

Samenvatting van het Belspo BRAIN Project NewSTHEPS:

In het NewSTHEPS project werd gefocust op de ontwikkeling en het gebruik van alternatieve staalnametechnieken (passieve staalname, sedimentvallen) om, in combinatie met de allernieuwste analytische methodologieën, een grote variëteit aan chemische stoffen, waaronder historische vervuiling, opduikende probleemstoffen (OPS) en metalen en hun potentiële mariene ecotoxiciteit en risico's te kwantificeren. Daarnaast werden stabiele isotopen in gesuspendeerd materiaal (SPM) geanalyseerd en werden modelleertechnieken in havens en langsheen de Belgische kust toegepast. Het hoofddoel was het aanbieden van beleidsondersteunende instrumenten die toelaten om een grote diversiteit van chemische stoffen, die tot op heden vaak onopgemerkt bleven, te monitoren en de door hen veroorzaakte risico's in te schatten, en de "afstand tot het beoogde doel" of "veiligheidsmarge" voor chemische mengsels onder veldomstandigheden te bepalen.

Dit breed scala aan nieuwe methodes en innovatieve benaderingen moet toelaten om de Goede Milieutoestand voor Descriptor 8 van de Kaderrichtlijn Mariene Strategie beter in te schatten. De ontwikkelde methodes werden toegepast in het Belgisch Deel van de Noordzee (BDNZ) via monitoring en modellering, wat nieuwe inzichten opleverde qua blootstelling, effecten en ecologische risico's van OPS, historische vervuiling en metalen.

Dit project leverde belangrijke realisaties op, zowel naar methodes als naar bevindingen over de huidige toestand van het BDNZ. De nieuwe passieve-staalnametechniek van diffusie-gradiënten in dunne films (DGT) werd voor het eerst toegepast op het BDNZ, waardoor de eerste data over labiele-metaalconcentraties in dit kustgebied werden bekomen. De organische DGT (o-DGT) samplers, gevolgd door *in vitro* testen van hun extracten met ERA-CALUX, werden voor het eerst gebruikt om de estrogene activiteit in mariene wateren te bepalen.

Speedisk[®] extracties gevolgd door gevalideerde UHPLC-Q-Orbitrap analysemethoden lieten (ultra)-sporenbepalingen toe van een grote diversiteit aan OPS in het mariene milieu, waaronder geneesmiddelen, persoonlijke verzorgingsproducten, pesticiden, steroïdale hormoonverstoorders (EDCs), weekmakers en plastic-additieven. Lagere detectielimieten ($< 1 \text{ ng L}^{-1}$) werden bekomen in vergelijking met gebruikelijke methodes op basis van Oasis HLB extracties. Hydrofiel divinylbenzeen (h-DVB), een nieuw en beloftevol sorbens voor passieve staalname van OPS met uiteenlopende fysisch-chemische eigenschappen (Log K_{ow} tussen 0,6 en 8,5) werd fysisch-chemisch gekarakteriseerd. Een nieuwe "Simple Teabag Equilibrium Passive Sampler" (STEPS) werd ontwikkeld voor polaire OPS, en de resultaten behaald in een statische batchopstelling toonden hoge opnamesnelheden (R_s tussen 0,3 en 12 L d^{-1} , met een mediaanwaarde van $1,5 \text{ L d}^{-1}$) en hoge sampler-water verdelings-coëfficiënten (Log K_{sw} tussen 4,1 en 6,5). Het eenvoudige en kostenefficiënte ontwerp van de STEPS en de veelzijdigheid en flexibiliteit om andere en meerdere materialen als sorbens te incorporeren om een breed bereik aan stoffen op te nemen, is veelbelovend in het licht van een holistische monitoring van (mariene) OPS. Een meer gedetailleerde *in situ* kalibratie is aanbevolen om onderliggende opnamemechanismen onder veldomstandigheden verder te ontrafelen.

Een multi-ratiomethode om de biobeschikbaarheid van apolaire historische vervuulende stoffen in te schatten, blijkt goed te werken voor gechlorideerde bifenyyl-verbindingen en pesticiden. Voor de meeste historische vervuilers werd aangetoond dat ze dichtbij evenwicht balanceerden in de verschillende milieucompartimenten (water, SPM, sediment), wat kortweg betekent dat elk milieucompartiment, geselecteerd voor monitoring, informatie over alle andere oplevert.

Een effectgerichte monitoringbenadering voor de beoordeling van milieurisico's werd gekoppeld aan passieve bemonstering met Speedisk® en aanrijking van zeemonsters voor ecotoxiciteitstesten. Een sterke overeenkomst van de relatieve OPS-samenstelling tussen originele veldmonsters en verrijkte testmedia werd aangetoond. Verrijkingfactoren (EF) tot 44 werden verkregen in een ecotoxiciteitstest met de diatomeeënsoort *Phaeodactylum tricornutum*, waardoor een volledige concentratierespons op milieurelevante mengsels van verontreiniging (ERCMS) kon worden getest. We stellen verder voor dat, bij detectie van toxische effecten bij een EF van 10 of lager, dit als een ecologisch risico wordt beschouwd, rekening houdende met de momenteel toegepaste minimale veiligheidsfactor van 10 volgens de richtlijnen voor de beoordeling van mariene risico's voor chemische stoffen.

Een initieel 3D-model met hoge resolutie voor de blootstelling aan stoffen en hun chemische lotsbestemming op het BDNZ werd ontwikkeld en technisch geverifieerd door degradatie van chemische stoffen en hun adsorptie aan zwevende stoffen en sedimenten toe te voegen aan het "COupled Hydrodynamic Ecological model for REgional Shelf seas (COHERENS)". Het model bleek succesvol onder verschillende testcondities en werd gecontroleerd op "behoud van massa", maar de toepassing ervan vereist verdere verfijning in termen van preciezere chemische instromen via rivieren, degradatie- en adsorptiecomponenten, en validatie t.o.v. datasets verkregen via chemische monitoring.

Een geautomatiseerd algoritme en R-code werden ontwikkeld om marien-specifieke voorspelde no-effect concentraties (PNECs) van chemische stoffen te berekenen. Dit algoritme extraheert gegevens uit de publiek beschikbare en regelmatig bijgewerkte US-EPA online ecotoxiciteitsdatabank, en past vervolgens de EU-richtlijnen toe voor het afleiden van een mariene PNEC op basis van het type en de hoeveelheid beschikbare data voor elke stof. Dit algoritme maakt een snelle beoordeling van de ecologische risico's van elke chemische stof mogelijk, en biedt de mogelijkheid om de PNECs bij elke update van de US-EPA databank eenvoudig en snel bij te werken.

Alle hierboven vernoemde nieuwe methodes en benaderingen werden toegepast tijdens 5 monitoringcampagnes op 4 locaties in het BDNZ, met name op twee kust- en twee havenlocaties.

Maximale concentraties aan opgeloste sporenelementen bedroegen $0,40 \mu\text{g L}^{-1}$ voor Co, $10,1 \mu\text{g L}^{-1}$ voor Cu, $2,83 \mu\text{g L}^{-1}$ voor Ni, $0,19 \mu\text{g L}^{-1}$ voor Cd, en $0,54 \mu\text{g L}^{-1}$ voor Pb. De gemeten opgeloste concentraties van Ni, Pb en Cd lagen allemaal onder de MKN (milieukwaliteitsnormen). Labiele-metaalconcentraties waren lager en bedroegen maximaal $0,22 \mu\text{g L}^{-1}$ voor Co, $0,60 \mu\text{g L}^{-1}$ voor Cu, $0,64 \mu\text{g L}^{-1}$ voor Ni, $0,049 \mu\text{g L}^{-1}$ voor Cd en $0,23 \mu\text{g L}^{-1}$ voor

Pb. Sporenmetalen vertoonden zowel seizoensgebonden als ruimtelijke variatie in het BDNZ. De labiele-metaalconcentraties gemeten met DGT zijn tijdsgemiddeld en verschillen van totale, opgeloste of particulier gebonden metaalconcentraties op basis van discrete bemonsteringstechnieken. Labiele-metaalconcentraties zijn daarom waarschijnlijk meer geschikt voor de beoordeling van het risico voor het mariene milieu en zijn aanbevolen als aanvullende data bij de totale, opgeloste en particulier gebonden metaalconcentraties, en als basis voor betere MKN.

De hoeveelheid particulier organisch koolstof in de open zee varieerde van 1,5 - 3,6 mg L⁻¹. De $\delta^{13}\text{C}$ -vingerafdrukken werden gebruikt om de oorsprong van gesuspenseerd organisch materiaal te traceren. Deze gaven aan dat de oorsprong van SPM in het BDNZ zowel op het land als op zee ligt, hoewel meestal van mariene oorsprong. Dit is belangrijk om het model dat het mariene gedrag van en de blootstelling aan chemische stoffen beschrijft te optimaliseren.

Gegevens werden bekomen omtrent het voorkomen van 63 farmaceutische stoffen, persoonlijke verzorgingsproducten en pesticiden (tot 680 ng L⁻¹), 97 steröïdale EDCs (tot 104 ng L⁻¹) en kunststofadditieven (tot 6,5 $\mu\text{g L}^{-1}$), waarvan vele OPS voor het eerst gedetecteerd werden in het mariene milieu. Ecotoxiciteitstesten van OPS waarvoor in de wetenschappelijke literatuur of databases geen gegevens beschikbaar waren over de mariene toxiciteit toonden voor de meeste stoffen een lage toxiciteit aan voor de diatomeeënsoort *P. tricornutum* (n = 20, 72h-EC50 \geq 0,6 mg L⁻¹) en de copepode *N. spinipes* (n = 23, 48h-LC50 \geq 4,8 mg L⁻¹). Als uitzondering vertoonden 4 neonicotinoïden een hoge toxiciteit voor copepoden, waarbij 'no observed effect' concentraties (NOECs) van 0,31 tot 1,1 $\mu\text{g L}^{-1}$ werden waargenomen indien mobiliteit, overleving of voortplanting van *N. spinipes* als eindpunt werd gekozen. De risicobeoordeling van mengsels toonde het ecologische risico van de neonicotinoïden aan, voornamelijk in de havengebieden.

Er is geen bewijs gevonden van toxiciteit voor de copepode *N. spinipes* bij concentraties die deze in het BDNZ benaderen. De effectgerichte benadering bij de diatomeeënsoort *P. tricornutum* toonde een significante groeiremming bij relatieve verrijkingfactoren (REF) tussen 3,2 en 33, en een veiligheidsmarge tussen slechts 1,1 en 11 over 8 zeemonsters. Op basis van conventionele risicobeoordelingsmethoden suggereren deze data ecologische risico's als gevolg van realistische mengsels van OPS in het BDNZ, zowel in havens als op open zee, hoewel het niet mogelijk was een oorzakelijk verband tussen de toxiciteit en de gekwantificeerde OPS aan te tonen. Bij vergelijking van de analytische gegevens tussen passieve staalname en discrete stalen voor OPS waarvoor MKN of PNECs beschikbaar zijn, is gebleken dat de MKN voor geen van de 7 prioritaire stoffen van de KRW overschreden wordt. De PNEC voor 2 (beide steröïdale EDCs, namelijk EE2 en E2) van de 18 stoffen op de EU-aandachtstoffenlijst werd overschreden. Voor antibiotica werd geen overschrijding van 15 PNECs (om resistentie tegen antibiotica te voorkomen) vastgesteld. Sommige stoffen vertoonden echter risico-quotiënten (RQ) $>$ 0,1, wat wijst op het potentiële belang ervan bij de beoordeling van de risico's veroorzaakt door mengsels.

De toepassing van het ontwikkeld geautomatiseerd algoritme en zijn code liet toe om screening-level PNECs voor 97 stoffen te berekenen. Vergelijking met de analytische gegevens van OPS bracht geen duidelijk verschil in RQ-verdeling tussen de bemonsteringslocaties of -methodes aan het licht. Er waren 21 stoffen met een ecologisch risico voor de BDNZ, d.w.z. met een mediaan RQ > 1, namelijk 10 steroïden, 5 pesticiden (2 neonicotinoïde insecticiden en 3 herbiciden), 2 farmaceutische stoffen, 2 ftalaten, 1 persoonlijk verzorgingsproduct, en Bisfenol A. Vijftien daarvan die momenteel niet op de EU-controlelijst staan, lopen het risico om aan de regelgeving te ontsnappen, en vereisen dus dringend specifieke aandacht. Voor stoffen met de hoogste RQs (waaronder veel steroïden) zijn vissen vaak de meest gevoelige taxonomische groep. De in dit project bekomen resultaten op het gebied van risicobeoordeling kunnen aldus helpen bij het vaststellen van prioriteiten voor een verfijnde beoordeling of risicovermindering in de toekomst.

In een casestudy werd tenslotte het mariene blootstellingsmodel toegepast op clothianidine. Er werd aangetoond dat de afbraaksnelheid een sterke invloed heeft op de voorspelde concentraties in het BDNZ, en op de relatieve bijdrage van elke rivierinput. Zowel de Schelde, de Rijn als de Maas bleken de blootstelling in het BDNZ significant te beïnvloeden. Deze eerste modelvalidatie is bemoedigend, maar in de toekomst is een uitgebreidere validatie nodig, samen met de verfijning van de afbraak- en adsorptiecomponenten in dit model, om de doeltreffendheid van de voorgestelde beleidsmaatregelen ter vermindering van de blootstelling aan OPS en de risico's in het BDNZ te evalueren.

Sleutelwoorden:

passieve bemonstering – hoge-resolutie-massaspectrometrie – ecotoxiciteit –
milieurisicobeoordeling – mariene chemische blootstellingsmodel