

## Résumé du projet Belspo BRAIN NewSTHEPS:

Le projet NewSTHEPS se concentre sur l'application de techniques d'échantillonnage alternatives (échantillonneurs passifs, pièges à sédiments), combinées avec des méthodologies analytiques ultramodernes pour quantifier une vaste série de composés chimiques, comprenant des polluants historiques, des contaminants préoccupants émergents (CECs), des métaux ainsi que leur écotoxicité et risques potentiels. Ces techniques ont été combinées avec des analyses d'isotopes stables de la matière particulière en suspension (SPM) et des techniques de modélisation dans les ports et le long de la côte Belge. L'objectif majeur étant d'offrir des outils de soutien à la politique environnementale qui permettent de surveiller une multitude de composés chimiques précédemment non détectés, permettant une évaluation des risques, combinée avec des évaluations de distance par rapport à la cible et de Marges de Sécurité (MoS) de mélanges de substances sur le terrain.

Une impressionnante série de nouvelles méthodes et d'approches innovatives ont été développées pour évaluer le "Descripteur 8 Bon état écologique" en relation avec la directive-cadre "stratégie pour le milieu marin" (DCSMM)". Ces méthodes ont été appliquées dans la Partie Belge de la Mer du Nord (BPNS) par le biais de la surveillance et de la modélisation, apportant de nouvelles informations sur l'exposition, les effets et les risques écologiques des composés chimiques de préoccupation émergente (CECs), des composés organiques historiques et des métaux.

Il y a de multiples réalisations clés, en relation avec les méthodes développées ainsi que la connaissance de l'état actuel de la BPNS. La nouvelle technique d'échantillonnage passif de Gradient de Diffusion en Films Fins (DGT) a été pour la première fois appliquée dans la BPNS permettant d'obtenir la première banque de données pour la zone côtière. Les échantillonneurs DGT organiques (o-DGT) combinés avec des mesures in vitro sur des extractions par le ERA-CALUX, ont été pour la première fois utilisés pour mesurer l'activité œstrogène dans les eaux marines.

Des extractions Speedisk® suivies par des méthodes d'analyse SPE-UHPLC-Q-Orbitrap ont permis des mesures (ultra)-traces d'une large gamme de CECs dans le milieu marin, comprenant des produits pharmaceutiques, produits de soin personnel, pesticides, Perturbateurs Endocriniens de type stéroïdiens (EDCs), plastifiants et additifs des plastiques. Des limites de détection plus basses ( $< 1 \text{ ng L}^{-1}$ ) ont été obtenues en comparaison avec les méthodes communément appliquées qui utilisent l'Oasis HLB pour extraire les composés.

L'adsorbant hydrophile divinylbenzène (h-DVB), un nouvel adsorbant très prometteur pour l'échantillonnage passif de CECs offrant une large gamme de propriétés physicochimiques (Log  $K_{ow}$  de 0.6 à 8.5), a été caractérisé. Un nouvel échantillonneur passif d'équilibre appelé "Simple Teabag Equilibrium Passive Sampler" (STEPS) pour des CECs polaires a été développé et les données obtenues dans le cas d'une configuration d'exposition statique ont montré des vitesses d'adsorption rapides ( $R_s$  0.3 - 12  $\text{L j}^{-1}$ ), avec une valeur médiane de 1.5  $\text{L j}^{-1}$  ainsi que des

coefficients de partage élevés entre l'échantillonneur et l'eau (Log  $K_{sw}$  entre 4.1 et 6.5). La conception simple et rentable de STEPS et sa polyvalence (facilité d'incorporer plusieurs matériaux adsorbants) à capturer une large gamme de composés, offrent un potentiel intéressant pour une surveillance holistique des CECs, bien qu'une calibration in situ soit recommandée de façon à comprendre complètement le mécanisme d'incorporation sous-jacent dans un environnement réel.

Une méthode multi-ratio permettant d'estimer la biodisponibilité de composés non-polaires (historiques) fonctionne bien pour les biphényles chlorés et les pesticides. La plupart des polluants historiques étant proches de l'équilibre de partage entre différents compartiments environnementaux (eau, SPM, sédiment). Ceci signifie clairement que n'importe quel compartiment choisi pour la surveillance offre de l'information sur tous les autres.

Une surveillance basée sur les effets pour une évaluation du risque environnemental, combinant un échantillonnage passif de type Speedisk® et l'enrichissement de l'échantillon marin avec des essais d'écotoxicité, a été développée. Une correspondance forte avec la composition relative de CEC a été démontrée entre des échantillons de terrain et des milieux d'essais enrichis. Des Facteurs d'Enrichissement (EF) allant jusqu'à 44 ont été obtenus dans un essai d'écotoxicité en microplaque sur la diatomée *Phaeodactylum tricornutum* permettant des essais concentration-réponse complets de mélanges de contaminants écologiquement réalistes (ERCMs). En plus, nous proposons que si des effets toxiques sont détectés en dessous d'un facteur EF de 10, ceci est le signe qu'il y a un risque écologique. Le facteur de sécurité minimal de 10, appliqué actuellement pour des données d'écotoxicité sensible, est en accord avec le guide d'évaluation des risques marins.

Un modèle 3D à haute résolution du devenir et de l'exposition chimique pour la BPNS, obtenu en ajoutant la dégradation des substances chimiques et leur adsorption sur la matière en suspension et sur les sédiments au "COupled Hydrodynamic Ecological model for REgionAl Shelf seas (COHERENS)" a été développé et techniquement vérifié. Le modèle fut une réussite pour plusieurs conditions d'essais et fut vérifié pour la conservation de masse, cependant son application nécessite encore des raffinements en termes d'apports chimiques fluviaux, de dégradation et d'adsorption des composés ainsi qu'une validation vis-à-vis des séries de données de surveillance chimique.

Un algorithme automatique, codé en R, permet de calculer pour des substances chimiques marines spécifiques, des PNECs "(predicted no effect concentrations)". Cet algorithme utilise des données d'écotoxicité extraites d'une banque de données d'écotoxicité US EPA mise en ligne et publique, régulièrement mise à jour. Ensuite on applique le guidage UE pour calculer un PNEC marin basé sur le type et la quantité de données disponibles pour chaque substance. Cet algorithme permet lors de la surveillance, d'évaluer rapidement les risques écologiques pour n'importe quel composé chimique et permet des mises à jour directes et rapides des PNECs lors de chaque mise à jour de la banque de données US EPA.

Plusieurs résultats clés ont été obtenus en conjonction avec des méthodes existantes et des essais en laboratoire. Toutes les méthodes et approches nouvelles mentionnées ci-dessus ont été appliquées au cours de 5 campagnes de surveillance réalisées dans 4 zones de la BPNS, à savoir 2 sites côtiers et 2 ports.

Les concentrations maximales des métaux dissous mesurées ont été les suivantes :  $0.40 \mu\text{g L}^{-1}$  pour le Co,  $10.1 \mu\text{g L}^{-1}$  pour le Cu,  $2.83 \mu\text{g L}^{-1}$  pour le Ni,  $0.19 \mu\text{g L}^{-1}$  pour le Cd et  $0.54 \mu\text{g L}^{-1}$  pour le Pb. Les concentrations dissoutes de Ni, Pb et Cd sont toutes en dessous des AA-EQS "(Annual Average Environmental Quality Standards)". Les concentrations labiles sont plus basses et s'élèvent jusqu'à  $0.22 \mu\text{g L}^{-1}$  pour le Co,  $0.60 \mu\text{g L}^{-1}$  pour le Cu,  $0.64 \mu\text{g L}^{-1}$  pour le Ni,  $0.049 \mu\text{g L}^{-1}$  pour le Cd et  $0.23 \mu\text{g L}^{-1}$  pour le Pb. Des concentrations en métaux traces montrent des variations saisonnières ainsi que spatiales dans la BPNS. Les concentrations labiles des métaux traces, mesurées avec le DGT, sont des moyennes dans le temps qui sont différentes des concentrations totales, dissoutes ou particulières obtenues par l'échantillonnage ponctuel. Les concentrations labiles des métaux traces sont pour cette raison plus appropriées pour évaluer les risques marins et sont recommandées comme données complémentaires aux métaux totaux, dissous et particulières, comme base pour améliorer les normes de qualité environnementale (EQS).

La matière organique particulaire en pleine mer varie entre  $1.5 - 3.6 \text{ mg L}^{-1}$ . Les signatures  $\delta^{13}\text{C}$  ont été utilisées pour tracer l'origine de la matière organique en suspension et ont indiqué que la matière organique en suspension présente dans la BPNS provient de sources marines et terrestres, bien que principalement d'origine marine. Ceci est important à considérer pour l'amélioration future du modèle marin sur le devenir et l'exposition.

La présence d'une série de composés chimiques a été rapportée dans la zone BPNS : 63 composés pharmaceutiques, produits de soins personnel et pesticides (jusqu'à  $680 \text{ ng L}^{-1}$ ), 97 stéroïdiens EDCs (jusqu'à  $104 \text{ ng L}^{-1}$ ) et des additifs du plastique (jusqu'à  $6.5 \mu\text{g L}^{-1}$ ) et nombre d'entre eux ont été détectés pour la première fois dans le milieu marin. Des essais d'écotoxicité de CECs pour lesquels aucunes données de toxicité en milieu marin ne sont disponibles dans la littérature scientifique ou dans les banques de données révèlent une toxicité basse envers la diatomée *P. tricornutum* ( $n=20$ ,  $72\text{h-EC}_{50} \geq 0.6 \text{ mg L}^{-1}$ ) et le copépode *N. spinipes* ( $n=23$ ,  $48\text{h-LC}_{50} \geq 4.8 \text{ mg L}^{-1}$ ), excepté pour 4 néonicotinoïdes, qui montrent une toxicité élevée envers les copépodes, et "no observed effect concentrations (NOECs)" entre  $0.31$  and  $1.1 \mu\text{g L}^{-1}$  considérant la mobilité, survie ou reproduction de *N. spinipes*. Une évaluation des risques pour des mélanges montrent un risque écologique des néonicotinoïdes, principalement dans les ports.

Pour des mélanges de contaminants à des concentrations proches de celles actuellement présentes dans la BPNS, il n'y a pas de preuve de toxicité écologique pertinente envers le copépode *N. spinipes*. L'approche de surveillance basée sur des effets sur la diatomée *P. tricornutum* a révélé une inhibition significative de la croissance à des Facteurs d'Enrichissement Relatifs (REF) entre 3.2 and 33 et une Marge de Sécurité entre seulement 1.1 et 11 pour 8 échantillons marins examinés. En utilisant des approches d'évaluations de risque

conventionnelles, les résultats suggèrent des risques écologiques dus à des mélanges réalistes de CECs dans la BPNS, dans les ports ainsi qu'en pleine mer. Cependant la mise en relation de la toxicité avec les CECs ciblés n'a pas été possible. La comparaison de données analytiques de CECs d'échantillons intégrés ou instantanés avec des EQS existants ou des PNECs, ne montre aucun dépassement des EQS pour les 7 substances prioritaires de la Directive Cadre Eau (DCE). Un dépassement de la PNEC pour 2 des 18 substances à surveiller pour l'UE (tous les deux des stéroïdes EDCs, à savoir EE2 et E2) a été observé mais il n'y a pas de dépassements des PNECs pour 15 antibiotiques établis, pour éviter une résistance antibiotique. Cependant, certaines substances ont montré des quotients de risque (RQ)  $> 0.1$ , soulignant leur importance potentielle, lorsque les risques liés aux mélanges sont considérés.

L'application de notre algorithme et du code automatique permettent de calculer des niveaux de dépistage des PNECs pour 97 substances. Une comparaison avec des données analytiques des CECs ne révéla pas de différence des distributions RQ entre localisations d'échantillonnage ou méthode d'échantillonnage. Il y a 21 substances qui présentent des risques écologiques dans la BPNS, c'est-à-dire avec un RQ médian  $> 1$  : 10 stéroïdes, 5 pesticides (2 néonicotinoïdes insecticides et 3 herbicides), 2 composés pharmaceutiques, 2 phtalates, 1 Produit de Soins Personnel (PCP) et le Bisphénol A. Actuellement, quinze d'entre eux ne figurent pas sur la liste de surveillance de l'UE, et risquent donc d'échapper aux actions régulatrices et exigent dès lors une attention spécifique. Pour les substances ayant les plus hauts RQs (comprenant plusieurs stéroïdes), les poissons sont souvent le groupe taxonomique le plus sensible. A l'avenir, nos résultats au niveau de surveillance de l'évaluation des risques, peuvent sans aucun doute aider à définir des priorités menant à une évaluation fine ou une réduction des risques.

Dans une étude de cas, le modèle du sort et de l'exposition a été appliqué sur le clothianidine et a montré que la vitesse de dégradation a un impact important sur les concentrations prédites dans la BPNS, ainsi que sur la contribution relative de chaque apport fluvial. Il a été montré qu'aussi bien l'Escaut que le Rhin et la Meuse influencent l'exposition dans la BPNS. Cette validation initiale du modèle est encourageante, cependant pour les travaux futurs, une validation plus détaillée, ainsi qu'une meilleure description des processus de dégradation et d'adsorption dans le modèle seront nécessaires, afin de pouvoir évaluer l'efficacité des mesures politiques environnementales proposées en vue de réduire l'exposition aux CECs et les risques associés dans la BPNS.

Mots clés:

échantillonneurs passifs –spectrométrie de masse à haute résolution – écotoxicité – évaluation des risques environnementaux – modèle marin d'exposition aux produits chimiques