

Contaminants Émergents et PFAS

Sébastien Sauvé

Professeur en chimie environnementale

sebastien.sauve@umontreal.ca

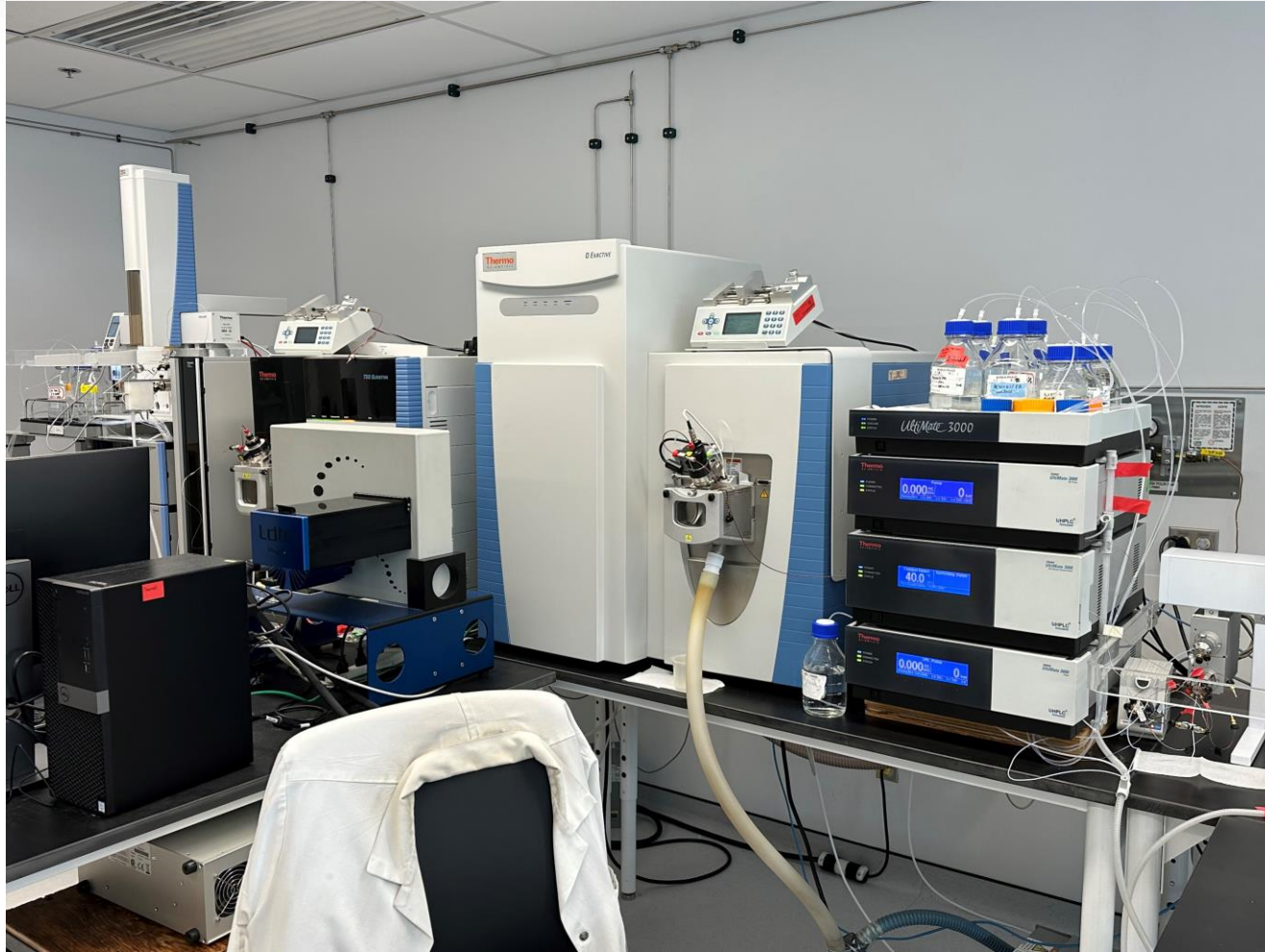
Campus Mil



Laboratoire de chimie



Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse



Contaminants d'intérêt émergent

- « Contaminants émergents" vocable plus court pour contaminants d'intérêt émergent
- Nouvelles molécules qui sont vraiment émergentes
- Vieux contaminants – qui redeviennent pertinents et donc émergents
- « nouveaux » contaminants dont on vient de réaliser l'importance mais qui sont là depuis très longtemps (e.g. hormones ou métaux)
- Statut « Émergent » lié au manque d'information

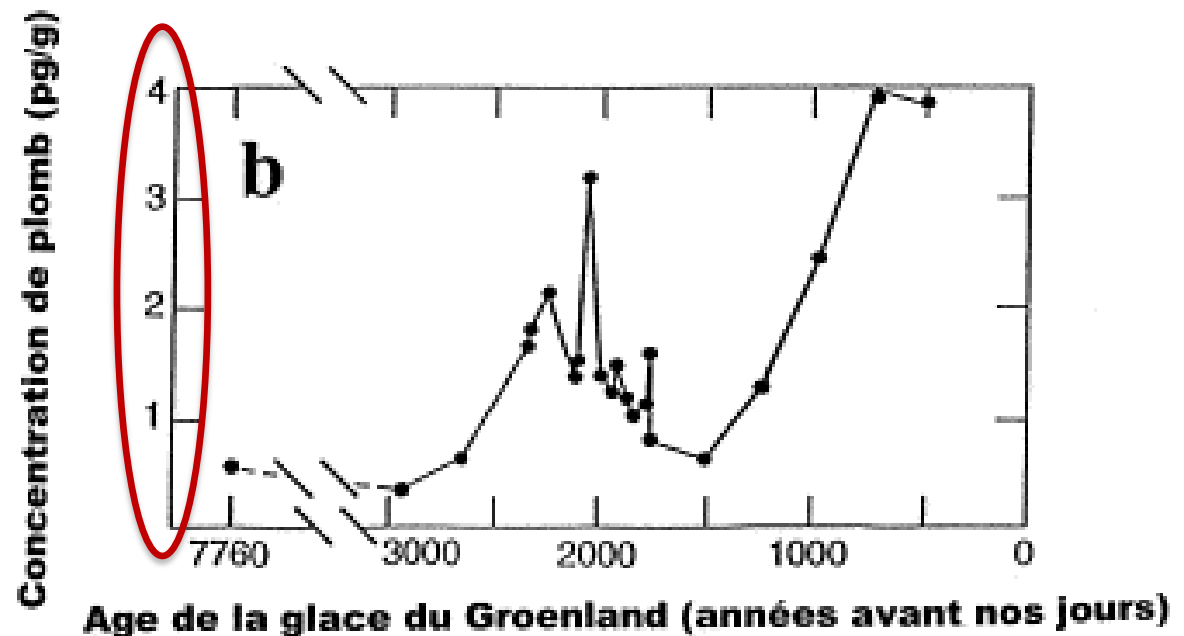
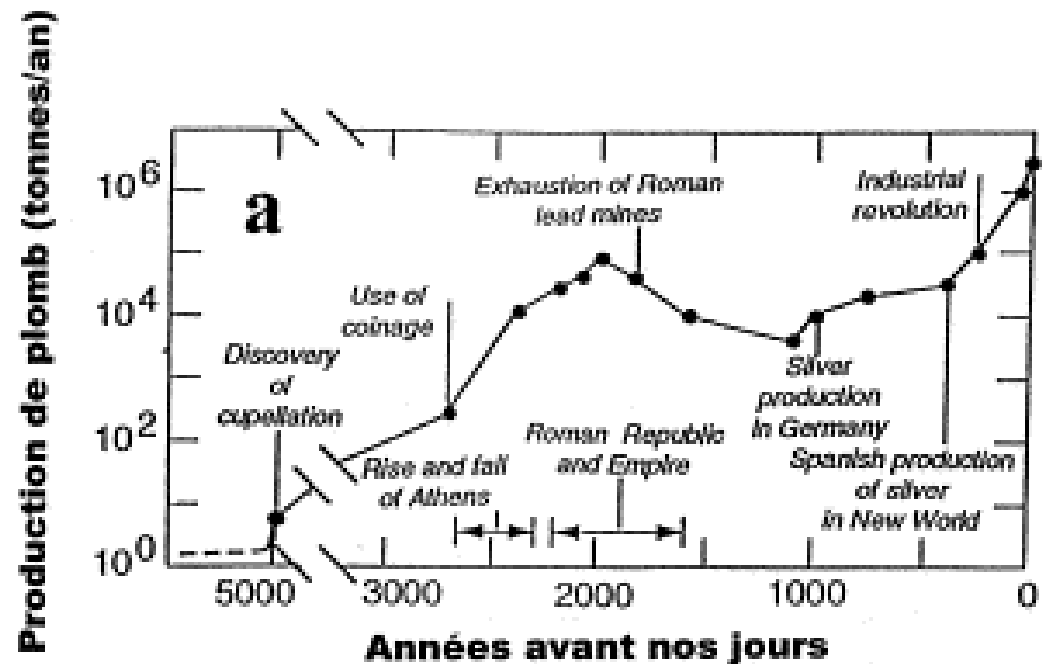
Séquence de « nouveautés » pour les pesticides

- Arséniate de plomb
- DDT
- Organophosphorés
- Atrazine
- Néonicotinoïdes
- Glyphosate

Plomb

- Le plomb a « émergé » avec les Grecs et les Romains dans l'Antiquité
- Apport colossal avec l'exploitation du charbon et la révolution industrielle
- Utilisé comme additif dans l'essence
- Encore présent en excès beaucoup trop souvent dans l'eau *potable*
- Pas fini d'en entendre parler...

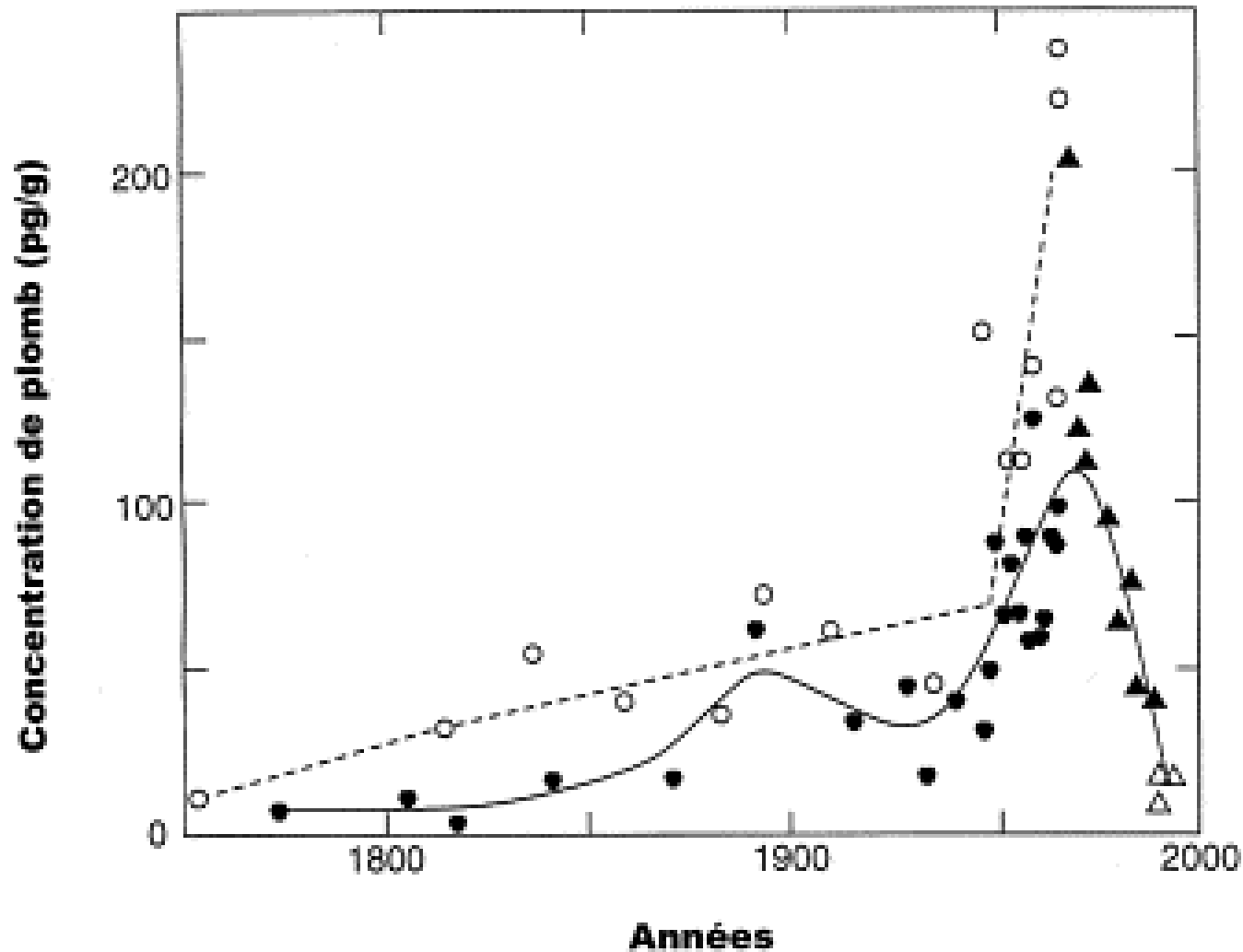
Plomb



C Boutron, K Rosman, C Barbante, M Bolshov, F Adams, S Hong, C Ferrari. 2004. L'archivage des activités humaines par les neiges et glaces polaires : le cas du plomb. Comptes Rendus Géosciences 336:846-867

Plomb dans la glace

C Boutron, K Rosman, C Barbante, M Bolshov, F Adams, S Hong, C Ferrari. 2004. L'archivage des activités humaines par les neiges et glaces polaires : le cas du plomb. *Comptes Rendus Géosciences* 336:846-867



Plomb aujourd'hui!

- Neurotoxique - limite acceptable sans équivoque
- Réduit le quotient intellectuel des enfants
- Pas de niveau d'exposition jugé sécuritaire



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).

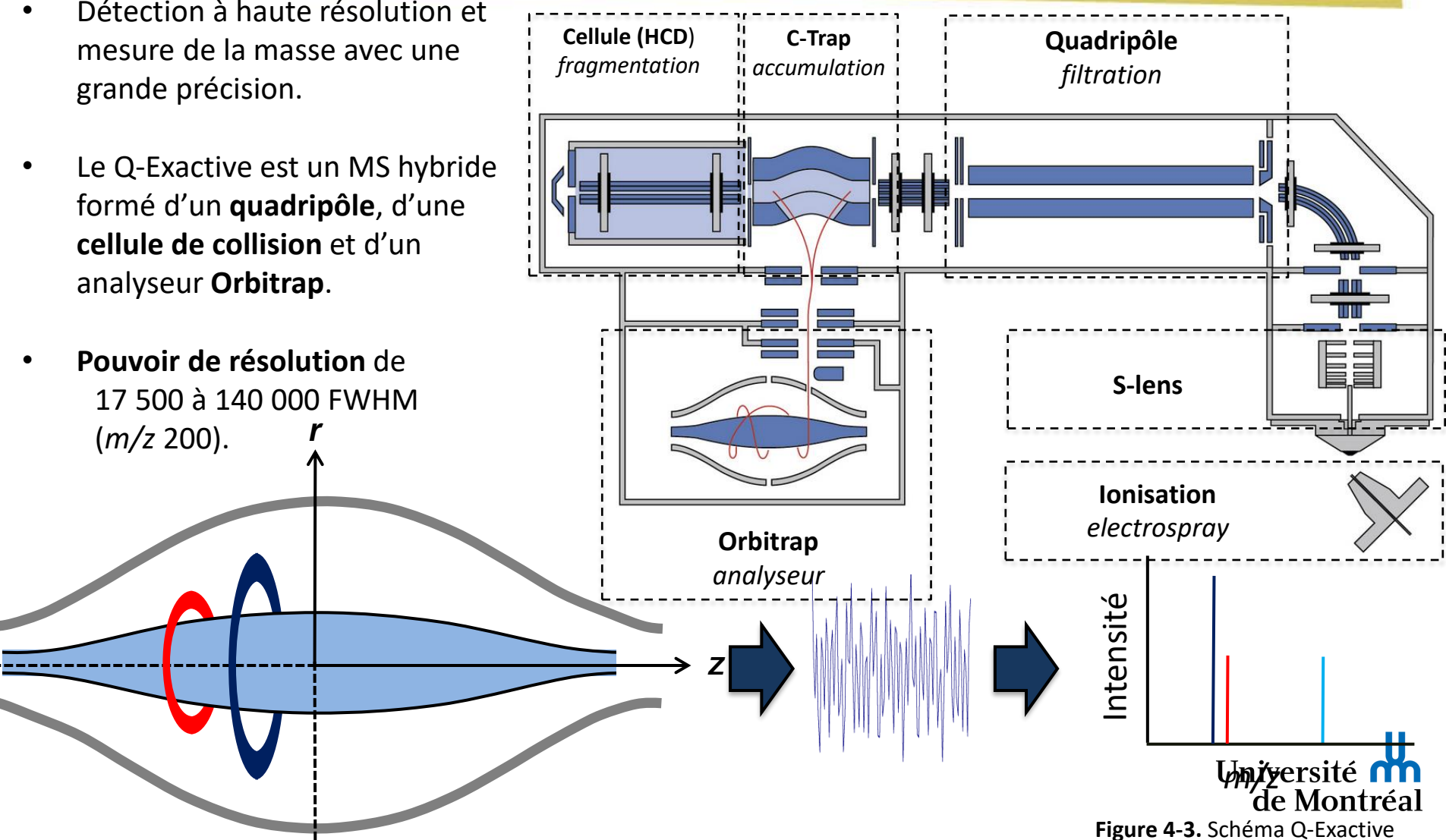
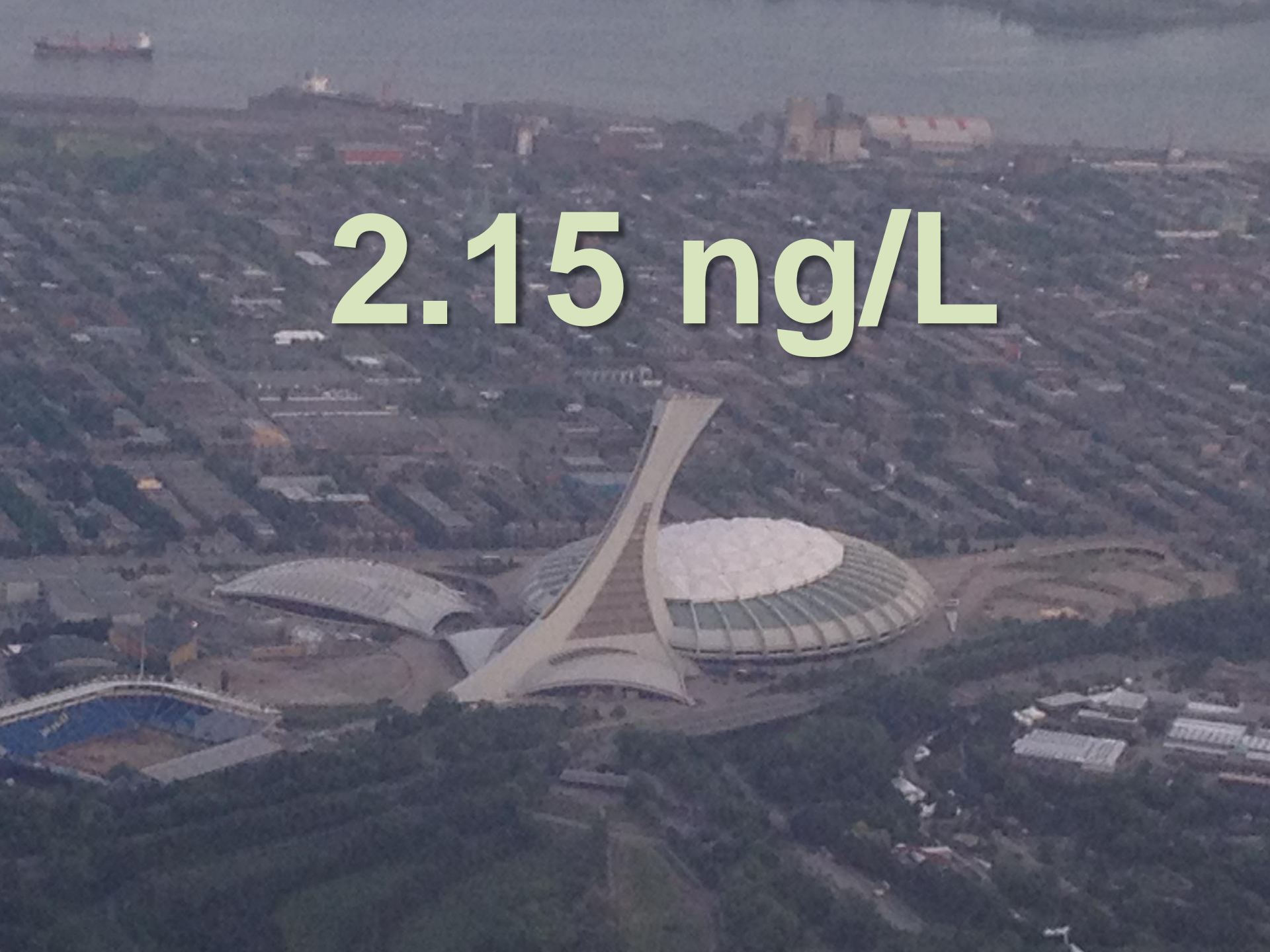


Figure 4-3. Schéma Q-Exactive

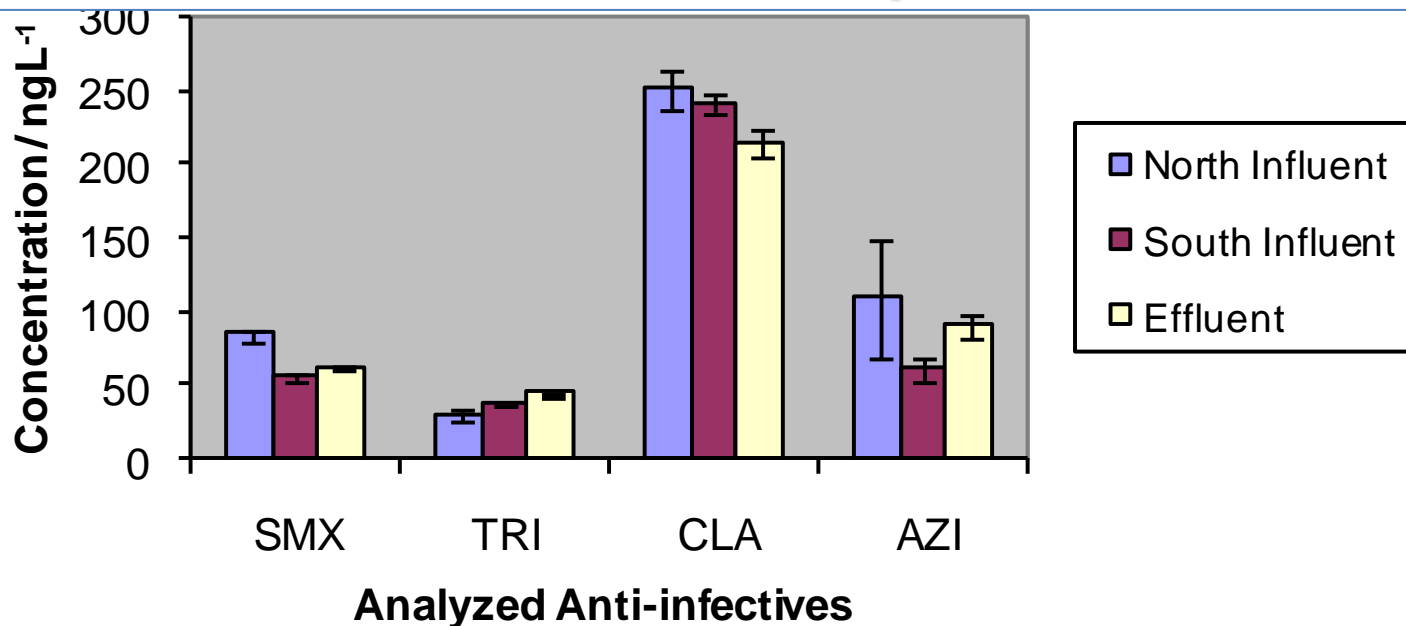
2.15 ng/L



Montréal Avril 2006

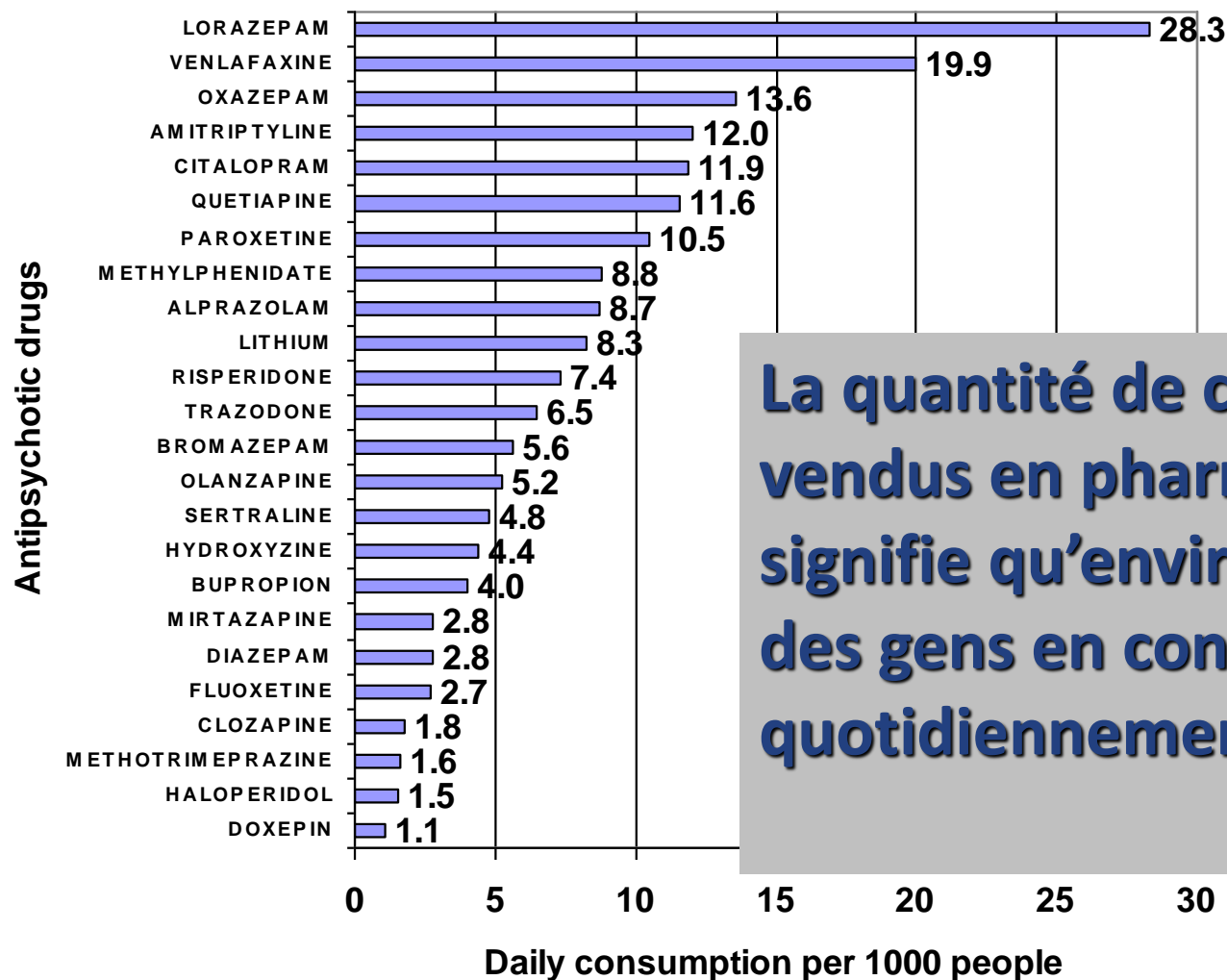
City of Montréal Wastewater Treatment Plant

1 tonne de molécules d'antibiotiques annuellement



➤ 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.

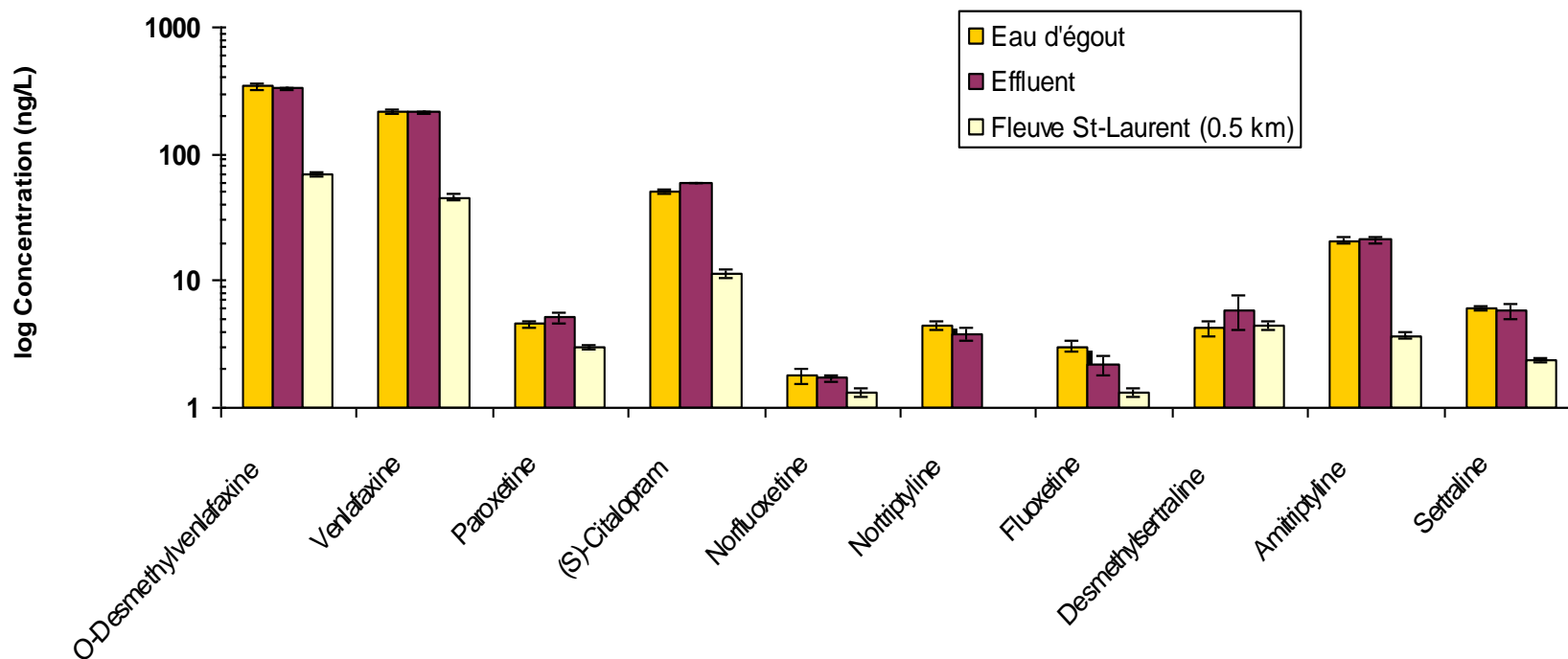
Antidépresseurs, antipsychotiques



La quantité de comprimés vendus en pharmacie signifie qu'environ 20% des gens en consomment quotidiennement

Antidépresseurs, antipsychotiques

Concentration Antidépresseurs (Tricycliques, Inhibiteurs sélectifs de recapture de la serotonine - ISRS)

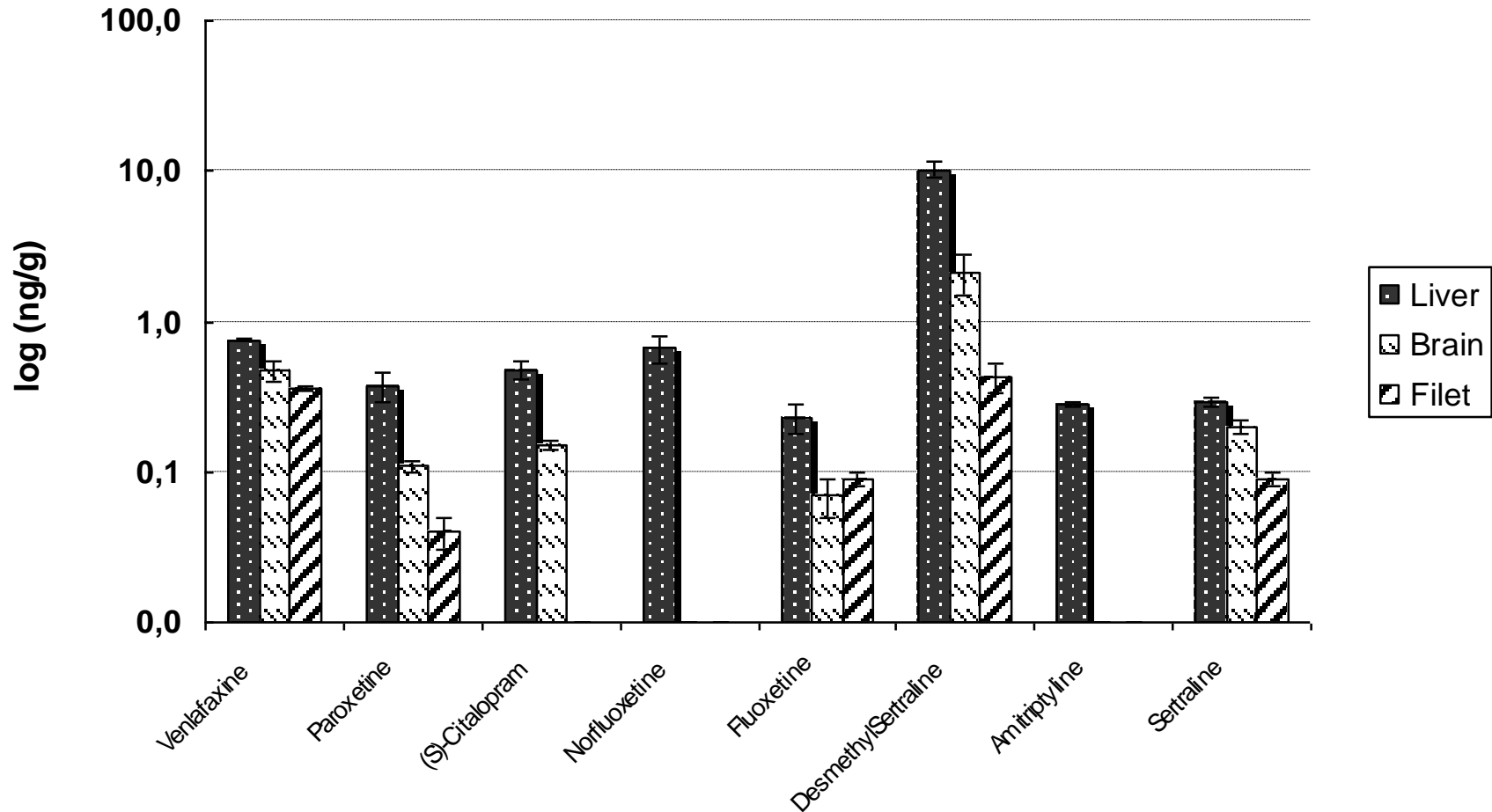


➤ Lajeunesse A, Gagnon C*, Sauvé S. 2008. Determination of basic antidepressants and their N-desmethyl metabolites in raw sewage and wastewater using solid-phase extraction and liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytical Chemistry* 80:5325-5333.



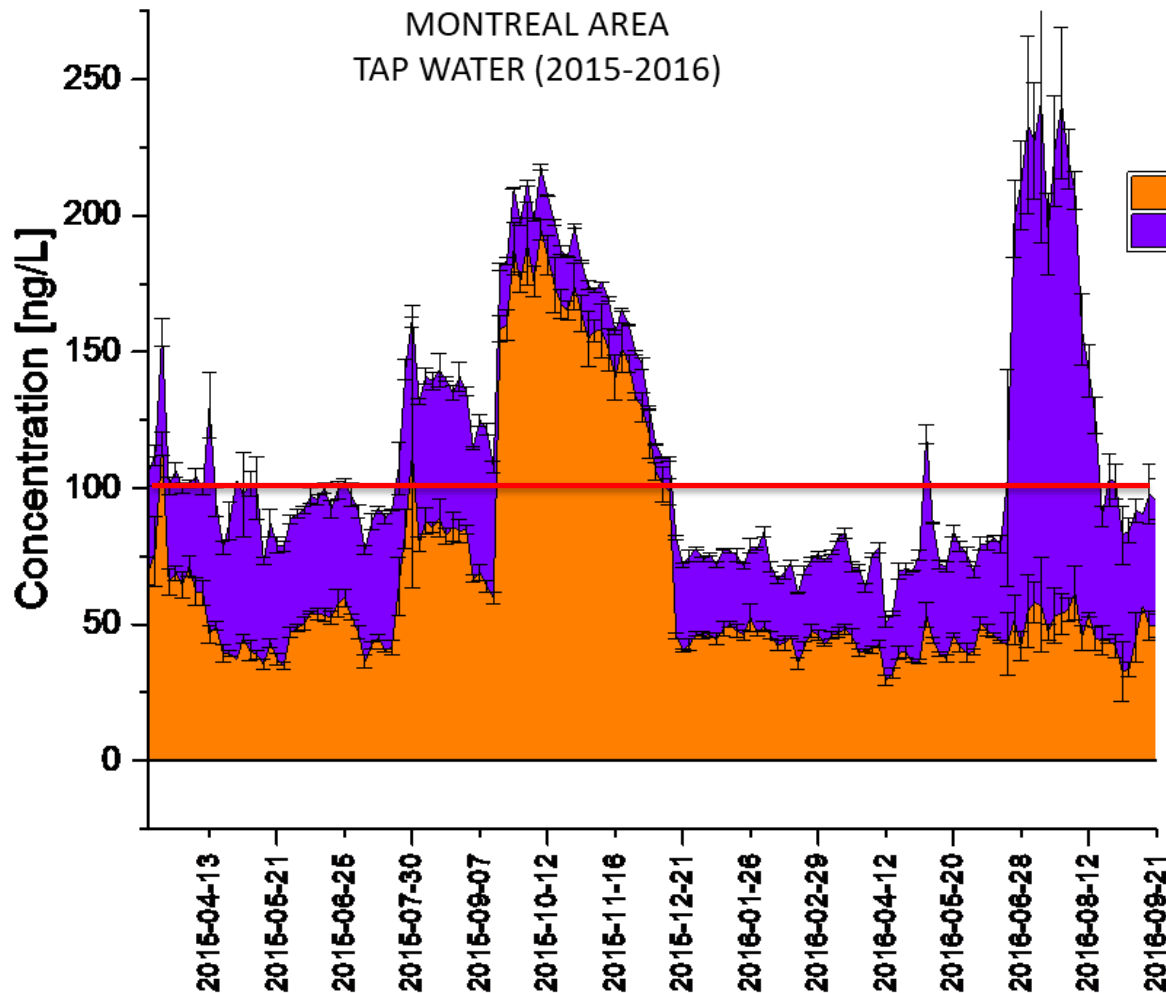
Accumulation dans les truites

Detected antidepressants - Extracted tissues



Lajeunesse A, Gagnon C, Gagné F, Louis S, Čejka P, Sauvé S. 2011. Distribution of antidepressants and their metabolites in brook trout exposed to municipal wastewaters before and after ozone treatment - Evidence of biological effects. *Chemosphere* (doi:10.1016/j.chemosphere.2010.12.02).

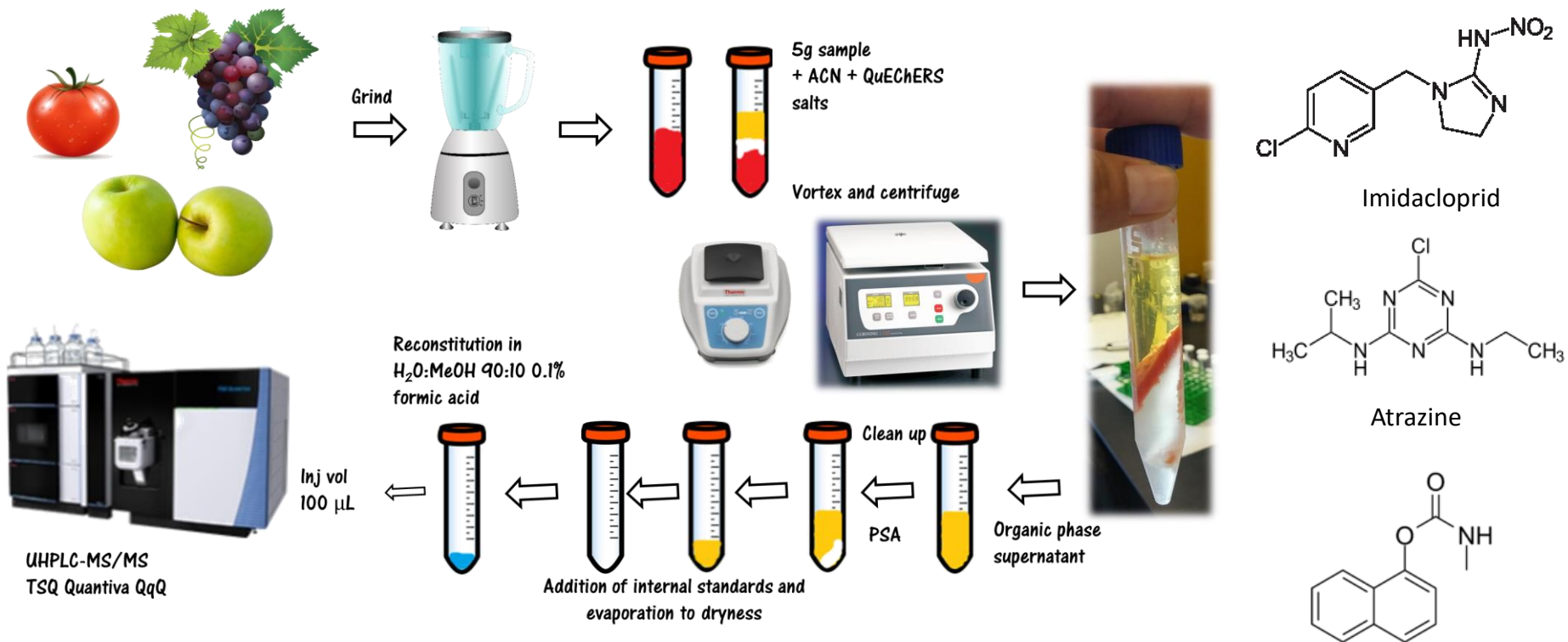
Triazines dans l'eau du robinet



**~40-90
tonnes
par an**

UE: 100 ng/L
OMS: 100 000 ng/L
EPA: 3000 ng/L
Canada: 5000 ng/L
Québec: 3500 ng/L

METHOD PERFORMANCE AND PROCEDURE IN FOOD COMMODITIES: 22 PESTICIDES (7 FAMILIES)



Matrix	Linearity range [ng·g ⁻¹]	R ²	LOD [ng·g ⁻¹]	Accuracy %	Recovery %
Tomate	0.5-600	0.9901-1.0000	0.4 - 2	74 - 109	71 - 122
Lettuce	0.5-600	0.9960-1.0000	0.05 - 0.7	77 - 116	82 - 106
Apple	0.5-600	0.9901-1.0000	0.08 - 1.2	73 - 118	72 - 107
Grape	0.5-600	0.9901-0.9983	0.5 - 1.8	81 - 115	72 - 111

Comparaison Bio vs. conventionnel

	Organic	Conventional
Positive samples (22 pesticides)	21%	52%
Positive samples (8 neonicotinoids)	17%	43%
Average Σ_{22} Pesticides [$\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$]	3	12.2
Average Σ_8 Neonicotinoids [$\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$]	2.6	7.5

Montiel-León JM et al. 2019. Occurrence of pesticides in fruits and vegetables from organic and conventional agriculture by QuEChERS extraction liquid chromatography tandem mass spectrometry. Food Control 104:74-82.



Algal Blooms, Treatment, Risk Assessment, Prediction and Prevention through Genomics

Sébastien Sauvé (PL)

Jesse Shapiro (Co-PL)

Sarah Dorner (Co-PL)

Jérôme Dupras (GE³LS)

Dana Simon (Project Manager)

Université de Montréal

Université de Montréal

Polytechnique Montréal

Université du Québec en Outaouais

Université de Montréal

Un projet réalisé grâce à la contribution de



World's Largest Research Initiative on Blue-Green Algae

- 12,3M\$ over four years
- 30+ research institutions and partners: local, provincial, federal and international



Adopte-un-Lac

Sampling date	Sampling site	ANA-a	[Asp ³]MC-RR	MC-RR	MC-LR	MC-HiLR	MC-LA	AP-A	AP-B
2018-05-26	Lac Juneau	ND	ND	ND	89 ± 61	ND	ND	ND	ND
2018-06-03	Lac aux Bouleaux	32 ± 45*	ND	ND	47 ± 67*	52 ± 38	ND	ND	ND
2018-06-25	Lac Moffatt	ND	ND	18 ± 26*	85 ± 60	ND	ND	ND	ND
2018-07-14	Lac Roxton	ND	ND	ND	ND	111 ± 58	23 ± 10*	ND	1,160 ± 870
2018-07-28	Réservoir Choinière	38 ± 53*	ND	ND	1,240 ± 460	ND	ND	ND	107 ± 4
2018-07-28	Lac Brome	35 ± 49*	ND	49 ± 1	ND	ND	ND	ND	ND
2018-07-28	Lac Memphrémagog	ND	252 ± 142	278 ± 27	3,500 ± 920	ND	80 ± 6*	8,280 ± 170	10,000 ± 3200
2018-07-28	Lac Waterloo	ND	ND	ND	ND	70 ± 21	ND	ND	162 ± 14
2018-08-05	Lac à la Tortue	ND	24 ± 33	ND	37 ± 23*	ND	ND	ND	ND
2018-08-22	Lac McKay	54 ± 33	ND	ND	29 ± 10*	65 ± 18	690 ± 200	ND	ND
2018-09-01	Lac Pohénégamook	23 ± 33*	ND	ND	48 ± 16*	30 ± 4*	ND	85 ± 17	53 ± 10
2018-09-03	Lac aux Cygnes	79 ± 12	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
2018-09-03	Lac René	59 ± 38	ND	ND	138 ± 58	ND	ND	ND	ND
2018-09-17	Lac des Îles	54 ± 1	ND	ND	64 ± 33	ND	ND	ND	ND
2018-09-19	Muskrat Lake, ON	58 ± 2	ND	17 ± 12*	306 ± 28	32 ± 25*	ND	88 ± 20	83 ± 30
2018-09-30	Lac Mimi	ND	32 ± 5	ND	108 ± 9	ND	ND	ND	ND

<https://fas.umontreal.ca/adopte-un-lac/>

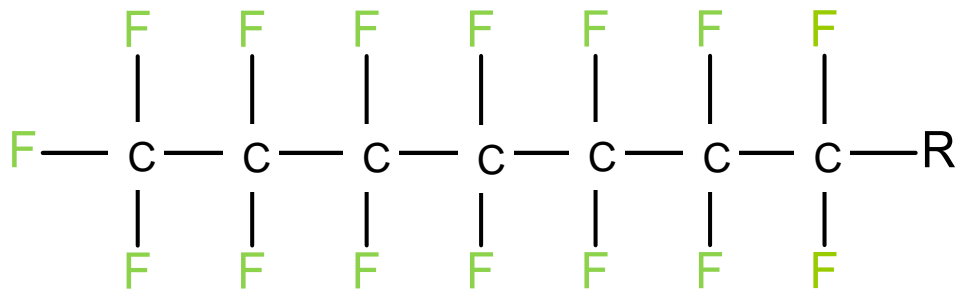


PFAS

- Les substances perfluoroalkyliques et polyfluoroalkyliques (SPFA)
- *Per- and polyfluoroalkyl substances* (PFAS)
- Selon les sources, il y a de 5000 à 10 000 molécules de PFAS distinctes reconnues

- PFOS - Sulfonate de perfluorooctane
- PFOA - Acide perfluorooctanoïque

Structure d'un PFAS



- Très fluoré – lien carbone – fluor est particulièrement stable
- Résistance thermique et chimique
- Repousse l'eau et les corps gras

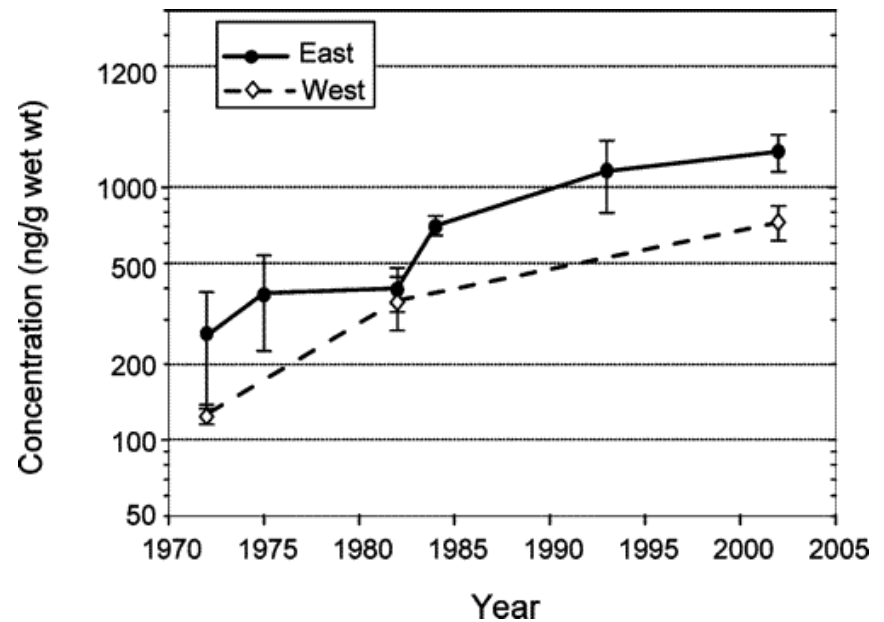
Historique

- 1938-1950 – Début de la synthèse et production de PTFE (Dupont) et PFOS (3M)
- Initialement reconnu comme peu toxique et sans danger



Données de bioaccumulation de PFOS dans des foies d'ours polaires

- Début des années 2000 – on démontre la présence des PFAS dans les animaux sauvages
- Données pour le confirmer dans le sang ou sérum humain ou même le lait maternel
- Σ PFAS de 10 à 50 ng/g dans les poissons affectés par Mégantic



Temporal Trends of Perfluoroalkyl Contaminants in Polar Bears (*Ursus maritimus*) from Two Locations in the North American Arctic, 1972–2002

Smithwick et al. Environmental Science & Technology 2006 40:1139-1143

Historique

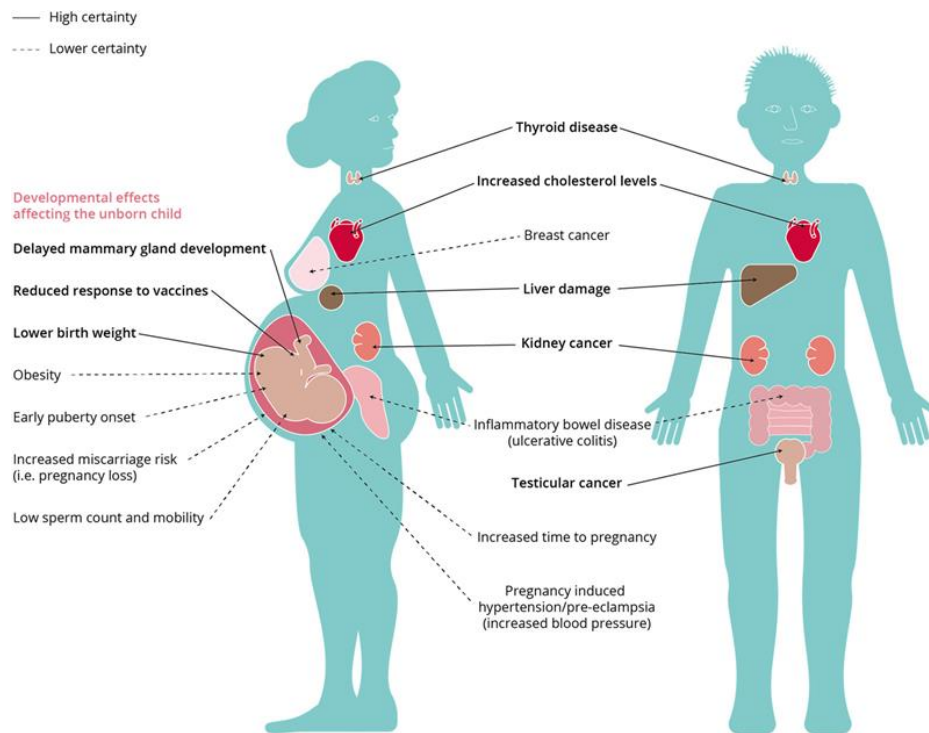
- En 2009, le PFOS a été banni comme polluant organique persistant (Stockholm Convention). PFOA et PFHxS ont suivi en 2019 and 2022.
- Mouvement récent pour élargir la restriction d'utilisation à l'ensemble des PFAS, en Europe, au Canada et aux USA
- Début de réglementation dans l'eau potable

Règlementation dans l'eau potable

- *West Virginia* a initialement réglementé à 150 000 ng PFOA/L
- USEPA a suivi avec un seuil de 400 ng PFOA/L en 2009, révisé à 70 ng PFOA/L ou PFOS/L en 2016
- Au Canada on est à 600 ng PFOS/L et 200 ng PFOA/L
- Union Européenne cible un seuil d'une somme de différents PFAS à ne pas dépasser de 100 ng/L – effectif en 2026.

Effets sur la santé

- Métabolisme des lipides
- Cancers
- Problèmes de thyroïde
- Poids réduit à la naissance
- Dommages au foie
- Système immunitaire



Réponse vaccinale

- Doubler la concentration de PFAS dans le sang/sérum conduit à une réduction de ~25% de la réponse vaccinale
- Études répétées de multiples fois pour plusieurs vaccins différents, avec des enfants ou des adultes
- Peu de données de ce type pour la faune sauvage! On sait qu'il y a bioaccumulation mais ne connaît pas grand-chose sur les impacts sur le système immunitaire sur nos mammifères marins
- La réponse vaccinale est une mesure du dérangement du système immunitaire – fort probablement pas le seul!

Summary of Four PFAS Health Advisories

Jun 2022

- **Interim Health Advisories:**
 - Perfluorooctanoic acid (PFOA)
 - Perfluorooctane sulfonate (PFOS)
- **Final Health Advisories:**
 - GenX chemicals (PFOA replacement)
 - Perfluorobutane sulfonic acid (PFBS) (PFOS replacement)
- For PFOA and PFOS, some negative health effects may occur at concentrations that are near zero and below our ability to detect at this time.
- The lower the level of these chemicals in drinking water, the lower the risk to public health.

Chemical	Health Advisory Value (ppt)	Minimum Reporting Level (ppt)
PFOA	0.004 (Interim)	4
PFOS	0.02 (Interim)	4
GenX Chemicals	10 (Final)	5
PFBS	2,000 (Final)	3

Février 2023



Health
Canada Santé
Canada

Your health and
safety... our priority.

Votre santé et votre
sécurité... notre priorité.


Objectif pour la qualité de l'eau potable au Canada

Substances perfluoroalkylées et polyfluoroalkylées

« Il est recommandé que les stations de traitement s'efforcent de maintenir les concentrations de SPFA dans l'eau potable au niveau le plus bas qu'il soit raisonnablement possible d'atteindre (*as low as reasonably achievable, ALARA*). »

<https://www.canada.ca/fr/sante-canada/programmes/consultation-objectif-propose-qualite-eau-potable-canada-substances-perfluoroalkylees-polyfluoroalkylees/aperçu.html>

Recommandation: Σ PFAS < 30 ng/L dans l'eau potable

 An official website of the United States government



MENU

Search EPA.gov

Mars 2023

Related Topics: [Safe Drinking Water Act](#)

[CONTACT US <https://epa.gov/sdwa/forms/contact-us-about-safe-drinking-water-act>](https://epa.gov/sdwa/forms/contact-us-about-safe-drinking-water-act)

<https://epa.gov/sdwa>

Per- and Polyfluoroalkyl Substances (PFAS)

Proposed PFAS National Primary Drinking Water Regulation

On March 14, 2023, EPA announced the proposed National Primary Drinking Water Regulation (NPDWR) for six PFAS including perfluorooctanoic acid (PFOA), perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), perfluorononanoic acid (PFNA), hexafluoropropylene oxide dimer acid (HFPO-DA, commonly known as GenX Chemicals), perfluorohexane sulfonic acid (PFHxS), and perfluorobutane sulfonic acid (PFBS). The proposed PFAS NPDWR does not require any actions until it is finalized. EPA anticipates finalizing the regulation by the end of 2023. EPA expects that if fully implemented, the rule will prevent thousands of deaths and reduce tens of thousands of serious PFAS-attributable illnesses.

<https://www.epa.gov/sdwa/and-polyfluoroalkyl-substances-pfas>

<https://www.epa.gov/sdwa/and-polyfluoroalkyl-substances-pfas>

Summary

EPA is proposing a National Primary Drinking Water Regulation to establish legally enforceable levels, called Maximum Contaminant Levels (MCLs), for six PFAS in drinking water. EPA is also proposing health-based, non-enforceable Maximum Contaminant Level Goals (MCLGs) for these six PFAS.

The proposed rule would also require public water systems to:

- Monitor for these PFAS
- Notify the public of the levels of these PFAS
- Reduce the levels of these PFAS in drinking water if they exceed the proposed standards.

Compound	Proposed MCLG	Proposed MCL (enforceable levels)
PFOA	Zero	4.0 parts per trillion (also expressed as ng/L)
PFOS	Zero	4.0 ppt
PFNA	1.0 (unitless) Hazard Index	1.0 (unitless) Hazard Index
PFHxS		
PFBS		
HFPO-DA (commonly referred to as GenX Chemicals)		

Union Européenne

<https://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/TXT/PDF/?uri=CELEX:32020L2184&from=FR>

- La somme des PFAS dans l'eau potable ne doit pas dépasser 100 ng/L
- Doit être mis en place par les pays membres pour le début 2026.
- La somme des PFAS: Il s'agit d'un sous-ensemble des substances constituant le Total PFAS qui contiennent un groupement de substances perfluoroalkylées comportant trois atomes de carbone ou plus (à savoir, $-C_nF_{2n}-$, $n \geq 3$) ou un groupement de perfluoroalkyléthers comportant deux atomes de carbone ou plus (à savoir, $-C_nF_{2n}OC_mF_{2m}-$, n et $m \geq 1$).

Somme de 20 PFAS (Union Européenne)

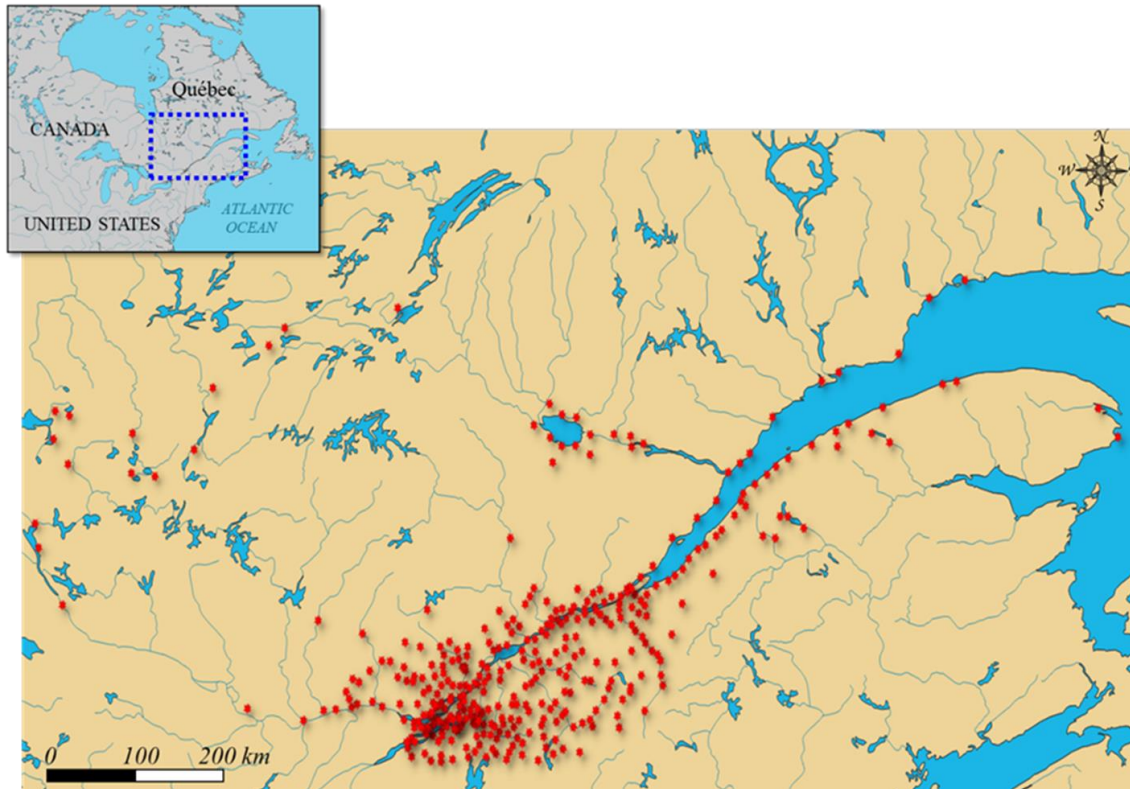
Annexe 3. Somme des PFAS Les substances qui suivent sont analysées sur la base des lignes directrices techniques élaborées en conformité avec l'article 13, paragraphe 7:

- Acide perfluorobutanoïque (PFBA)
- Acide perfluoropentanoïque (PFPeA)
- Acide perfluorohexanoïque (PFHxA)
- Acide perfluoroheptanoïque (PFHpA)
- Acide perfluorooctanoïque (PFOA)
- Acide perfluorononanoïque (PFNA)
- Acide perfluorodécanoïque (PFDA)
- Acide perfluoroundécanoïque (PFUnDA)
- Acide perfluorododécanoïque (PFDoDA)
- Acide perfluorotridécanoïque (PFTrDA)
- Acide perfluorobutanesulfonique (PFBS)
- Acide perfluoropentanesulfonique (PFPeS)
- Acide perfluorohexane sulfonique (PFHxS)
- Acide perfluoroheptane sulfonique (PFHpS)
- Acide perfluorooctane sulfonique (PFOS)
- Acide perfluorononane sulfonique (PFNS)
- Acide perfluorodécane sulfonique (PFDS)
- Acide perfluoroundécane sulfonique
- Acide perfluorododécane sulfonique
- Acide perfluorotridécane sulfonique

EU, Santé Canada et USEPA

- UE propose une cible pour l'eau potable à 100 ng/L pour la somme d'une vingtaine de PFAS
- Santé Canada propose une cible pour l'eau potable à 30 ng/L pour la somme d'une trentaine de PFAS.
- USEPA propose des cibles pour l'eau potable à 4 ng PFOA/L ou 4 ng PFOS/L
- Approches très différentes mais les deux sont parmi les plus restrictives au monde
- Au Québec, la santé publique recommande de boire l'eau du robinet et considère que pour le moment, il n'y aucune restriction à consommer l'eau à aucun endroit au Québec.

Carte des 376 sites échantillonnés (2018-20)



Munoz et al. 2023. *Water Research*, 233: 119750.

Données Québec

Boxplot de PFOA, PFOS, et $\Sigma 54$ PFAS dans l'eau du robinet au Québec (n = 463)

Robinet: (n = 463):

Médianes de:

0.27 ng/L pour PFOA,

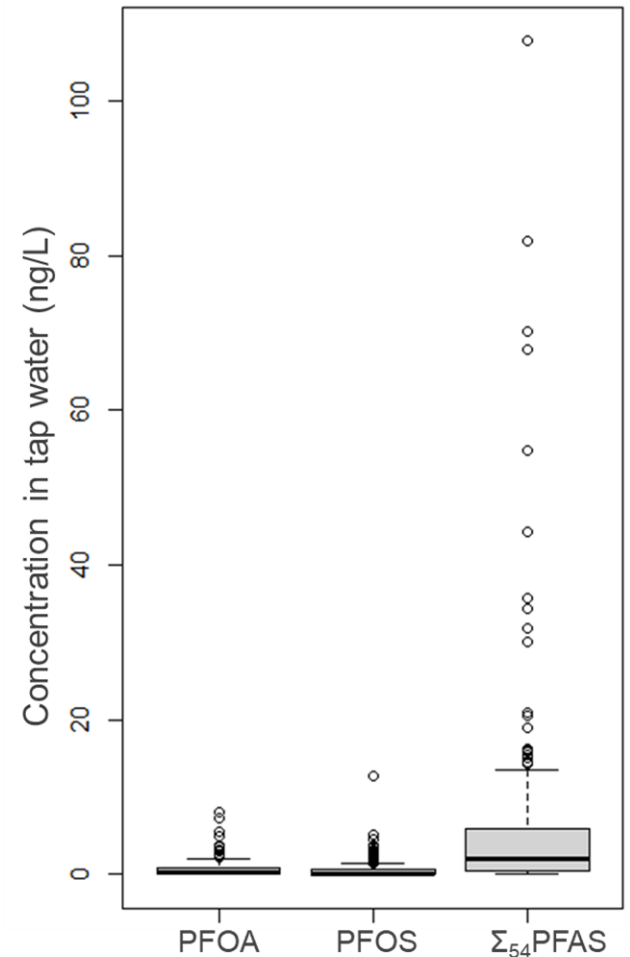
0.15 ng/L pour PFOS et

2.0 ng/L pour la $\Sigma 54$ PFAS.

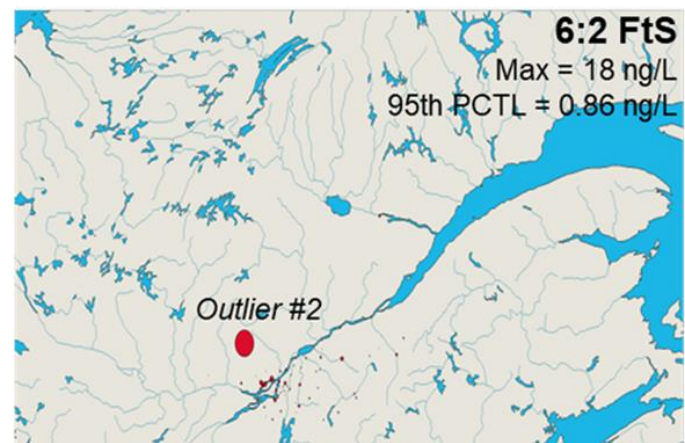
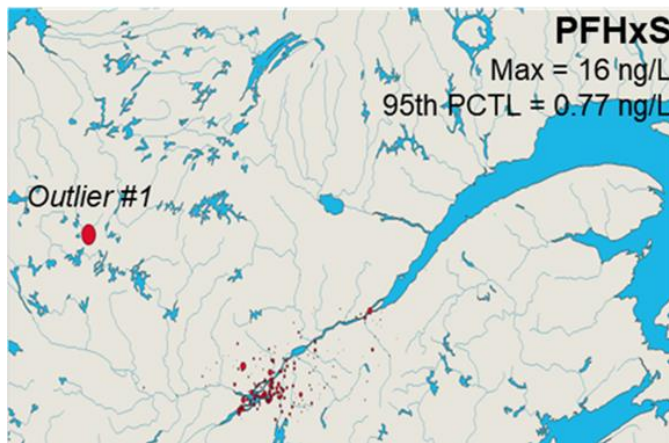
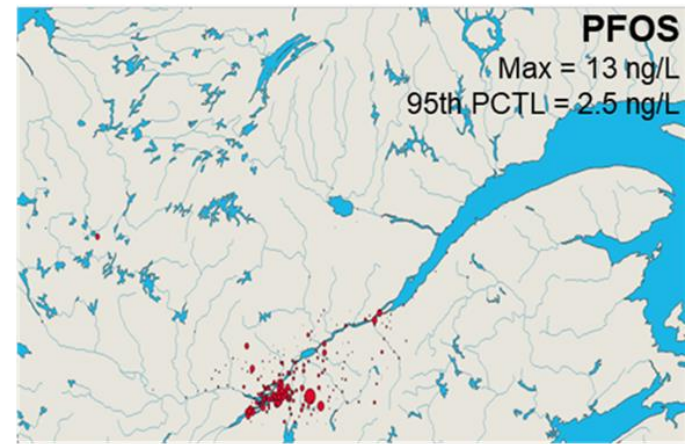
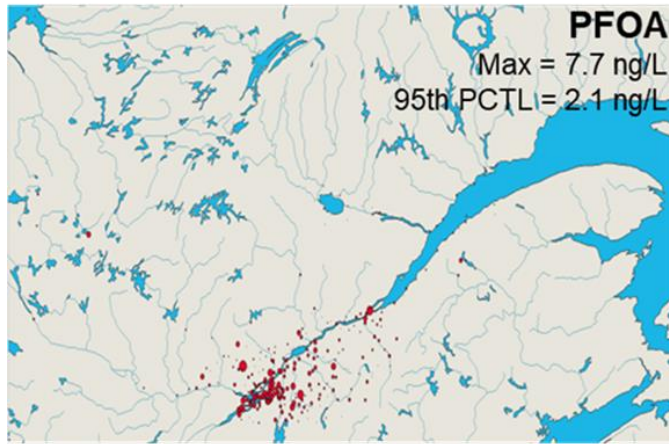
95^{ème} percentile à 13 ng/L pour la somme des PFAS détectés

Seuils provisoires (Avril 2023):
Santé Canada = Σ PFAS <30 ng/L
USEPA MCLG PFOA/PFOS < 4 ng/L

Munoz et al. 2023. Water Research, 233: 119750.



PFAS dans l'eau potable au Québec



Dans la base de données du Québec

Sur un total de 463
échantillons provenant
de 376 sites:

5 sites > 30 ng/L
(Canada)

7 sites > 4 ng
PFOA/PFOS/L (USEPA)

	Summed PFAS * Concentration unit ng/L
TW2018_Val-d'Or	107,7
TW2019_Saint-Donat-de-Montcalm	81,8
TW2020_Saint-Donat-de-Montcalm_Location#1	70,2
TW2020_Saint-Donat-de-Montcalm_Location#2	67,8
TW2019_Val-d'Or	54,8
TW2019_L'Épiphanie	44,2
TW2019_Sainte-Cécile-de-Milton	35,8
TW2019_Sainte-Adèle	34,3
TW2018_Sainte-Adèle	31,8
TW2020_Val-d'Or	30,0
TW2019_Sainte-Pétronille	21,0
TW2018_Farnham	20,5
TW2019_Waterloo	19,1
TW2018_Saint-Hyacinthe	16,3
TW2019_Saint-Hyacinthe	16,0
TW2018_Longueuil	15,9
TW2020_Montréal-Est	15,8
TW2020_Montréal	15,5
TW2019_Lévis	15,0

Munoz et al. 2023. Water Research, 233: 119750.

Sur un total de 376 sites au Québec

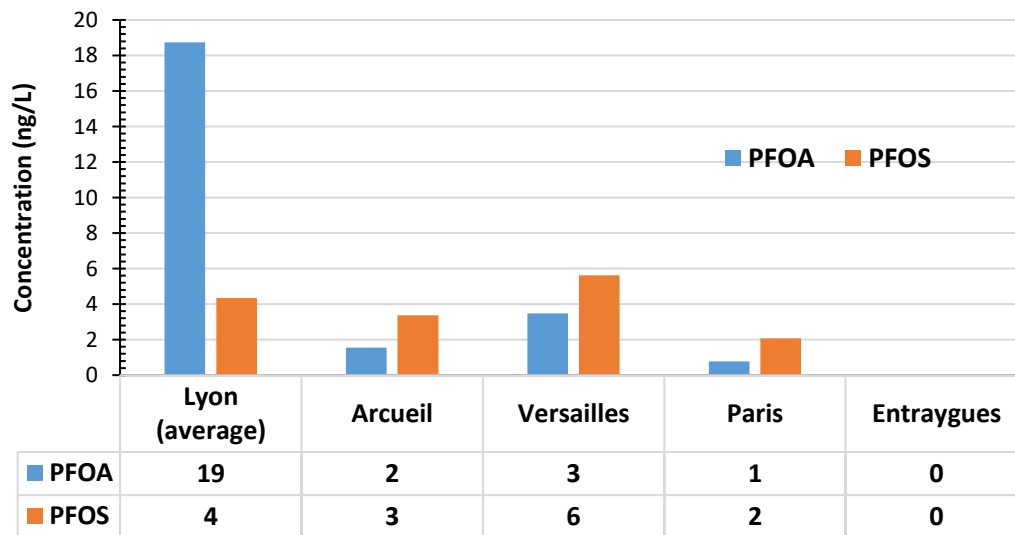
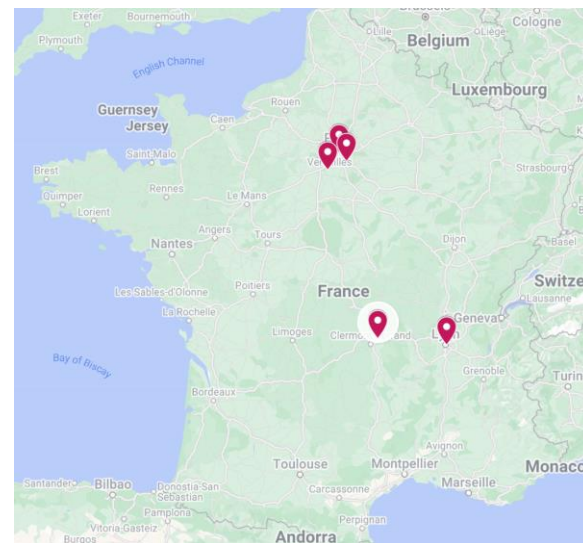
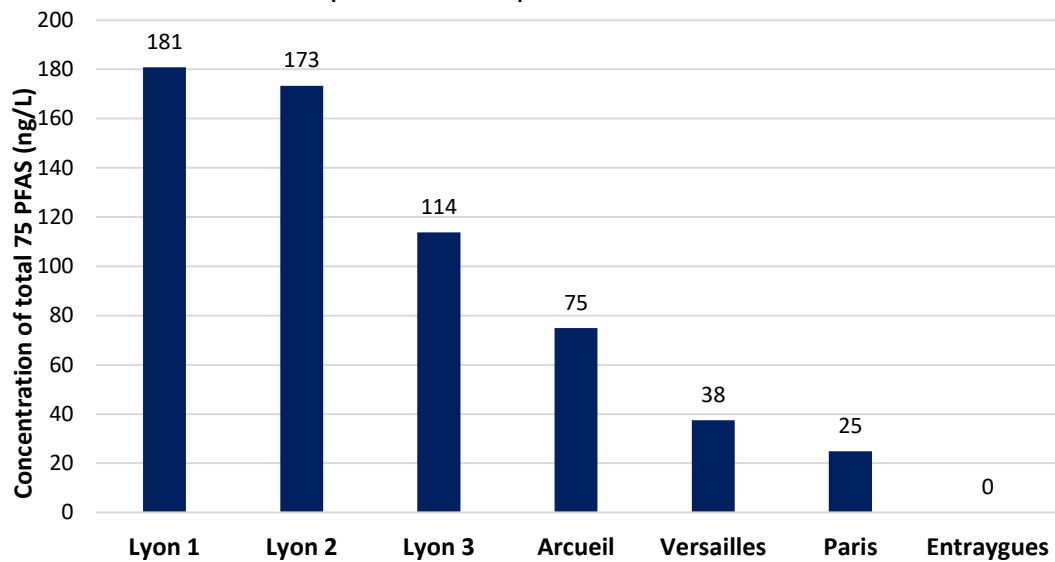
5 sites au Québec avec la \sum PFAS > 30 ng/L (le seuil proposé par Santé Canada).

7 sites au-dessus des seuils proposés par USEPA (et un site qui ne serait pas identifié avec la norme étatsunienne).

Quand on applique les deux normes aux données du Québec, la norme de l'agence USEPA semble plus protectrice que la proposition de Santé Canada (cette dernière devrait être ajustée à \sum PFAS <15 ng/L pour avoir un résultat comparable à la proposition de l'USEPA).

Aucune norme ou exigence de suivi ne sont requises pour les PFAS dans l'eau potable au Québec. Nous n'avons même pas de données pour toutes les municipalités du Québec.

Tap water samples from France



	Total 29 PFAS- Health Canada	Total 75 PFAS	PFOA	PFOS
Lyon 1	179	181	21.7	3.6
Lyon 2	172	173	21.5	3.5
Lyon 3	112	114	13.0	5.9
Arcueil	58	75	1.6	3.4
Versailles	34	38	3.5	5.6
Paris	20	25	0.8	2.1
Entraygues	0	0	nd	nd

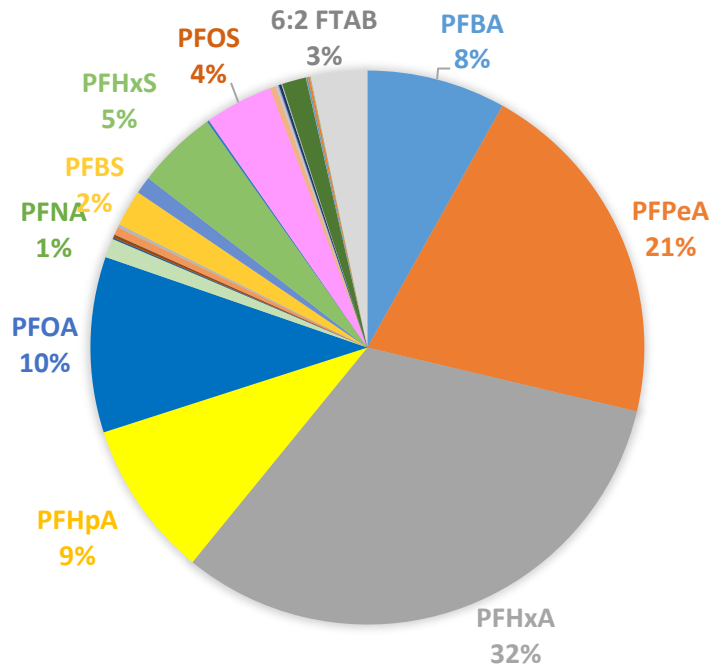
Nd= not detected

PFAS limits in drinking water

Health Canada: 30 ppt for the total 29 PFAS listed in the EPA methods (533 or 537.1).

European Union: 100 ppt for the total PFAS.

CONTRIBUTION OF EACH 75 PFAS IN TAP WATER SAMPLES (N=7) FROM FRANCE



Location of collected tap water samples	Total 29 PFAS-Health Canada (ng/L)	Total 75 PFAS (ng/L)
Lyon (Average, n=3)	154	156
Arcueil	58	75
Versailles	34	38
Paris	20	25
Entraygues	0	0



PHYTOAVAILABILITY OF PFAS

Sébastien Sauvé, Lucile Arrouy, Gabriel Munoz,
Aurélie Michaud, Dijana Djurdjevic, Toyin Saliu, Quoc
Tuc Dhin, Jinxia Liu, Sung Vo Duy

I - CONTEXTE



pubs.acs.org/est

Article

Target and Nontarget Screening of PFAS in Biosolids, Composts, and Other Organic Waste Products for Land Application in France

Gabriel Munoz, Aurélia Marcelline Michaud, Min Liu, Sung Vo Duy, Denis Montenach, Camille Resseguier, Françoise Watteau, Valérie Sappin-Didier, Frédéric Feder, Thierry Morvan, Sabine Houot, Mélanie Desrosiers, Jinxia Liu, and Sébastien Sauvé*



Cite This: <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c03697>



Read Online

Quantification of PFAS in Organic Waste Products



*Samples from the Research Program:
Observatoire de recherche - INRAE – SOERE PRO*



CONTAMINATION
of biosolids

Etude 1 - Evaluation des composés perfluorés (PFAS) dans divers produits résiduels organiques (PRO) ?



6 sites SOERE PRO, 47 PRO Échantillons 1976-2018 (42 ans)

→ Lyophilisation et envoi au Canada

6 effluents d'élevage, 2011-2018

Fumier bovins (FYM-DC, n = 6)

Lisier porcs (PS, n = 4)

Litière volailles (PM, n = 4)

Compost fumier bovins (C-FYM-DC, n = 1)

Compost fumier porcs (C-FYM-P, n = 3)

Digestats lisier porc (DIG-PS, n = 3)

5 PRO urbains, 1976-2018

Boue STEP (SLU, n = 10, 1976-2017)

Compost déchets verts / boue STEP (C-GWS, n = 6, 1996-2017)

Compost biodéchets (C-BIOW, n = 4, 2009-2016)

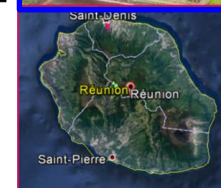
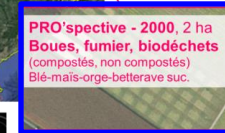
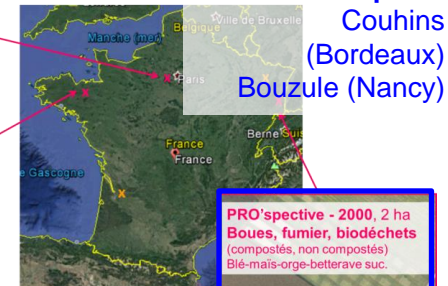
Compost ordures ménagères résiduelles (C-MSW, n = 3, 2011-2016)

Digestat déchets urbain (DIG-UW, n = 1, 2016)

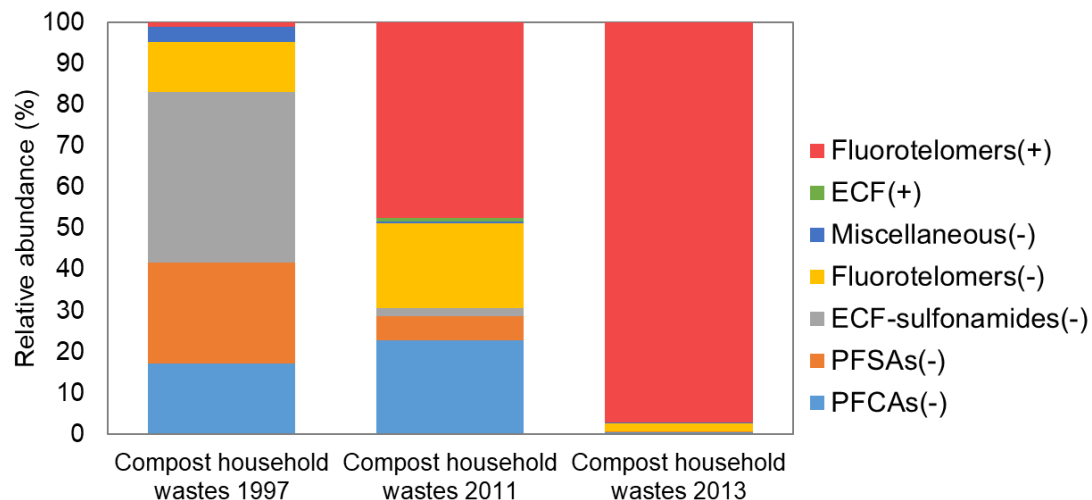
2 PRO industriels, 1996

Boue papetière (PSLU, n = 1)

Cendres (ASH, n = 1)



Case study: PFAS in organic wastes of land application in France – importance of novel zwitterions



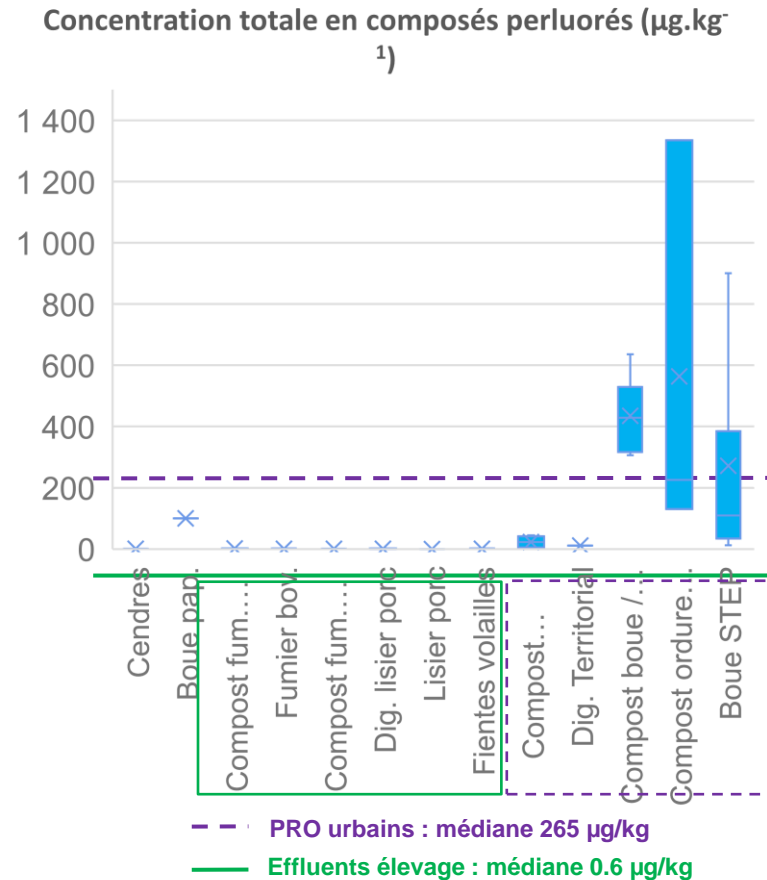
- ESI(+) fluorotelomers: 55% of Σ PFAS across 26 urban wastes.
- Profiles have shifted from anionic to zwitterionic PFAS.
- Standardized methods currently do not target the zwitterionic PFAS.

Munoz et al. *Environmental Science and Technology* (2021)

Etude 1 - Evaluation des composés perfluorés (PFAS) dans divers produits résiduels organiques (PRO) ?

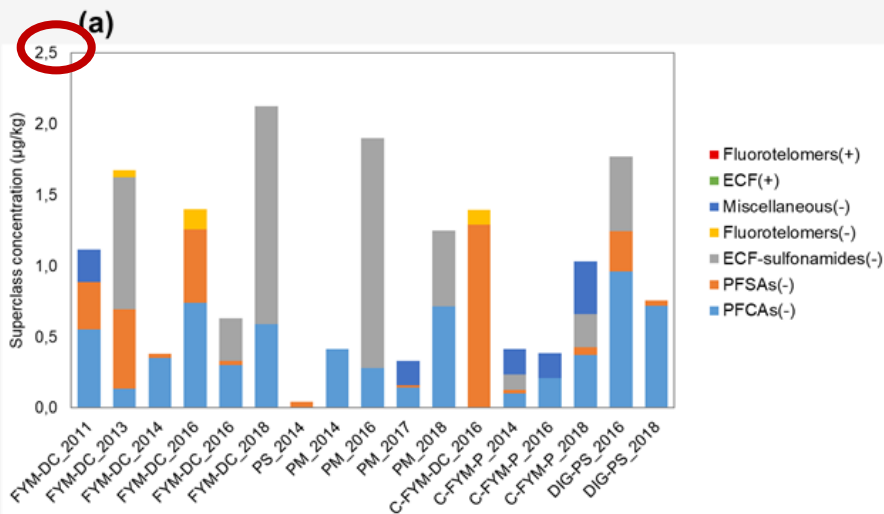
RESULTATS

- **les boues urbaines et les composts urbains d'ordures ménagères résiduelles** peuvent être vecteur significatif d'entrée de nouveaux composés perfluorés dans les sols agricoles.
- **Les effluents d'élevage** (bruts ou traités) sont peu ou pas contaminés, tout comme les composts de biodéchets et les digestats urbains.

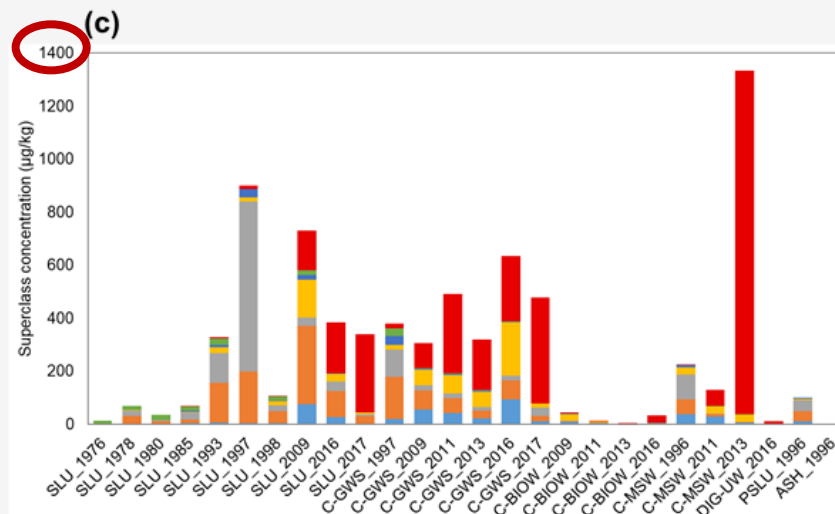


Distribution of PFAS in organic amendments ($\mu\text{g}/\text{kg}$ dry weight)

Agricultural Amendments
(<0.1 to $2.1 \mu\text{g}$ PFAS/kg)



Municipal Composts and biosolids
($0,3$ to $1300 \mu\text{g}$ PFAS/kg)



I - CONTEXT

Quantification of PFAS in Organic Waste Products



*Samples from the Research Program:
Observatoire de recherche - INRAE – SOERE PRO*



Quantification of PFAS in the soils and plants that have received organic waste products



CONTAMINATION OF SOILS

Soils having received biosolids

Soils with Biosolids	Soil with composted biosolids
[PFOS] = 408 µg/kg dw ² [PFOA] = 312 µg/kg dw ²	[PFOS] = 26,1 - 102,0 µg/kg dw ⁴ [PFOA] = 0,211 - 0,649 µg/kg dw ⁴
[PFAS] = 2 à 130 µg/kg dw ³	

- Municipal wastewater treatment plants are often receiving PFAS
- Few studies for municipal wastes in soils

Concentration of PFAS in soils having received biosolids from wastewater treatment plants impacted by nearby manufacturing plants using PFAS

²(Washington et al., 2010, EU), ³(Coggan et al., 2019, Australie),

⁴(Sungur et al., 2020)

CONTAMINATION OF CROPS

Bioavailability of PFAS to plants

Vegetables - leaves	Vegetables - Fruits	Cereals
[PFAS] = 2 355 $\mu\text{g}/\text{kg dw}$	[PFAS] = 1 115 $\mu\text{g}/\text{kg dw}$	[PFAS] = 580 $\mu\text{g}/\text{kg dw}$

Concentrations in plants grown around an industrial parc using pFAS
in China (Liu, Zhaoyang et al. 2019)⁵



Corn :

[PFAS] stalks = **223** $\mu\text{g}/\text{kg dw}$

[PFAS] grains = **58,8** $\mu\text{g}/\text{kg dw}$

[PFAS] leaves = **4673** $\mu\text{g}/\text{kg dw}$

Plant uptake of PFAS

Absorption and accumulation of PFAS depends on:

1 – Plant type and soil properties

2 – PFAS type (chain length)

Short chain PFAS seem to accumulate more readily

3 – Functional groups affect translocation

Corn :

- PFCA are more easily accumulated in residues than PFSA ⁴
- PFSA reach more easily grains than PFCA ⁴



Experimental Design



Soils : 56
Plants : 97

- 1 - Couhins => historical site
- 2 - QualiAgro
- 3 - PROspective
- 4 - La Réunion

Organic waste products used on the soils :

- **BOUE** : Biosolids
- **DVB** : Compost of municipal biosolids
- **BIO** : Compost of green residues
- **OMR** : Compost of household organic wastes

- 0,3 g plant tissues
 - 2 g soils
- IS Mix
Extraction Solvent
MeOH + CH₃COONH₄

2 cycles of extractions
Ultrasonds (20min)

Clean up :
Cartridge (250mg, 6mL)

Injection in UHPLC-HRMS
Orbitrap Q Exactive
(HESI mode – et +)
75 PFAS analysed



LODs
Soils : $7 \cdot 10^{-4}$ - 0,12 $\mu\text{g}/\text{kg dw}$
Plants : $6 \cdot 10^{-3}$ - 0.67 $\mu\text{g}/\text{kg dw}$

QUANTIFICATION OF PFAS IN CONTROL SOILS

- **Couhins** : Accumulation of PFAS over time

1978

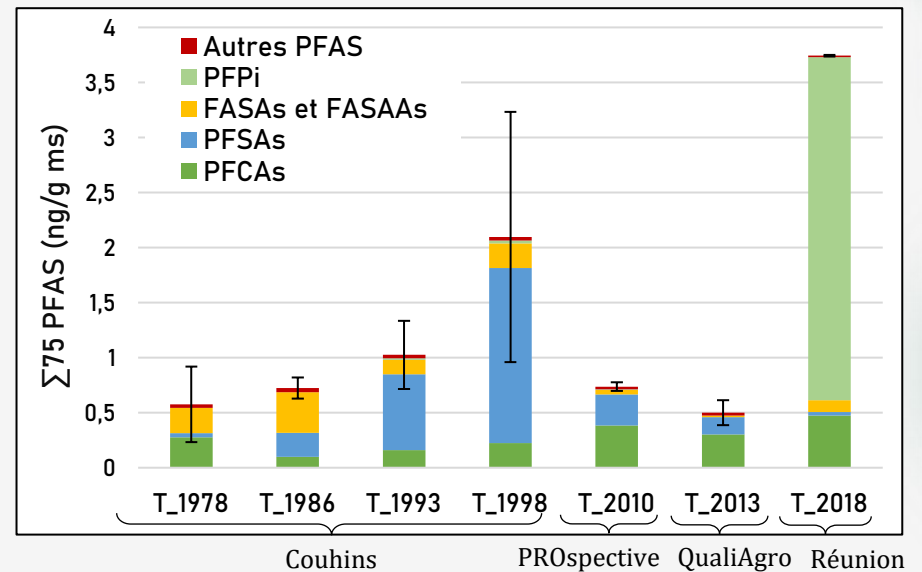
[PFOS] = 0,04 µg/kg dw
[PFOA] = 0,073 µg/kg dw

1998

[PFOS] = 1,6 µg/kg dw
[PFOA] = 0,1 µg/kg dw s

- **La Réunion** : [PFPi] high => fire ?
- Without PFPi – concentrations back to « normal » at La Réunion
- In all sites, background dominated by PFOS and PFOA

Control Soils



Concentrations of different PFAS families in soils without any amendements

QUANTIFICATION OF SOIL AND CORN ON COUHINS SITE WITH BIOSOLIDS

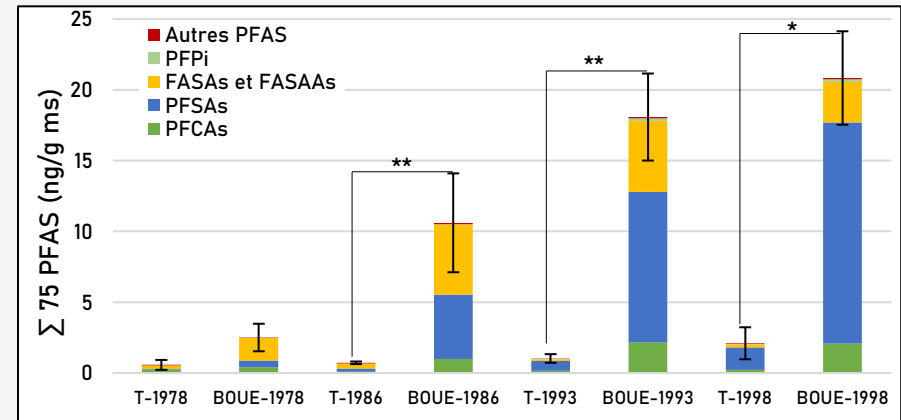
- Accumulation of PFAS in the soils
- Mainly long chain PFAS detected in soils

- [PFAS] grains > [PFAS] leaves
- Mainly PFBA => contamination ?

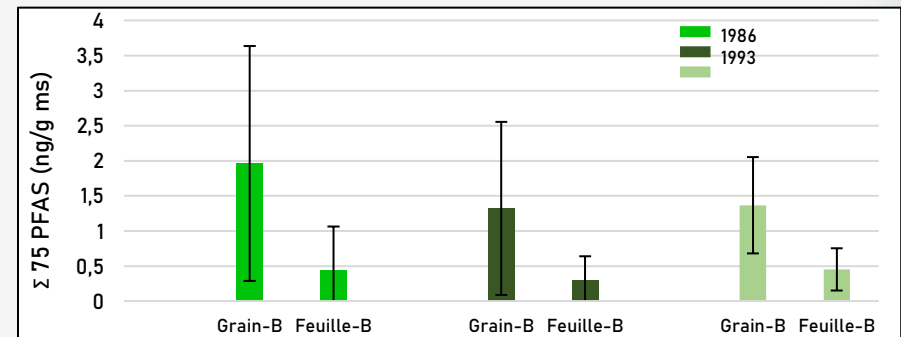
Outside Inputs

- Foliar application
- Atmospheric inputs
- Fertilisers or pesticides
- Direct deposition from local fire

Soils with biosolids



Corn with biosolids



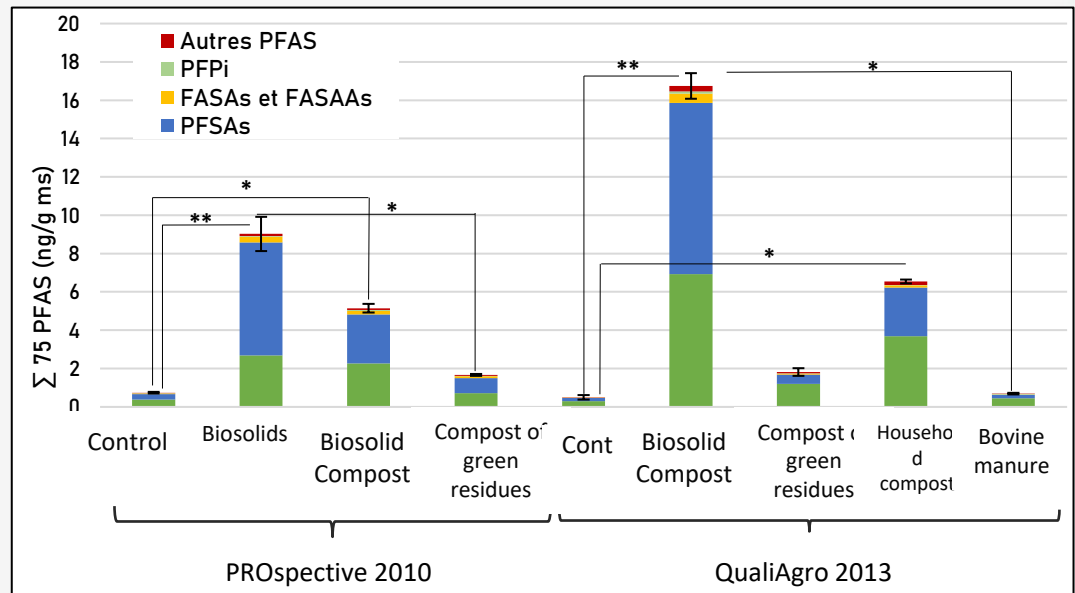
Concentrations of PFAS in control and amended soils in Couhins and cultivated crops; *p < 0,05, ** p < 0,01

QUANTIFICATION OF PFAS IN SOILS WITH BIOSOLIDS AND COMPOSTS AT PROSPECTIVE & QUALIAGRO SITES

Soils – Organic Waste Products

- Biosolids and composts > Household Composts > Compost of green residues > Bovine manure
- Mainly long chain PFAS

• [PFAS]_{corn grains} < 2.2 ng/g



Concentrations of PFAS in control and amended soils; * p < 0,05, ** p < 0,01

QUANTIFICATION OF PFAS IN SOILS / PLANTS WITH AMENDMENTS AT PROSPECTIVE AND QUALIAGRO

In soils : BOUE \approx DVB > OMR > BIO > FUM

In amendments : BOUE et DVB \approx OMR \gg BIO > FUM (Gabriel Munoz et al., 2022)

TEM 2017-PROspective :
contamination PFBA ?

Augmentation [PFAS] entre les années : Apport de fertilisants, pesticides, engrais ?

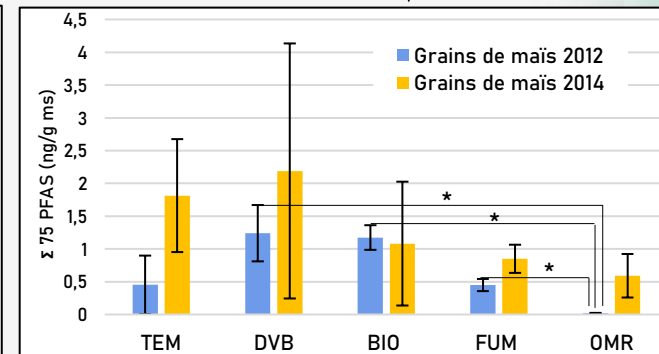
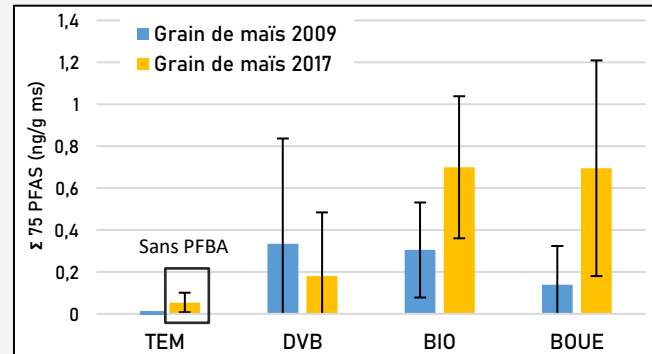
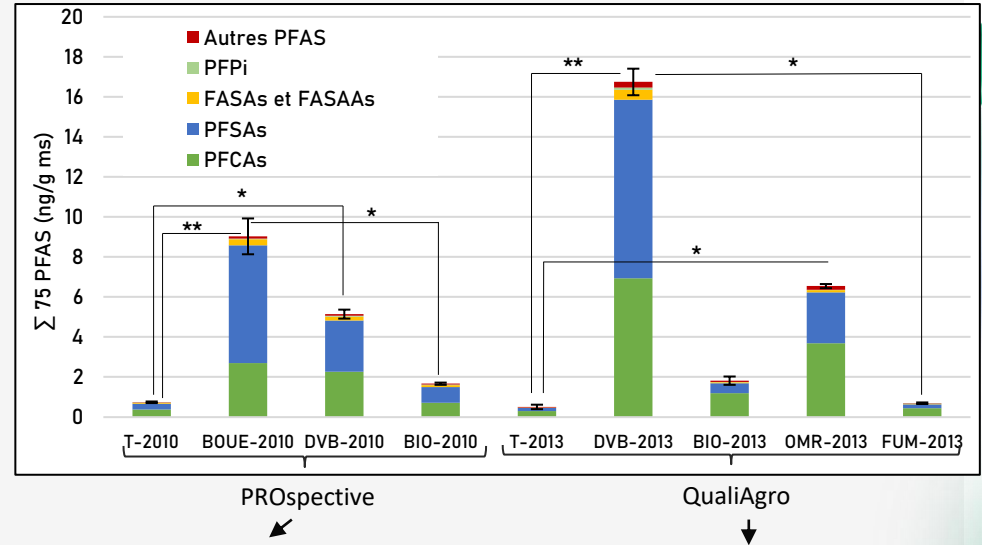
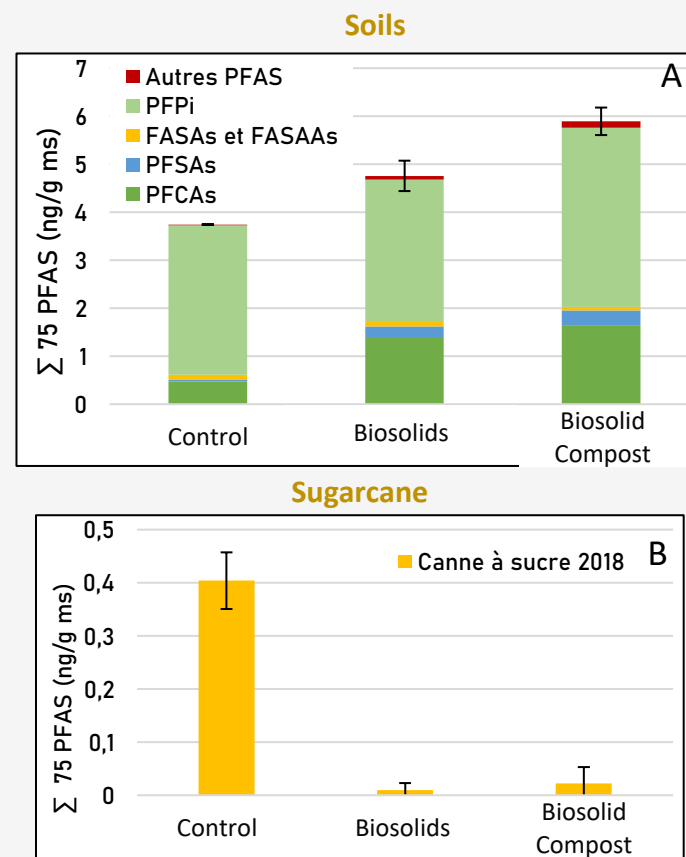


Figure 6: Concentrations des PFAS retrouvés dans les sols amendés et les sols témoins à Couhins et les végétaux cultivés dessus *p < 0,05, ** p < 0,01

QUANTIFICATION OF PFAS IN SOILS AND SUGARCANE AT LA RÉUNION

- PFPi found in all soils (including control)

-
- Control : [PFBA] = 0,40 $\mu\text{g}/\text{kg}$
 - Biosolids and biosolids compost \rightarrow PFOS



Concentrations of PFAS in soils (A) and sugarcane (B) at La Réunion

Etude 2 - apports aux sols et risques de transfert dans les plantes et les eaux de percolation ?

QUANTIFICATION OF PFAS IN Draining Water

En cours

	PRO/traitement (correspondance Article Munoz et al.)	Σ29 P	Σ76 PFA
7			
8	Sewage sludge (SLU)	1641	2557
9	Sewage sludge (SLU)	408	680
10	Compost of municipal biowastes (C-BIOW)	10	25
11	Compost of municipal biowastes (C-BIOW)	2	4
12	Compost of municipal biowastes (C-BIOW)	4103	5166
13	Compost of municipal biowastes (C-BIOW)	680	941
14	Compost of green wastes and sewage sludge (C-GWS)	59	74
15	Compost of green wastes and sewage sludge (C-GWS)	33	35
16	Compost of green wastes and sewage sludge (C-GWS)	3146	4377
17	Compost of green wastes and sewage sludge (C-GWS)	2953	4247
18	Farmyard manure of dairy cattle (FYM-DC)	1	2
19	Farmyard manure of dairy cattle (FYM-DC)	24	216
20	Farmyard manure of dairy cattle (FYM-DC)	13	27
21	Compost of residual municipal solid waste (C-MSW)	16	27
22	Compost of residual municipal solid waste (C-MSW)	201	580
23	Compost of residual municipal solid waste (C-MSW)	122	151
24	Sewage sludge (SLU)	348	360
25	Sewage sludge (SLU)	361	393
26	Compost of green wastes and sewage sludge (C-GWS)	2293	2439
27	Compost of green wastes and sewage sludge (C-GWS)	453	478
28	Control with no organic amendment (CN) (with mineral fertilizers)	151	171
29	Control with no organic amendment (CN) (with mineral fertilizers)	820	923
30	Control with no organic amendment (CN) (with N mineral fertilizer)	15	68
31	Control with no organic amendment (CN) (with N mineral fertilizer)	372	478
32	Control with no organic amendment (CN) (with N mineral fertilizer)	208	290
33	Control with no organic amendment (CN) (with N mineral fertilizer)	69	313
34	Control with no organic amendment (CN) (with N mineral fertilizer)	15	35

PFAS retrouvés dans eaux percolation (40 cm)

Y compris dans eaux issues sols témoins sans apports PRO

Valeurs à valider et résultats à analyser

CONCLUSIONS

SOILS

- Adding organic wastes increases soil levels of PFAS, but still lower than what was found in the various amendments

Urban Products	Bovine manure bovins
0,25 - 24,11 µg/kg dw	0,66 - 0,74 µg/kg dw

- **PFOA / PFOS** : persistent in soils despite regulations and restrictions
- **Alternate short chain PFAS** are appearing in more recent years

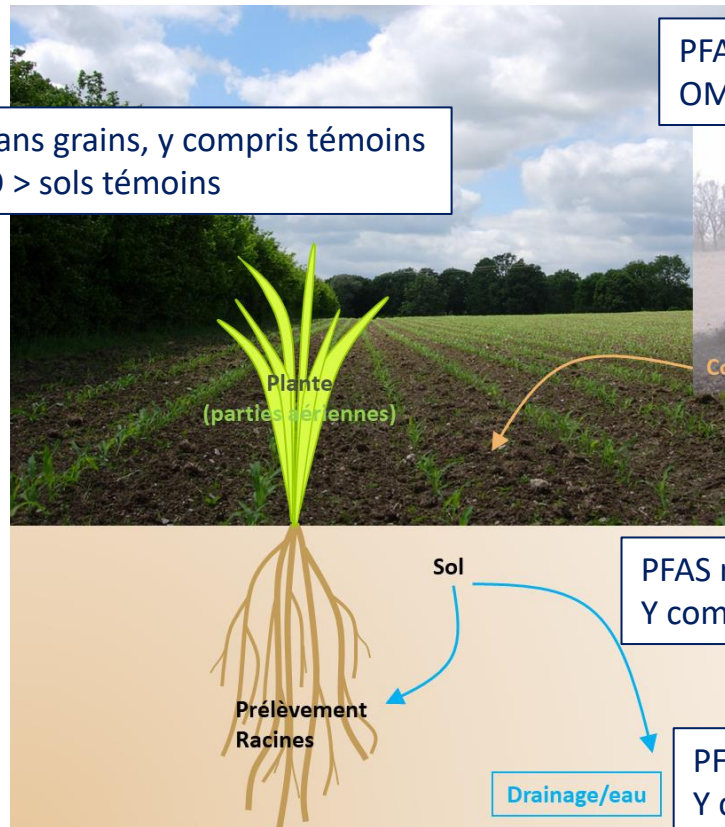
Plants

- Low contamination in consumed parts (grains)
- Low availability and translocation of long chain PFAS
- Higher plant uptake and translocation of short chain PFAS

Etudes « PRO » - apports via PRO ? Apports aux sols et risques de transfert dans les plantes et les eaux de percolation ?

PFAS retrouvés dans grains, y compris témoins
Sur sols avec PRO > sols témoins

PFAS retrouvés dans PRO
OMR, BOUE, DVB >> BIO > Effluents élevages



PFAS retrouvés dans sols, surtout avec boue
Y compris dans sols témoins sans apports PRO

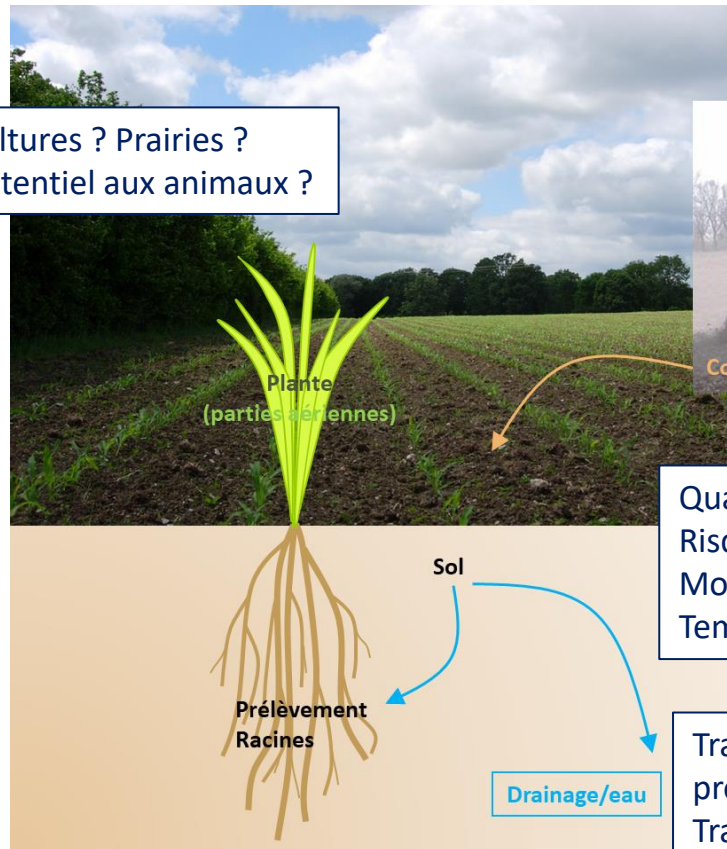
PFAS retrouvés dans eaux (40 cm)
Y compris dans sols témoins sans apports PRO

Questions ? Mobilité PFAS ? Transfert vers autres cultures?

Sources de contamination des sols témoins sans PRO ? Quelles observations en « contexte plus agricole et moins expérimental » ?

Echelle bassin versant ? Contexte agricole sans forçage anthropique expérimental

Transfert dans cultures ? Prairies ?
Quid transfert potentiel aux animaux ?



PFAS retrouvés dans PRO
Autres sources ? Irrigation ?
Phytosanitaires ? Engrais ?



Quantités
Risques accumulation à long terme ?
Mobilité ?
Temps demi-vie ?

Transfert dans les eaux lixiviées plus ou moins profondes ?
Transfert vertical ?
Quid exutoires ?

Echelle bassin versant ? Contexte agricole sans forçage anthropique expérimental

Transfert dans cultures ? Prairies ?
Quid transfert potentiel aux animaux ?

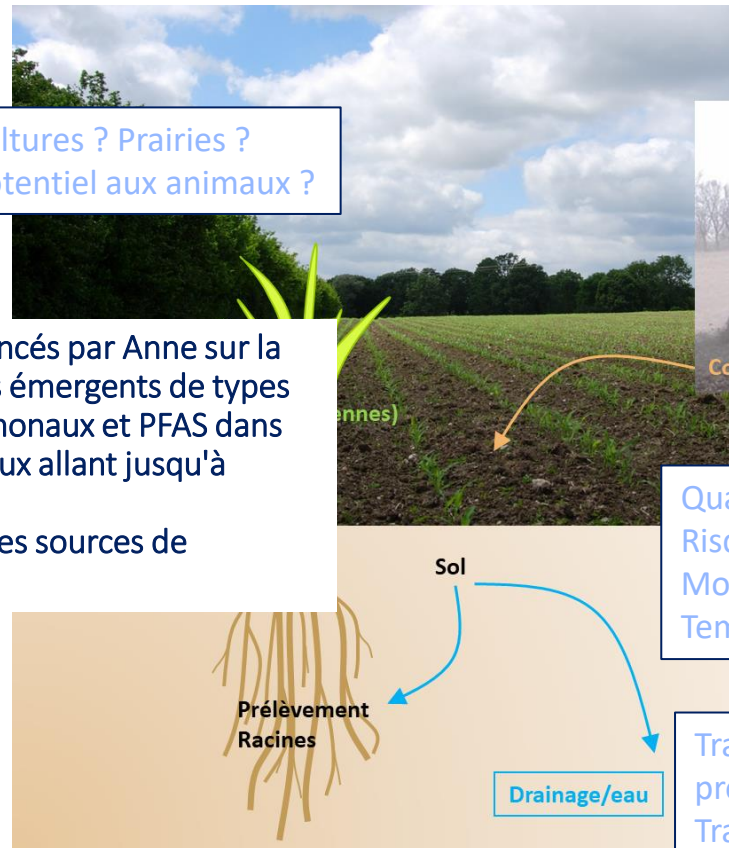
Poursuivre des travaux commencés par Anne sur la quantification de contaminants émergents de types pharmaceutiques/résidus hormonaux et PFAS dans des agro-éco-systèmes régionaux allant jusqu'à l'échelle bassin versant
Essayer d'identifier/quantifier les sources de contaminations potentielle ?

PFAS retrouvés dans PRO
Autres sources ? Irrigation ?
Phytosanitaires ? Engrais ?

Composts urbains, effluents élevages, digestat, ...

Quantités
Risques accumulation à long terme ?
Mobilité ?
Temps demi-vie ?

Transfert dans les eaux lixiviées plus ou moins profondes ?
Transfert vertical ?
Quid exutoires ?



Conclusions - Émergents dans l'environnement

- On peut certainement détecter les contaminants émergents dans l'environnement mais pas toujours facile de démontrer la présence ou l'absence de risques
- La présence de ces contaminants soulève des questions pour:
 - **Contribution à la résistance aux antibiotiques**
 - **Agir comme perturbateurs endocriniens**
 - **Potentiel pro-inflammatoire et cancérigène**
 - **Vecteurs d'exposition (eau, air, nourriture)**
 - **Exposition chronique**
 - **Santé des sols**

Polluants de demain

Valorisation des biosolides représente un vecteur différent pour les contaminants émergents

Nouveaux matériaux pour la capture et le stockage d'énergie

Liquides ioniques

Cyanotoxines

Nouveaux pesticides

Plastiques

Merci!



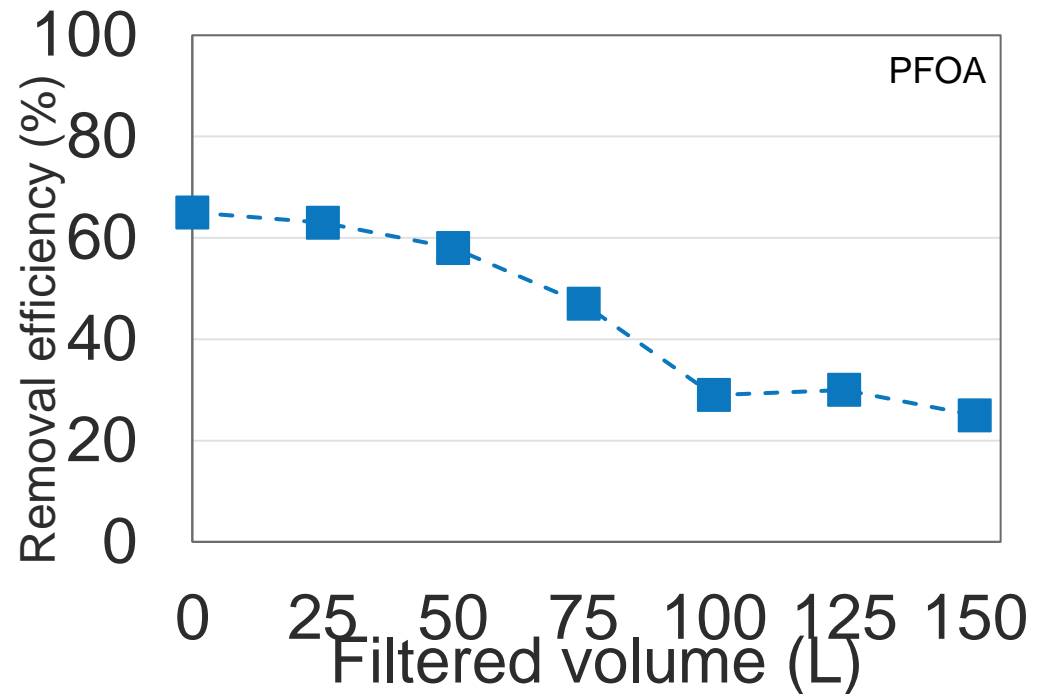
Questions?

sebastien.sauve@umontreal.ca

Can we eliminate PFAS with a POU device?

Yes, to some degree...

However, the removal efficiency decreases during lifetime use of the filter.

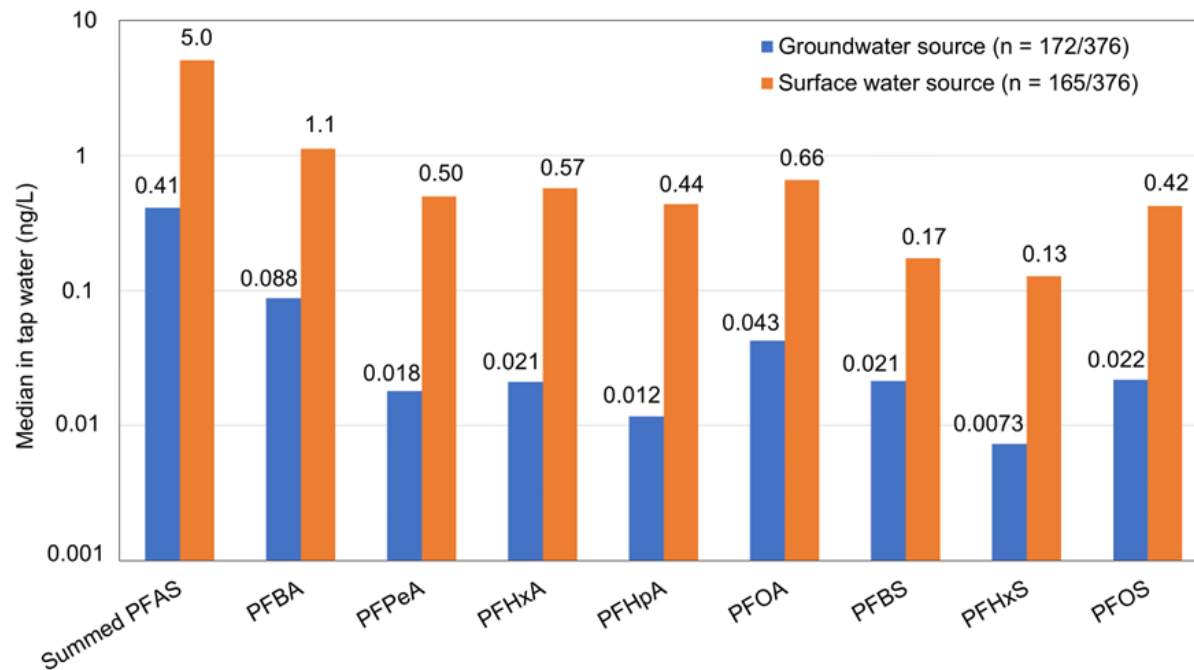


Systeme d'osmose inversee



Eau souterraine ou de surface

Texte



Munoz et al. 2023. Water Research, 233: 119750.



Questions ou pdf?
sebastien.sauve@umontreal.ca

