



Close to the accident site

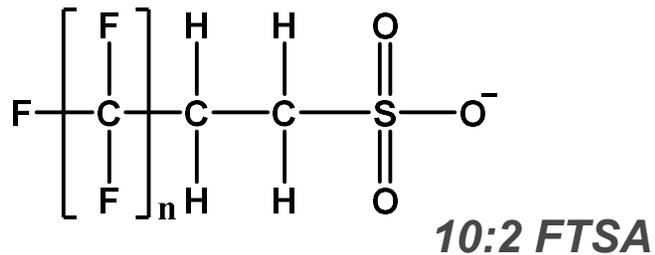


Gradient along the Chaudière

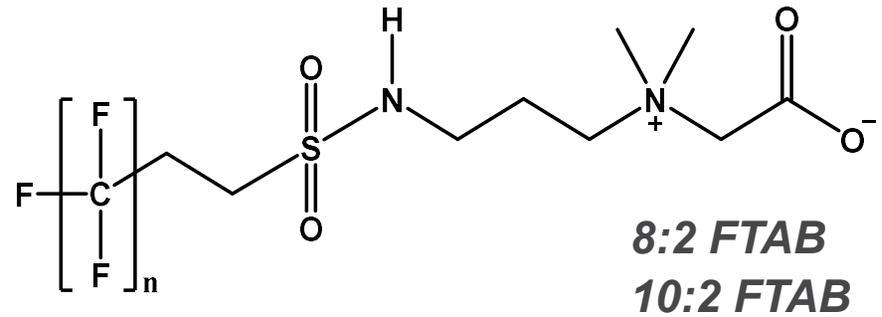
ENVIRONMENTAL ASSESSMENT

PFAS identified for the first time in any environmental sample

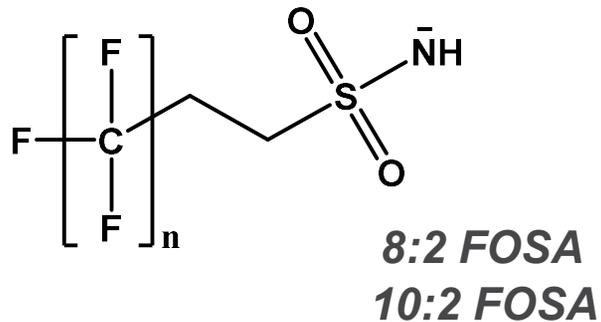
Fluorotelomer sulfonates



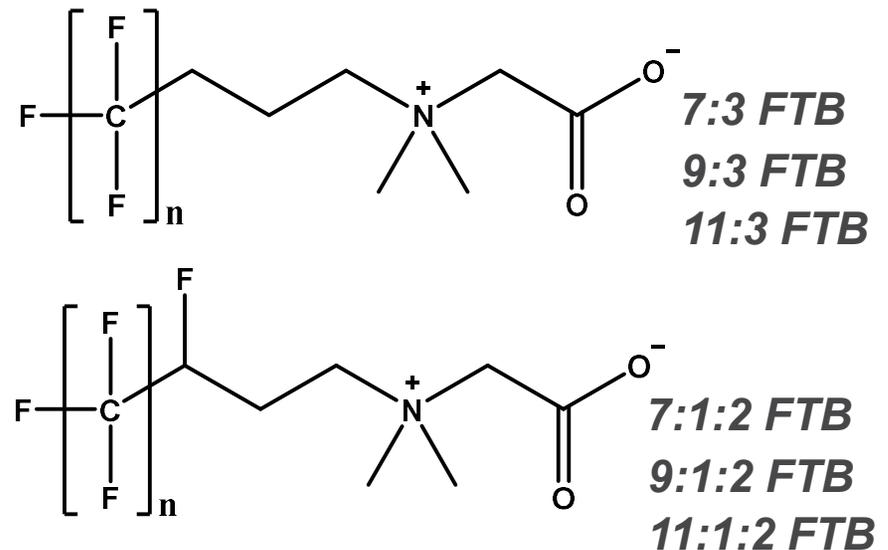
Fluorotelomer sulfonamido betaines



Fluorotelomer sulfonamides

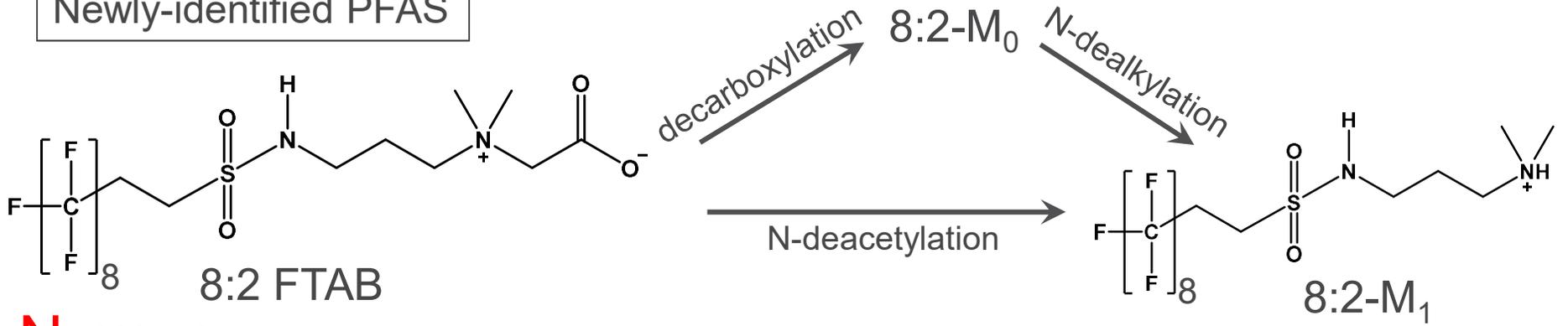


Fluorotelomer betaines

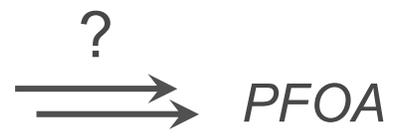
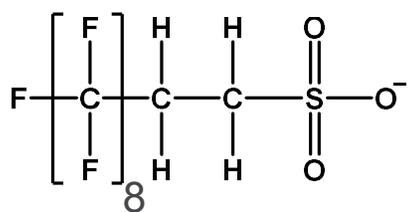
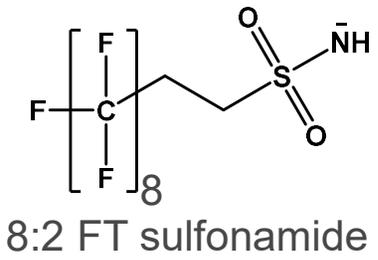


Relevance of discovery: new PFAS could sustain old ones...

Newly-identified PFAS



New ones...



Regulated PFASs
Phased out

...can lead to old ones!

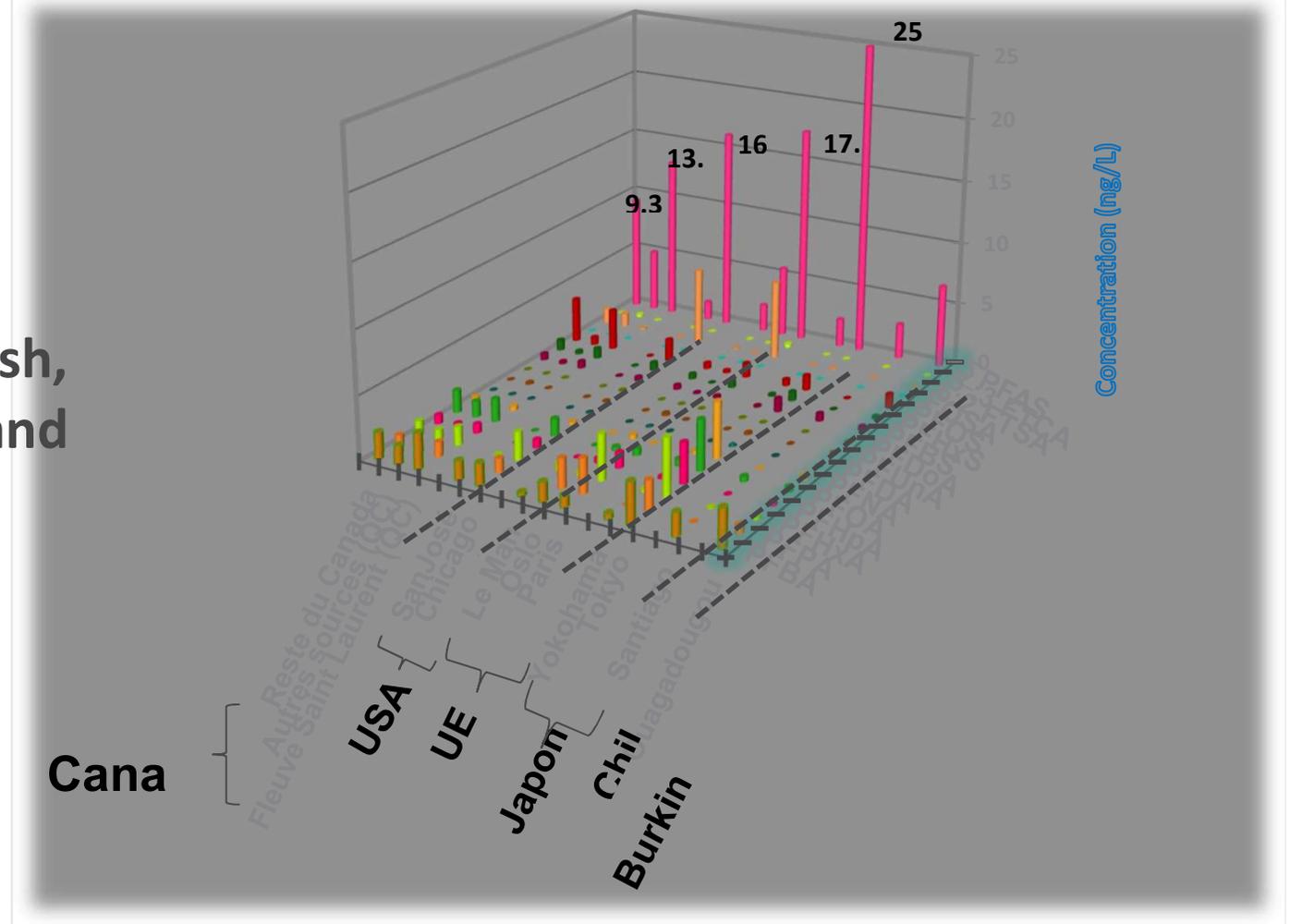


Results and Discussion

Profile of target PFAS

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

Fig.2 : PFAS concentration (ng L⁻¹) 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

