

Optimisation des conditions d'extraction chez les abeilles mellifères : Vers une analyse non ciblée de contaminants organiques

Audrey Dewar¹, Pedro A. Segura¹

¹Département de chimie, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, QC



Introduction

- La santé des abeilles mellifères (*Apis mellifera*) est en déclin, tant au Québec qu'à l'échelle mondiale depuis plusieurs décennies. [1-3]
- Une multitude de facteurs en sont à l'origine : parasites, pathogènes, changements climatiques, et surtout, l'exposition aux pesticides. [4]
- La déficience des abeilles en enzymes de détoxification peut expliquer leur vulnérabilité accrue aux pesticides.

Objectif : Développer une méthode d'extraction efficace dans la perspective d'une analyse non ciblée

- Les analyses non ciblées comblent les lacunes des analyses ciblées en enregistrant les signaux de manière non discriminante, permettant la détection de contaminants émergents.

Méthodologie

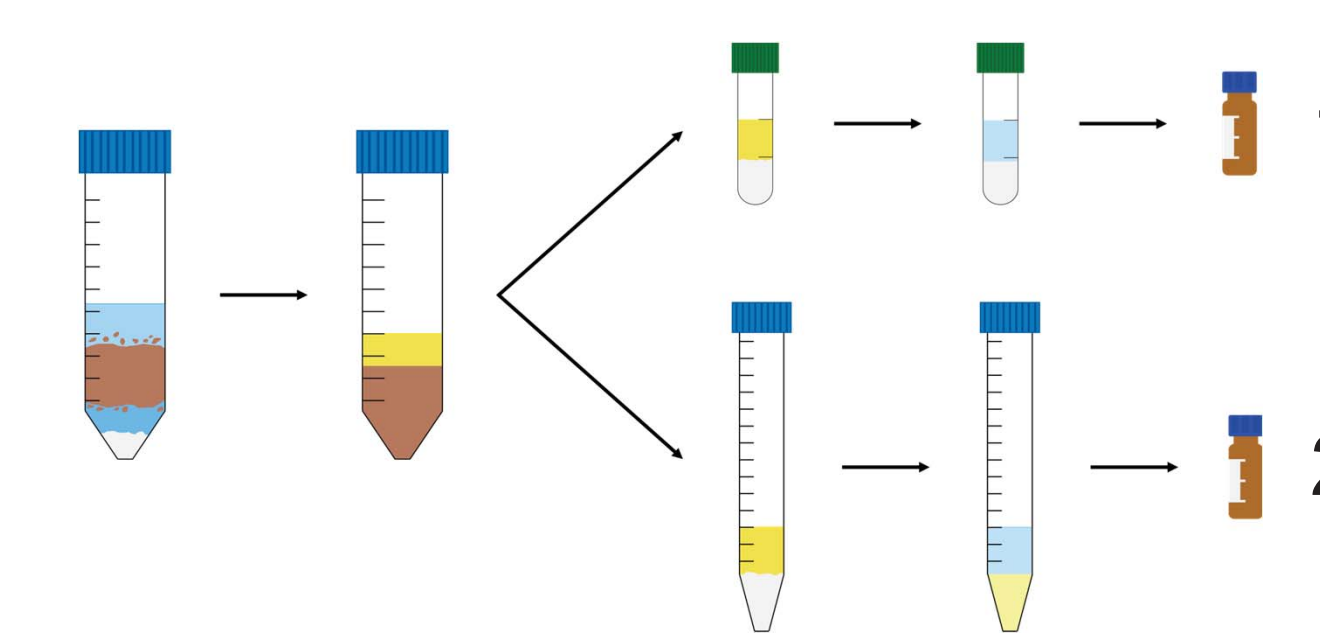
QuEChERS : Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe

Sorbants pour l'extraction sur phase solide dispersive (dSPE)

- PSA (amine primaire et secondaire) : élimination des sucres, acides organiques, acides gras, lipides et pigments polaires
- C18 : élimination des lipides, stérols et interférences non polaires
- ZrO₂ : élimination des lipides, cires et pigments

Analytes

Une variété de pesticides et de produits de transformation, issus des familles des néonicotinoïdes, des organophosphorés et des triazines.



1 : Extraction QuEChERS **CEN** (PSA + C18 + MgSO₄)
2 : Extraction QuEChERS **Z-Sep** (ZrO₂ + C18 + MgSO₄)



Chromatographie liquide en phase inverse



Quadrupôle-temps de vol, ionisation par électrospray (ESI) en mode positif

Résultats : Récupération

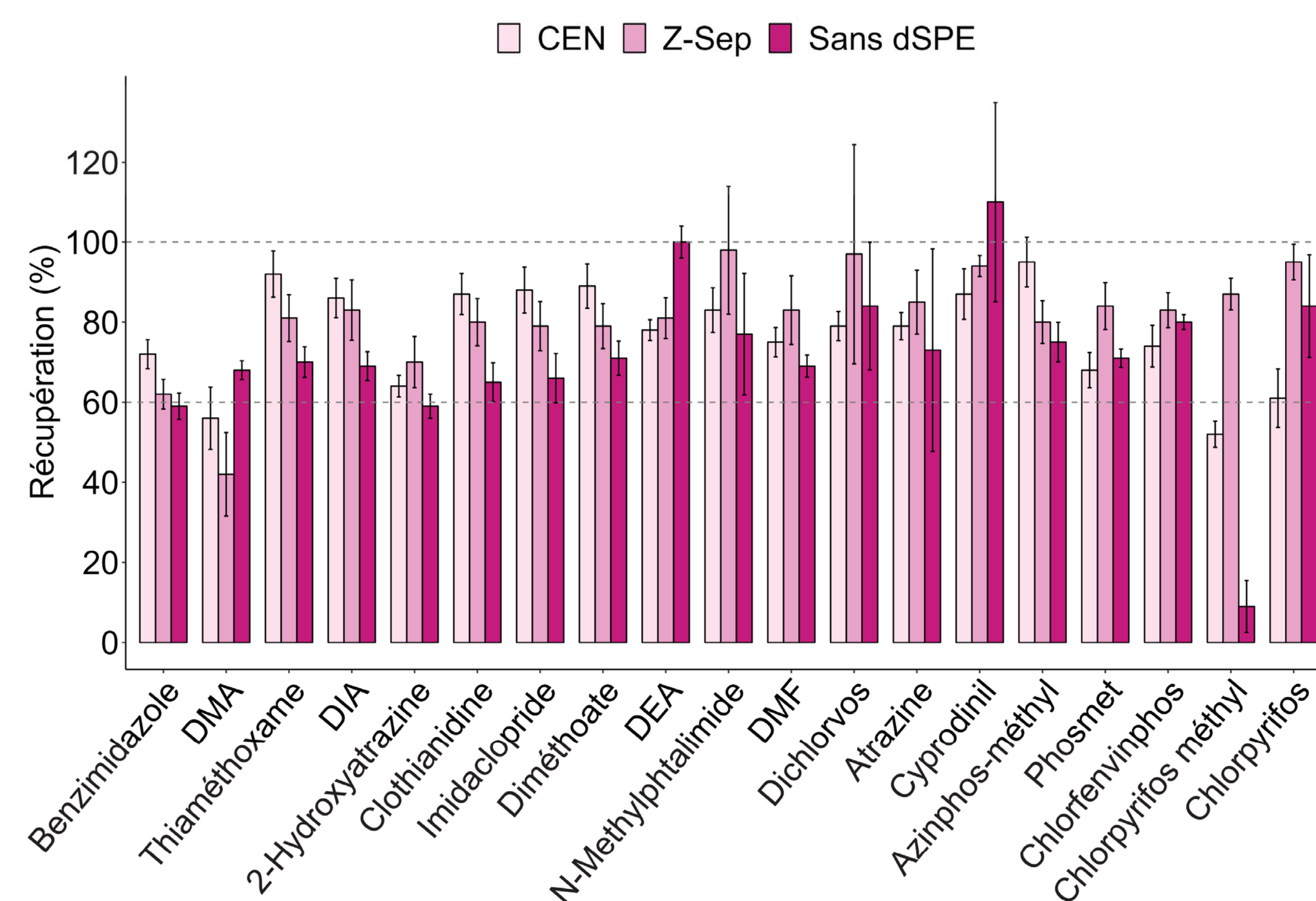


Figure 1. Pourcentages de récupération obtenus lors de l'extraction QuEChERS pour différentes conditions de dSPE. Les composés sont placés en fonction de leur ordre d'élution sur une colonne C18.

- CEN** : Le PSA favorise l'élimination des sucres, qui sont peu retenus sur une colonne C18, améliorant ainsi les pourcentages de récupération pour les composés moins retenus.
- Z-Sep** : Le ZrO₂ facilite l'élimination des lipides, des composés plus fortement retenus sur une colonne C18, ce qui conduit à des pourcentages de récupération accrus pour les composés plus retenus.

Résultats : Effet de matrice

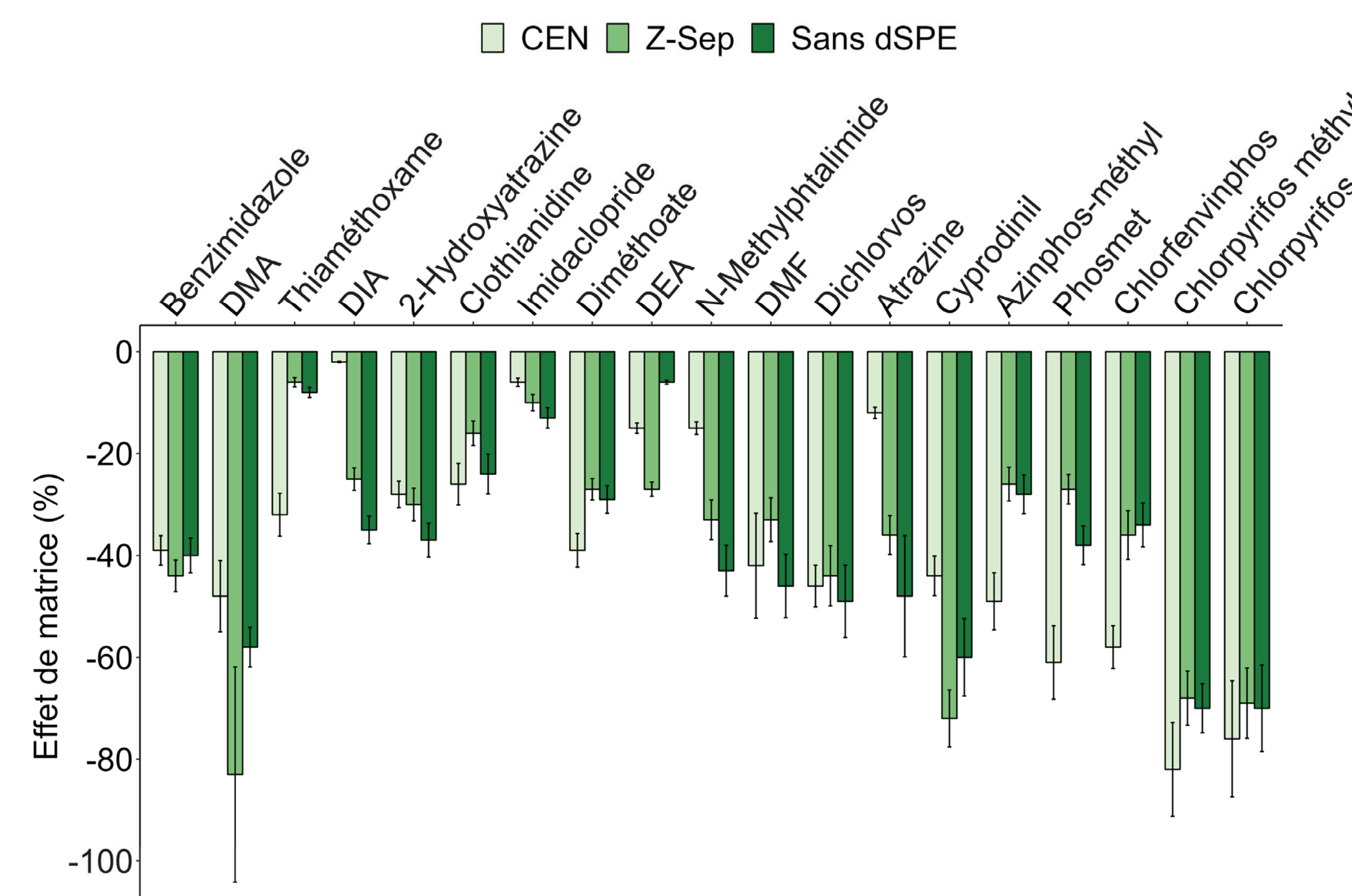


Figure 2. Effets de matrice obtenus lors de l'extraction QuEChERS pour différentes conditions de dSPE. Les composés sont placés en fonction de leur ordre d'élution sur une colonne C18.

- Les effets de matrice sont accentués tant pour les composés moins retenus que pour les composés plus retenus, en corrélation avec les temps de rétention des interférences, notamment les sucres (très polaires) et les lipides (non polaires).
- Malgré l'étape de purification réalisée avec l'extraction sur phase solide dispersive, les effets de matrice demeurent significatifs.

Conclusion

- L'exploration d'une approche combinant les sorbants de PSA et de ZrO₂ apparaît prometteuse, visant à exploiter les avantages respectifs de chaque matériau, permettant d'extraire efficacement une large gamme de composés et améliorant ainsi la polyvalence de l'approche pour l'analyse de contaminants d'intérêt.
- Par exemple, certains tensioactifs, utilisés comme adjuvants dans les formulations pour augmenter l'efficacité des pesticides, sont reconnus pour être nocifs pour les abeilles. [5] Ces composés pourraient être détectés par une méthode d'analyse non ciblée puis identifiés à l'aide d'une série de logiciels.



Figure 3. Série de logiciels pour l'identification des composés inconnus. MZmine pour identifier les pics chromatographiques significatifs, MassWorks pour déterminer la formule moléculaire en fonction du patron isotopique et MetFrag pour identifier les structures possibles en fonction du spectre MS/MS.

Références

- [1] Kasiotis, K. M.; Anagnostopoulos, C.; Anastasiadou, P.; Machera, K. Pesticide residues in honeybees, honey and bee pollen by LC-MS/MS screening: Reported death incidents in honeybees, Science of the Total Environment 2014, 485, 633-642.
- [2] Johnson, R. M.; Ellis, M. D.; Mullin, C. A.; Frazier, M. Pesticides and honey bee toxicity—USA, Apidologie 2010, 41, 312-331.
- [3] Toselli, G.; Sgolastra, F. Seek and you shall find: An assessment of the influence of the analytical methodologies on pesticide occurrences in honey bee-collected pollen with a systematic review, Chemosphere 2020, 258, 127358.
- [4] O'Neal, S. T.; Anderson, T. D.; Wu-Smart, J. Y. Interactions between pesticides and pathogen susceptibility in honey bees, Current opinion in insect science 2018, 26, 57-62.
- [5] Chen, J.; Fine, J. D.; Mullin, C. A. Are organosilicon surfactants safe for bees or humans?, Science of the Total Environment 2018, 612, 415-421.