SUBSTANCES PRIORITAIRES DE L'ÉTAT CHIMIQUE :

DÉTERMINATION DE SEUILS SUR LES MOLLUSQUES ALTERNATIFS AUX NQE EAU

Isabelle Amouroux
RBE/BE/Cellule ARC
Analyse Risque Chimique en milieu marin

Contexte très appliqué « DCE »

Etat chimique : respect des NQE fixées (directive 2013/39/UE) pour chacune des 45 substances prioritaires /substances prioritaires dangereuses

*« **norme de qualité environnementale** » : concentration d'un polluant dans l 'eau, les sédiments ou le biote qui ne doit pas être dépassée afin de protéger la santé humaine et l'environnement.*

- NQE biote définie pour 11 substances,
- NQE eau définies pour 34 substances,
  - dont 23 substances organiques hydrophobes et bioaccumulables et trois métaux.

► Surveillance dans l'eau non adaptée

► Surveillance opérée par Ifremer dans le cadre du ROCCH s'appuie sur des matrices intégratrices : mollusques et sédiment

Substances concernées (N°DCE) :

Plomb (20), cadmium (6), nickel (23), anthracène (2), Chloroalcanes C10-13 (7), chlorfenvinphos (8), chlorpyrifos ethyl (9), pesticides cyclodiènes (9 bis), DDT total (9 ter), Endosulfan (14), fluoranthène (15), HCH (18), naphtalène (22), nonylphénols (24), octylphénols (25), pentachlorobenzene (26), pentachlorophenol (27), TBT (30), trichlorobenzène (31), trifluraline (33), dicofol (34), quinoxyfène (36), aclonifène (38), bifenox (39), cybutryne (40), terbutryne (45), cyperméthrine (41).

Etude VGE mollusques

Etude Ifremer - AFB en 2015 et 2016-2018

Détermination de seuils sur les mollusques, alternatifs aux NQE eau pour 25 substances hydrophobes et bioaccumulables de l'état chimique la DCE.

Etude initiale :

Comment convertir une concentration d'une matrice eau à une matrice mollusque ?

- Étude des facteurs de conversion (BAF, BCF) & recherche des données existantes
- Proposition de VGE mollusques pour 23 des 25 substances étudiées

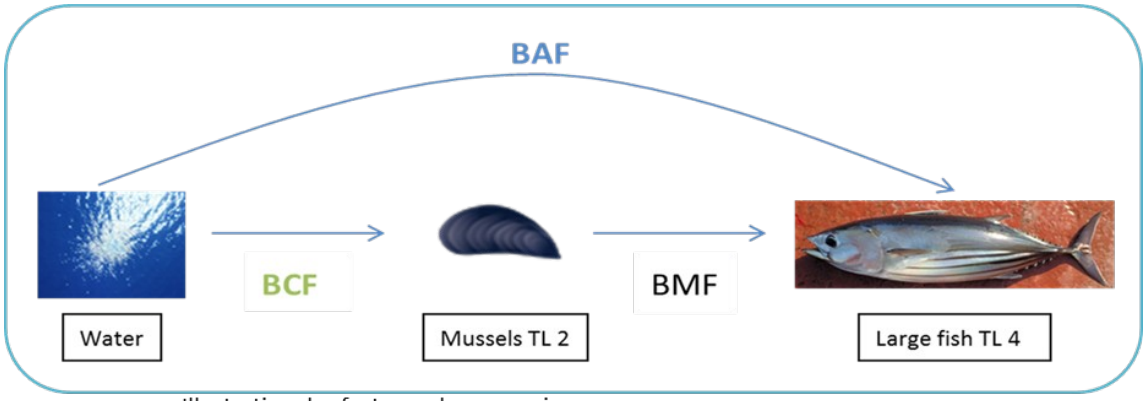


Illustration des facteurs de conversion

Facteur de bioconcentration :

$$BCF \equiv \frac{C_{organisme}}{C_{eau\ dissous}}$$

Facteur de bioaccumulation :

$BAF = BCF \times BMF_1 \times BMF_2$

Anthracène NQE = 0,1µg/L ..... VGE = ?

Facteur de conversion : ?

$VGE_{mollusque} = NQE_{eau} \times BCF$

Ou

$VGE_{mollusque} = NQE_{eau} \times BAF$

Bioaccumulation : *augmentation de la concentration de la substance chimique dans l'organisme via **toutes** les voies d'exposition possibles (alimentation, respiration, contact).*

Sire A., Amouroux I., 2016. Détermination de Valeurs Guides Environnementales (VGE) mollusques alternatives aux Normes de Qualités Environnementales (NQE) eau définies dans la DCE. Rapport Ifremer RBE/BE/ARC/2016.01, janvier 2016, 81 p.

Sire A., Amouroux I.,2016. Avantages et limites du recours aux BCF - BAF pour produire des VGE mollusques équivalentes aux NQE définies dans l'eau (DCE- Directive 2013/39/UE). ONEMA, Ref. RBE/BE/ARC - 16.02, février 2016, 9 p.

Comment déterminer un BCF et un BAF ?

BCF

- Approche expérimentale en laboratoire
  - 2 normes pour les mollusques :
    - ASTM E1022
    - US EPA 850.1710
  - Recherche de données valides dans la littérature pour les moules (Arnot et Gobas, 2006)
- Approche par calcul QSAR (Quantitative-Structure Activity Relationship)
  - 4 équations valides, mais 2 spécifiques « moules »

Equation	Organisme	Reference
$0.844 \times log_{Kow} - 1.235$	Mollusques	Hawker and Connell, 1985
$0.858 \times log_{Kow} - 1.808$	Mytilus edulis	Geyer and al., 1991
$0.899 \times log_{Kow} - 1.970$	Mytilus edulis	Geyer and al., 1991
$1.02 \times log_{Kow} - 1.67$	Invertébrés aquatiques	Arnot and al., 2006

  - Calcul d'un BCF QSAR pour les substances adaptées (log de Kow < à 6 et poids moléculaire < à 700 g.mol^{-1})

BAF

- Approche terrain
- Mise en perspective de la concentration d'une substance dans les mollusques et sa concentration dans l'eau
- Période d'échantillonnage et localisation géographique cohérente
- Calcul d'un $BAF_{terrain} : \frac{C_{moules}}{C_{eau}}$

Le TGD-EQS recommande l'utilisation préférentielle de BAF, puis BCF expérimental puis BCF QSAR.

Etude VGE mollusques

Etude initiale : Comment convertir une concentration d'une matrice eau à une matrice mollusque ?

- Étude des facteurs de conversion (BAF, BCF) & recherche des données existantes
- Proposition de VGE mollusques pour 23 des 25 substances étudiées

Acquisition de données

Elaboration d'une méthodologie d'acquisition de BAF mollusques en milieu marin *

Acquisition de données BAF en milieu marin :

2016-2018 en Manche Mer du Nord, Golfe de Gascogne et Méditerranée

Interprétation des données, détermination de BAF et proposition de VGE mollusques

Données existantes

Cohérence et applicabilité des seuils mollusques proposés pour les substances de l'état chimique :

- cohérence des seuils mollusques existants : DCE (NQE, VGE) et OSPAR
- applicabilité vis-à-vis des données de surveillance ROCCH

** Amouroux I. et Sire A., 2016. Méthodologie de détermination d'un facteur de bioaccumulation (BAF) sur les mollusques en milieu marin. BAF opérationnel déterminé dans le contexte DCE.*

Amouroux I., Brun M. : Substances prioritaires DCE : Cohérence et applicabilité des seuils mollusques existants en milieu marin : DCE (NQE, VGE) et OSPAR (EAC, BAC). Ifremer AFB, 05.2017, 68 p. En cours de validation AFB.

Cohérence et applicabilité des seuils mollusques proposés

Objectif : cibler les substances pour lesquelles l'amélioration du seuil est prioritaire,
- Réunion GT eaux littorales : proposition de substances / seuils pour l'évaluation

Comparaison avec les seuils OSPAR

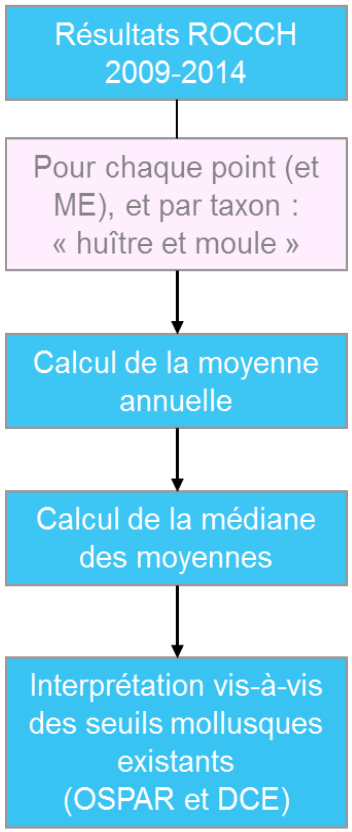
8 substances avec seuils OSPAR et DCE (VGE ou NQE) : Anthracène, cadmium, fluoranthène, HCH, plomb, naphtalène, benzo(a)pyrène, tributylétain.

Incohérence pour 3 substances :

- **Plomb : VGE >> EC** *(5 643 vs 1 500 µg/kg p.f.)*
- **TBT : VGE << EAC** *(0,013 vs 2,28 µg/kg p.f.)*
- **Benzo(a)pyrène : NQE <<EAC** *(5 vs 114 µg/kg p.f.)*

Simulation de l'application de ces seuils avec les résultats ROCCH

Pour chaque substance ou groupe de substance



Cohérence et applicabilité des seuils mollusques proposés

Sur quelles substances peut on utiliser les VGE mollusques ?

Propositions soumises à validation AFB - proposé au GT eaux Littorales

Seuils pour métropole, ne s'applique pas aux DOM TOM

Seuils non applicables

Absence de seuils VGE mollusques :
41- Cyperméthrine,
9 bis - pesticides cyclodiennes**.**

Seuils présentant une « incohérence » :
« DCE »/OSPAR : 20 - Plomb, 30 - TBT

Incompatibilité seuils et LQ :
7 – Chloroalcanes (LQ = 1 900 µg/kg p.h. VGE = 382 µg/kg p.f.)
30 – TBT (LQ = 0,38 µg Sn/kg p.h. VGE =0,013 µg/kg p.f.),

25 – Octylphénols
(LQ = 1,9 µg/kg p.h. VGE =2,29 µg/kg p.f.)

Absence de résultats ROCCH *:*
9 bis - pesticides cyclodiènes (aldrine et isodrine)
14 endosulfan, 34 - dicofol, 36 - quinoxyfène, 38 - aclonifène, 39 - bifenox, 40 - cybutryne, 41 – cyperméthrine, 44 - heptachore,
45 - terbutryne

Seuils applicables

Aucune incohérence mise en évidence :

BCF QSAR (modélisation) :
2- Anthracène,
8 - Chlorfenvinphos,
22 - Naphtalène,
24 – Nonylphénols,
27- Pentachlorophénol ,
31- Trichlorobenzene,
33- Trifluraline,

BCF expérimental
9 - Chlorpyrifos ethyl,
18- HCH
26 - Pentachlorobenzene

BAF
9 ter - DDT total,
6 - Cadmium,

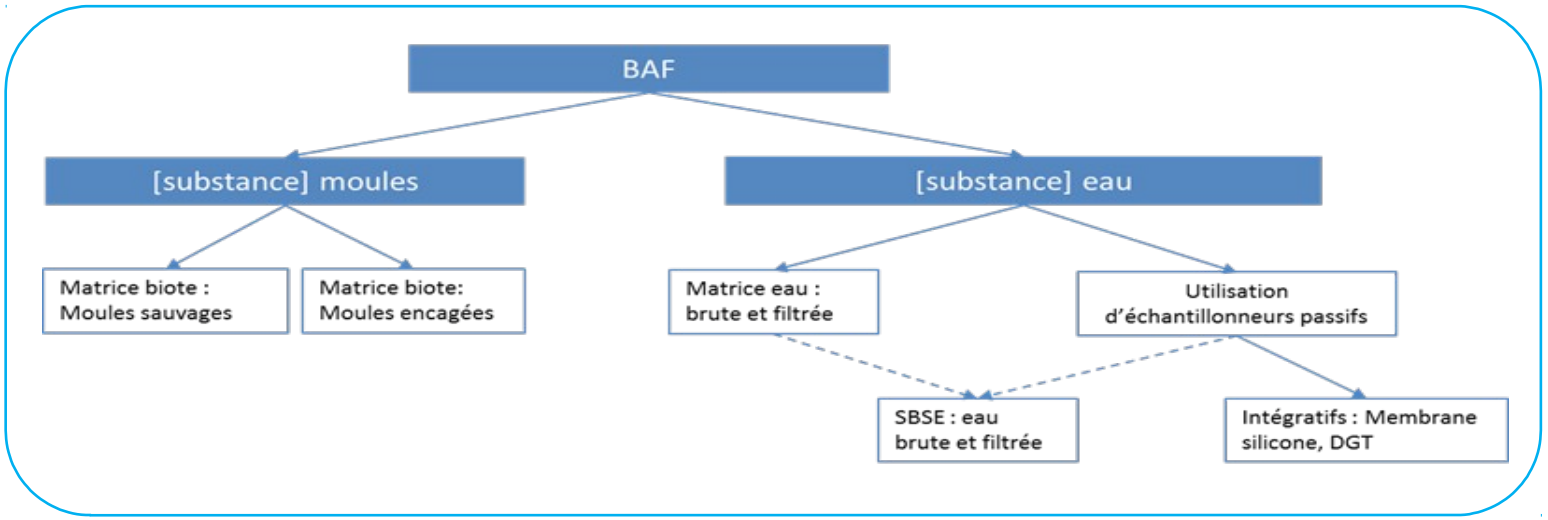
Etude BAF en cours

Etude BAF : Méthodologie d'acquisition du BAF terrain en milieu marin et protocole d'acquisition des données BAF

$$BAF_{référence} = \frac{C_l}{C_{eau\ libre\ dissoute}}$$

concentration du contaminant dans les tissus des organismes /concentration de ce contaminant dans l'eau.

US EPA

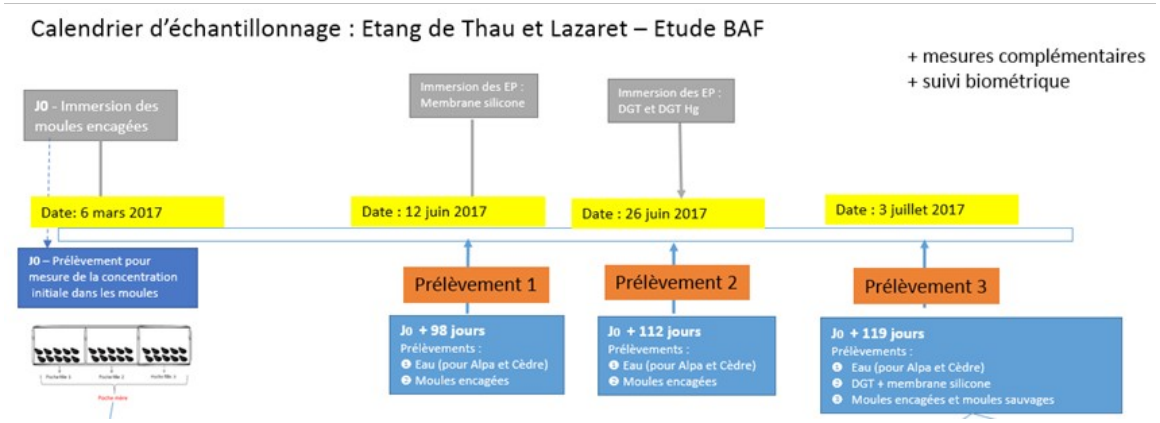


Etude BAF : protocole d'acquisition des données

- Acquisition de données 2016-2018

- **Localisation des points d'études :**

- 3 sous-régions marines
- Les concentrations dans l'eau « stables »
- Et suffisamment élevées pour être quantifiées



Etude réalisée en collaboration au sein d'Ifremer : ARC, ROCCH, LBCO, LBCM, LER : LER N, LER LR, LER PAC, LER PC, LER MPL et fait appel à des laboratoires extérieurs : Cèdre, Alpa Chimie, Filab.

Difficultés rencontrées et perspectives

- Difficulté technique : choisir les « bons points »
  - obtenir des résultats quantifiés et fiables dans la matrice eau avec des LQ suffisamment basse

LQ et NQE eau

Pour certaines substances les LQ « règlementaires » ne sont pas atteintes :

LQ = NQE/3

HCH, TBT, Pentachorobenzène, endosulfan, octylphénol, chloroalcanes, Quinoxyfène, aclonifène, bifenox, cybutyne, cypermethrine, terbutryne Plomb, Cadmium

N° DCE	Nom de la substance	NQE eau	Etude BAF	Demande en HRMS en 2017
	paramètres généraux :	µg/L	LQ eau µg/L	
	HAP :			
22	Naphtalène	2	<0,020	non
	Pesticides OC :			
9 ter	DDT totaux	0,025	<0,001 pour chaque isomère DDD pp', DDT op' et DDT pp'	oui
18	HCH	0,002	<0,001 *	oui
30	**Organo Sn :**	0,0002		non
30	MBT		0,002	
30	DBT		0,002	
30	TBT		0,002	
	chlorobenzène :			
16	Hexachlorobenzène			
31	Trichlorobenzènes	0,4	<0,10	non
26	Pentachlorobenzène	0,0007	<0,010	oui
9 bis	**Pesticides cyclodiènes :**	0,005		
9 bis	Aldrine		<0,001	oui
9 bis	Dieldrine		<0,001	oui
9 bis	Endrine		<0,001	oui
9 bis	Isodrine		<0,001	oui
	Herbicides :			
33	Trifluraline	0,03	<0,010	oui
	Insecticides :			
8	Chlorfenvinphos	0,1	<0,020	non
9	Chlorpyrifos éthyl	0,03	<0,010	non
14	Endosulfan	0,0005	<0,001	oui
	Phénols :			
27	Pentachlorophénol	0,4	<0,010	oui
24	Nonylphénols (4-nonylphér	0,3	<0,10	non
25	Octylphénol (4-(1,1', 3,3' - tétraméthylbutyl)-phénol))	0,01	<0,03 / <0,010 suivant isomère considéré	non
	Chloro-alcanes :			
7	Chloro-alcanes (C10-13)	0,4	<10	non
	divers :			
12	DEHP (phthalate)	1,3	<0,30	non
	nouveaux DCE 2013			
34	Dicofol	$3,2*10^{-5}$		
36	Quinoxyfène	0,015	<0,030	oui
38	Aclonifène	0,012	<0,010	non
39	Bifénox	0,0012	<0,010	oui
40	Cybutryne	0,0025	<0,005	non
41	Cypermethrine	$8*10^{-6}$	<0,010	non
45	Terbutryne	0,0065	<0,010	non
	Métaux			
6	Cadmium	0,2	<0,10 *	
20	Plomb	1,3	<1,0	
23	Nickel	8,6	<1,0	

Difficultés rencontrées et perspectives

- Difficulté technique : choisir les « bons points »
  - obtenir des résultats quantifiés et fiables dans la matrice eau avec des LQ suffisamment basse

- Difficultés liées à la logistique : les imprévus
  - Gros problèmes de transport en 2017 :
    - Retard dans la livraison de matériel indispensable à l'acquisition des échantillons (1 mois)
    - Transport : perte des DGT de Méditerranée,
  - Panne de chambre froide couplée à un dysfonctionnement du système d'alerte :
    - perte des membranes silicones (Antifer et Méditerranée)

Etude BAF - Substances – matrice et labo

N° CAS	Substance	Laboratoire Alpa Chimies			Laboratoire Cèdre		Laboratoire LBCO		Laboratoire Filab ou LBCM
		Matrice "eau brute"	Matrice "eau filtrée à 0,45 µm"	Matrice "moules"	Matrice "eau brute"	Matrice "eau filtrée à 0,45 µm"		Matrice "moules"	Matrice "DGT et DGT Hg"
120-12-7	Anthracène	X	X	X	X	X			
32534-81-9	Diphényléthers bromés	X	X		X	X		X	
7440-43-9	Cadmium et ses composés		X	X					X
85535-84-8	Chloroalcanes, C10-13			X	X	X			
470-90-6	Chlorfenvinphos	X	X	X	X	X			
2921-88-2	Chlorpyrifos	X	X	X	X	X			
X	Pesticides cyclodiennes	X	X	X	X	X		X	
X	DDT total	X	X	X	X	X		X	
117-81-7	Di(2-ethylhexyle)phtalate	X	X	X	X	X			
115-29-7	Endosulfan			X	X	X		X	
608-73-1	Hexachlorocyclohexane	X	X	X	X	X		X	
7439-92-1	Plomb et ses composés		X	X					X
7439-97-6	Mercure et ses composés		X	X					X
91-20-3	Naphtalène	X	X	X	X	X			
7440-02-0	Nickel		X	X					X
84852-15-3	Nonylphénols (4-nonylphénol)	X	X	X					
140-66-9	Octylphénols (4-(1,1',3,3'-tétraméthylbutyl)-phénol)	X	X	X					
608-93-5	Pentachlorobenzène	X	X	X	X	X			
87-86-5	Pentachlorophénol	X	X	X					
36643-28-4	Composés du tributylétain (tributylétain-cation)	X	X	X	X	X			
12002-48-1	Trichlorobenzène	X	X	X	X	X			
1582-09-8	Trifluraline	X	X	X	X	X			
124495-18-7	Quinoxyfène	X	X	X	X	X			
74070-46-5	Aclonifène	X	X	X	X	X			
42576-02-3	Bifénox	X	X	X	X	X			
28159-98-0	Cybutryne (Irgarol)	X	X	X	X	X			
52315-07-8	Cypermethrine	X	X	X	X	X			
886-50-0	Terbutryne	X	X	X					

Difficultés rencontrées et perspectives

- Difficulté technique : choisir les « bons points »
  - obtenir des résultats quantifiés et fiables dans la matrice eau avec des LQ suffisamment basse

- Difficultés liées à la logistique : les imprévus
  - Gros problèmes de transport en 2017 :
    - Retard dans la livraison de matériel indispensable à l'acquisition des échantillons (1 mois)
    - Transport : perte des DGT de Méditerranée,
  - Panne de chambre froide couplée à un dysfonctionnement du système d'alerte :
    - perte des membranes silicones (Antifer et Méditerranée)

Perspectives :

- **Seuils VGE mollusques proposés, soumis à validation AFB,**
- **Seuils « évolutifs », basés sur les données existantes,**
- **Étude en cours vise à acquérir des données BAF sur 28 substances échéance fin 2018.**

Interreg
Atlantic Area
European Regional Development Fund

MONITOOL

new tools for water quality monitoring

Project Overview

KoM : Dublin City University,
14-15 September 2017

Participants Ifremer : I. Amouroux et S. Guesdon

New Tools for Monitoring the Chemical Status in Transitional and Coastal Waters

Objectif : Déterminer des valeurs seuils sur les DGT, alternatives aux seuils réglementaires existants pour les composés métalliques (NQE eau pour le Pb, Cd, Ni, ou aux seuils proposés par un des états pour les composés métalliques (Al, Cr, Co, Cu, Fe, Mn et Zn) qui ne disposent pas de NQE).

Approval date: 31-May-2017
Start date: 01-July-2017
End date: 30-June-2020
36 months
Consortium: 16 Partners
9 Full Partners + 7 Associated Partners

1. Dublin City University, DCU: lead Partner (1)
2. Instituto Tecnológico de Canarias, ITC (2)
3. Portuguese Institute of Sea and Atmosphere, IPMA (3)
4. AZTI Foundation (4)
5. French Research Inst. for the Exploitation of the Sea, IFREMER (5)
6. Centre for Environment, Fisheries and Aquaculture Sciences, CEFAS (7)
7. Marine Scotland Science, MSS (8)
8. Universitá degli Studi di Cagliari, UNICA (9)
9. Instituto Superior Tecnico, IST (16)

7 Associated Partners

1. Foras na Mara (Marine Inst.), IMI (6)
2. Consejo Insular de Aguas de Gran Canaria, CIAGC (10)
3. Viceconsejería de Medio Ambiente, VMA (11)
4. Scottish Environmental Protection Agency, SEPA (12)
5. Environmental Protection Agency, EPA (13)
6. Agence Française de la Biodiversité, AFB (14)
7. Agencia Vasca del Agua, URA (15)

Involvement of UNICA provides a direct route for the implementation of developed technologies by end-users in the Mediterranean, and adds European consistency to generated knowledge.

TOTAL COSTS: 1,951,305.58 €*
ERDF (75 %): 1,463,479.18 €

*revised preparation costs

MONITOOL
new tools for water quality monitoring

Interreg
Atlantic Area
European Regional Development Fund

Monitool Work Packages

Ce projet comprend 6 workpackage :
L'Ifremer intervient principalement sur les WP 5 et 6 (mais est présent sur tous).

WP1: Coordination (DCU) - Project and financial management
WP2: Communication (ITC, all Partners)
WP3: Capitalization (after life plan) (DCU, all Partners)
WP4: Database Management and correlation studies (AZTI, all Partners)

WP5: Field campaigns and analysis (CEFAS, all Partners)

- Action 1. Protocols definition (same sampling/samples processing strategy for All)
- Action 2. Co-deployment of DGTs and water sampling in 2 seasons (All)
- Action 3. Chemical analysis of metals in DGTs by ICPMS (IFREMER)
- Action 4. Chemical analysis of metals in water samples by ICPMS and by voltammetry (IPMA, IST)
- Action 5. DGT interlaboratory analysis for the development of a DGT expert lab network (All)

WP6: EQS Adaptation and Chemical Status Assessment (IFREMER, all Partners)

- Action 1. EQS adaptation for priority metals (Pb, Ni, Cd)
- Action 2. EQS adaptation (thresholds) for other specific metals based on existing EQS values
- Action 3. Application of obtained EQS values of DGTs metal data for chemical/environmental status assessment

Implication de l'Ifremer :
ARC (Ifremer & Ineris), LBCM, LER Normandie, LER Morbihan Pays de Loire et LER Pertuis Charentais.

Merci de votre attention