

Surveillance des substances prioritaires dans le biote des eaux de surface continentales : test d'une approche graduée



C. Miège, B. Mathon, P. Boutet, A. Yari, G. Grisot, M. Coquery, M. Babut (INRAE)

A. Assoumani, F. Lestremau, B. Lepot (Ineris)

R. Recoura-Massaquant, G. Jubeaux (Biomae)

B. Vrana, F. Smedes (RECETOX)

H. Budzinski (LPTC, Univ. Bordeaux)

P. Jame (ISA, Univ. Lyon)

O. Perceval (OFB)

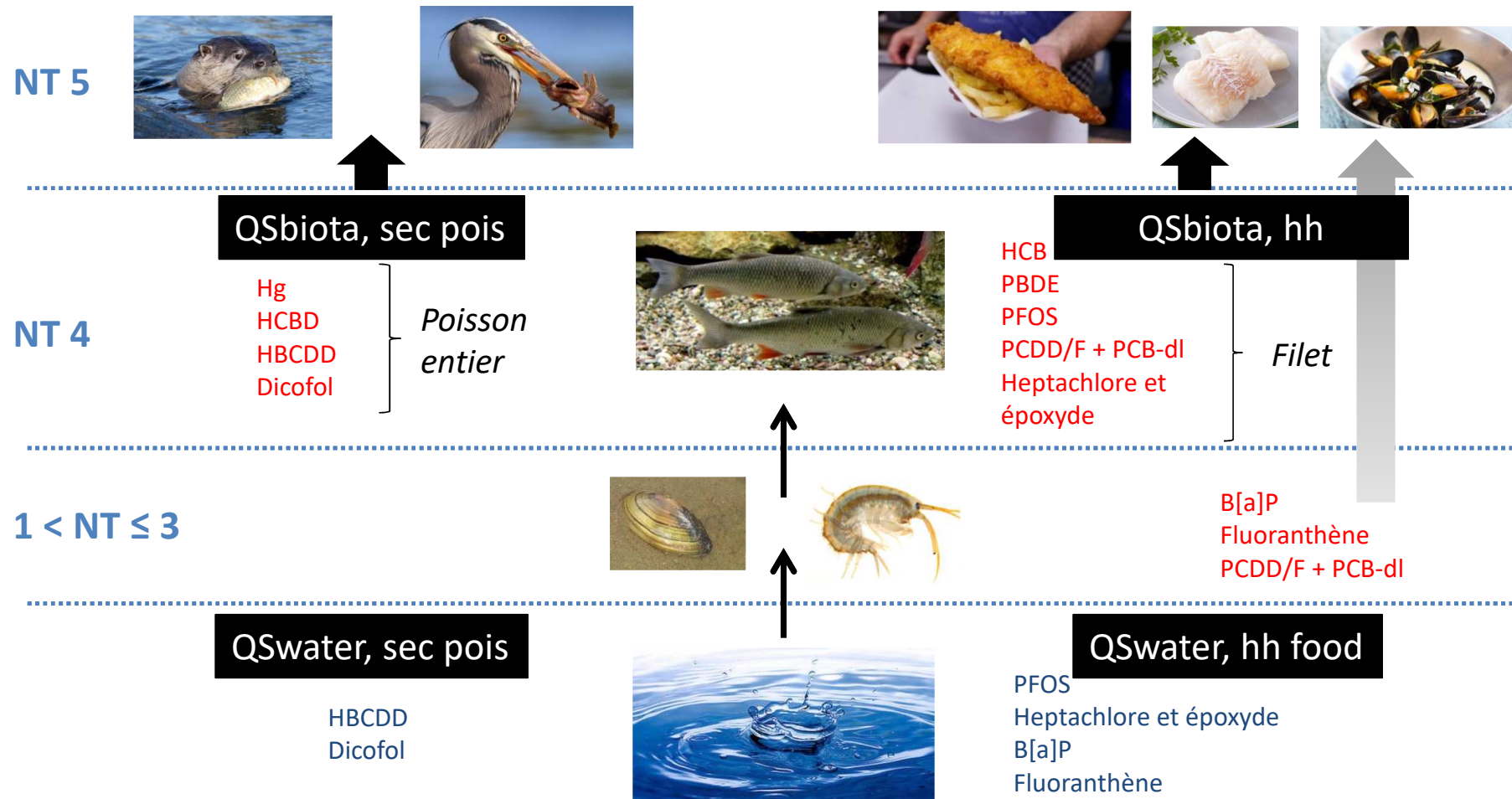


Research centre
for toxic compounds
in the environment

Plan

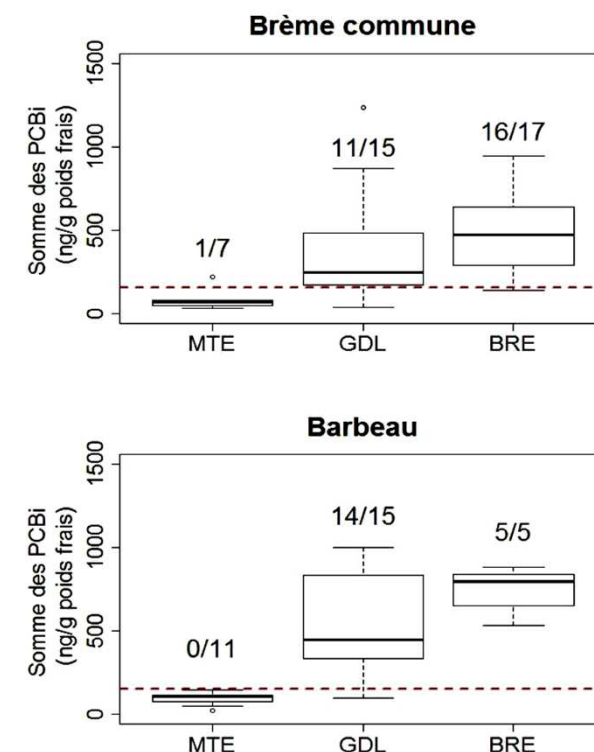
- Éléments de contexte, présentation de l'approche graduée
- Objectifs et méthodes
- Résultats
 - > utilisation du gammare comme espèce alternative au poisson : cas du PFOS et des PCB
 - > utilisation des EIP (membranes silicone) comme support alternatif au poisson
 - > cas du mercure
- Conclusions et perspectives

Contexte: mise en œuvre des NQE biote



Difficultés liées à l'utilisation du poisson

- Nécessite la présence sur site des espèces visées par la surveillance en abondance suffisante
- Forte variabilité observée entre individus d'une même espèce en matière de bioaccumulation (atténuée par l'analyse d'échantillons composites)
- En contradiction avec certaines réglementations européennes (cf. Directive 2010/63/UE)
- Besoin d'une stratégie permettant
 - > de limiter le nombre de sites sur lesquels des poissons sont prélevés
 - > de caractériser un état chimique avec un niveau de précision acceptable en absence de poisson (voire même de biote)



Source: Babut, M. *et al.* (2011). Transfert de contaminants hydrophobes du sédiment au biote: construction de modèles dans une perspective de gestion. Rapport final, 186 p.

étape 1

NQE_{biote}
(poisson NT4 → ESC)

1/BAF poisson
ou 1/(BCF × TMF³)

NQE eau équivalente

Gammares
encagés



TMF

Concentration
prédite dans le
poisson

EIP



K_{EIP}/eau

K_{EIP}/lipide

Concentration dans
l'eau (fraction libre)

BAF poisson

Concentration dans
le poisson

Concentration dans la
fraction lipidique à l'équilibre
avec la phase aqueuse
($C_{Lip \rightleftharpoons \text{eau}}$)

étape 2

poisson

Comparaison directe
à la NQE biote

Valeurs
Cibles?



23/03/2021

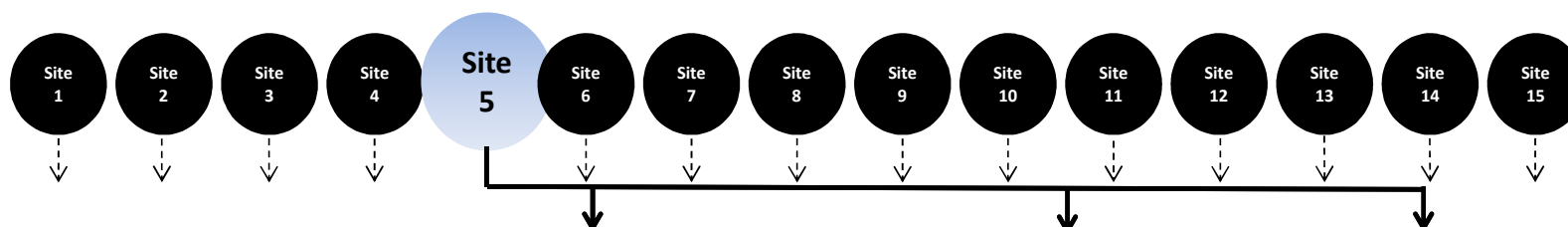
1^{er} colloque du réseau national de surveillance prospective RSP

Objectif et méthodes (1/2)

- Tester la faisabilité de mettre en œuvre une approche de surveillance graduée des substances prioritaires dans le biote utilisant des supports alternatifs au poisson en première étape
- 15 sites en rivière (sites RCS)
 - > gradient de concentration le plus large possible
 - > présence de poissons et gammares autochtones en abondances suffisantes
 - > accessibilité du site, configuration propice à la pose des EIP et à l'encagement des gammares et permettant de limiter le risque de perte de cage/vandalisme



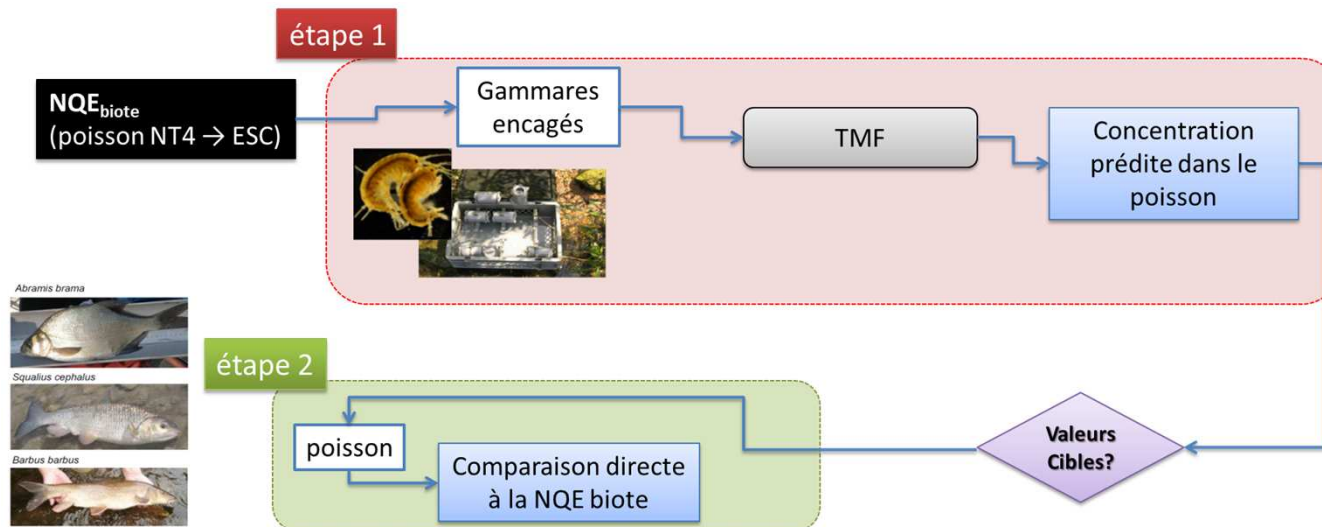
Objectif et méthodes (2/2)



	EIP			Gammarés encagés (<i>gammarés autochtones</i>)	Poissons CHE ou BAF ou GAR
	DGT-Hg	EIP-PFOS	Membranes silicone		
Nombre de réplikat	3	1	1	1 lot composite (1 lot composite)	1 lot composite de 8 individus (filet et poisson entier)
Durée de l'exposition	21 jours	21 jours	21 jours 3 mois	21 jours (s.o.)	s.o.
Fréquence de déploiement / échantillonnage	× 3	× 3	× 3	× 3	× 1
Substances analysées	Hg	PFOS	HCB / B[a]P / Fluoranthène / PBDE / PCBi / HBCDD / Heptachlore-heptachlore époxyde	Hg / HCB / HCBd / B[a]P / Fluoranthène / PBDE / PCBi / HBCDD / PFOS / Dicofol / Heptachlore-heptachlore époxyde	Hg / HCB / HCBd / B[a]P / Fluoranthène / PBDE / PCBi / HBCDD / PFOS / Dicofol / Heptachlore-heptachlore époxyde
Analyses complémentaires				delta 15N et delta 13C	delta 15N et delta 13C

Gammares encagés comme alternative au poisson...

$$C_{\text{fish}} = C_{\text{gam}} \times \text{TMF}^{(4 - NT_{\text{gam}})} \times \frac{5\%}{\text{lipides}_{\text{gam}}} \text{ (or } \times \frac{26}{\text{MS}_{\text{gam}}} \text{ for PFOS and Hg)}$$



Les prédictions sont correctes si...

- > scénario 1: les concentrations prédites sont dans une même gamme de concentrations que celles observées dans le poisson
- > scénario 2: risque de dépassement de la NQE biote identifié avec un niveau de précision satisfaisant (limiter les erreurs de type II)

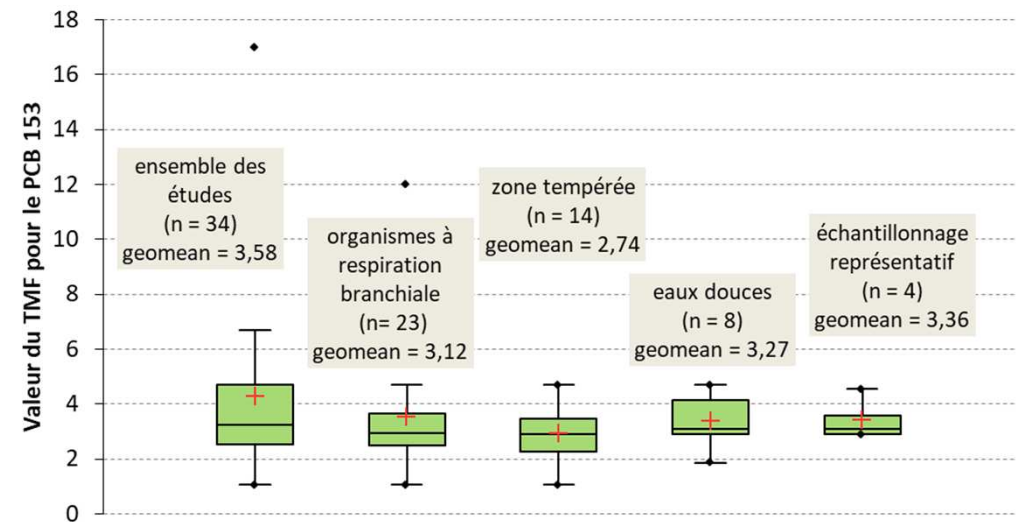
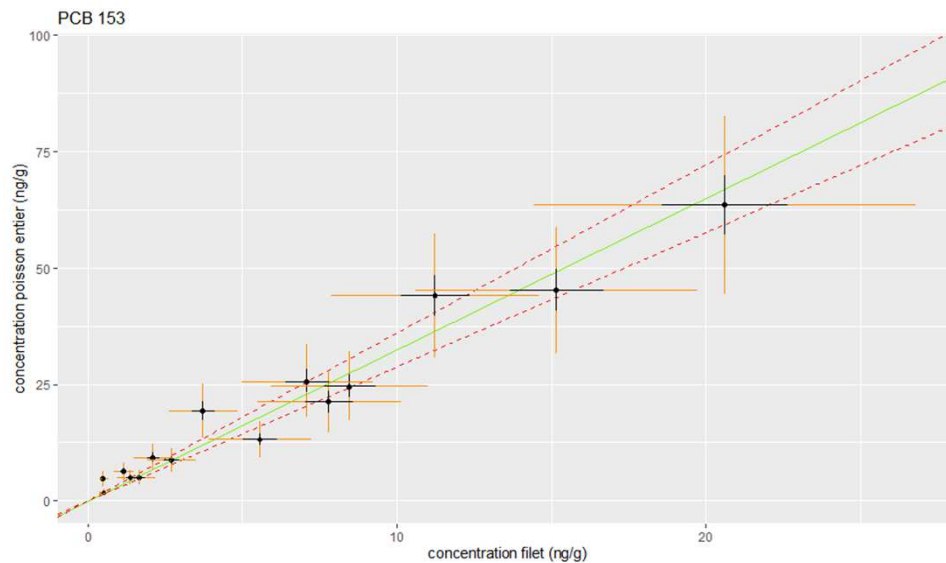
Questions abordées

Valeur du TMF

- > sélection / littérature
- > choix de la valeur paramétrique

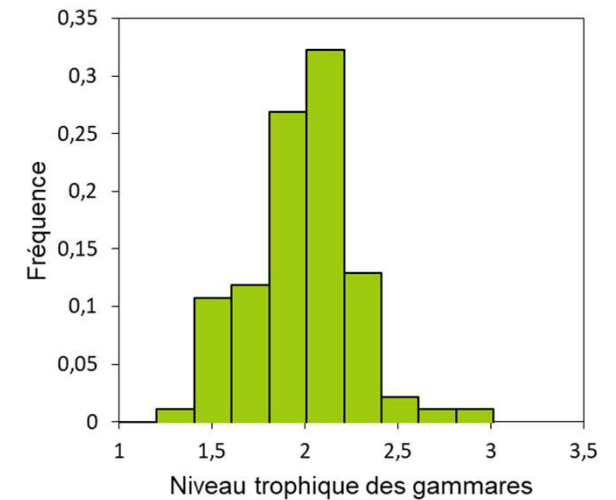
Facteur de conversion [filet] → [poisson entier]

- > QSbiota,secpois vs QSbiota, hh



Proxy pour le NT des gammares encagés

- > mesures isotopiques vs NT représentatif des gammares autochtones



Résultats: cas du PFOS

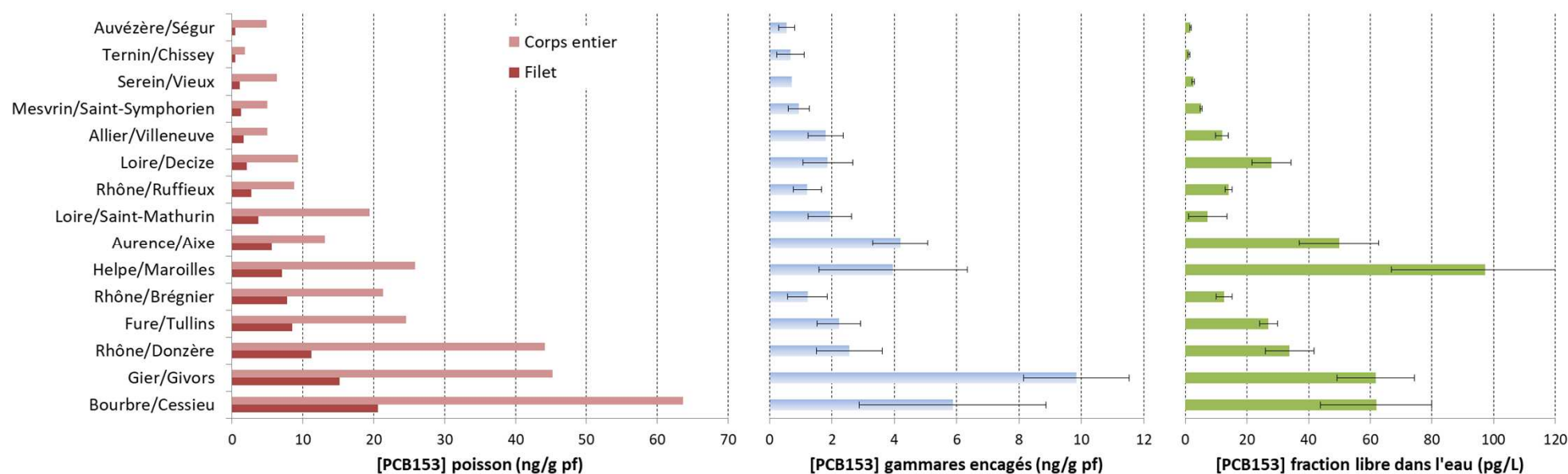
$$C_{\text{fish (filet)}} = \frac{C_{\text{gam}} \times TMF^{(4-NT_{\text{gam}})}}{F_{\text{Conv}}}$$

- Analyses sites RSP (N=15)
 - > gammares: 80 – 87 % > LQ
 - > poissons: 77 % > LQ (varie selon la fraction)
 - Régression Theil-Sen ($p \approx 0.00004$)
- Scénario #1
 - > (TMF75 + pente médiane) prédictions correctes (7 sites / 15)
 - > Prédictions incorrectes = majoritairement surestimation
 - > Légère amélioration si TMF50 et borne supérieure de l'IC95 – pente
 - > Biais/incertitude induit par utilisation $\delta^{15}\text{N}$
- Scénario #2
 - > Meilleure combinaison variables : moyenne C_{gam} (2-3 camp), borne inf. IC95 pente, NT_{gam} médiane de la distribution sur 93 sites
 - > Toutefois majorité de sites > NQE (un peu biaisé)

TMF	C_{gam}	Pente régression (FConv)	NT_{gam}	N Type I	N Type II	Correct
TMF ₅₀	1 camp. (Sep)	b.inf_IC95	P75	1	4	10
TMF ₅₀	1 camp. (Sep)	médiane	P75	0	5	10
TMF ₅₀	1 camp. (Sep)	b.sup_IC95	P75	0	6	9
TMF ₅₀	2 camp. 1-2	b.inf_IC95	P75	1	4	10
TMF ₅₀	2 camp. 1-2	médiane	P75	0	5	10
TMF ₅₀	2 camp. 1-2	b.sup_IC95	P75	0	5	10
TMF ₅₀	3 camp.	b.inf_IC95	P75	0	4	11
TMF ₅₀	3 camp.	médiane	P75	0	5	10
TMF ₅₀	3 camp.	b.sup_IC95	P75	0	5	10
TMF ₇₅	1 camp. (Sep)	b.inf_IC95	P75	1	4	10
TMF ₇₅	1 camp. (Sep)	médiane	P75	1	4	10
TMF ₇₅	1 camp. (Sep)	b.sup_IC95	P75	0	4	11
TMF ₇₅	2 camp. 1-2	b.inf_IC95	P75	1	1	13
TMF ₇₅	2 camp. 1-2	b.inf_IC95	médiane	2	0	13
TMF ₇₅	2 camp. 1-2	médiane	P75	1	3	11
TMF ₇₅	2 camp. 1-2	b.sup_IC95	P75	0	5	10
TMF ₇₅	3 camp.	b.inf_IC95	P75	1	1	13
TMF ₇₅	3 camp.	b.inf_IC95	médiane	2	0	13
TMF ₇₅	3 camp.	médiane	P75	0	3	12
TMF ₇₅	3 camp.	b.sup_IC95	P75	0	5	10

Résultats: cas du PCB153

Rang de contamination des sites en fonction du support d'analyse



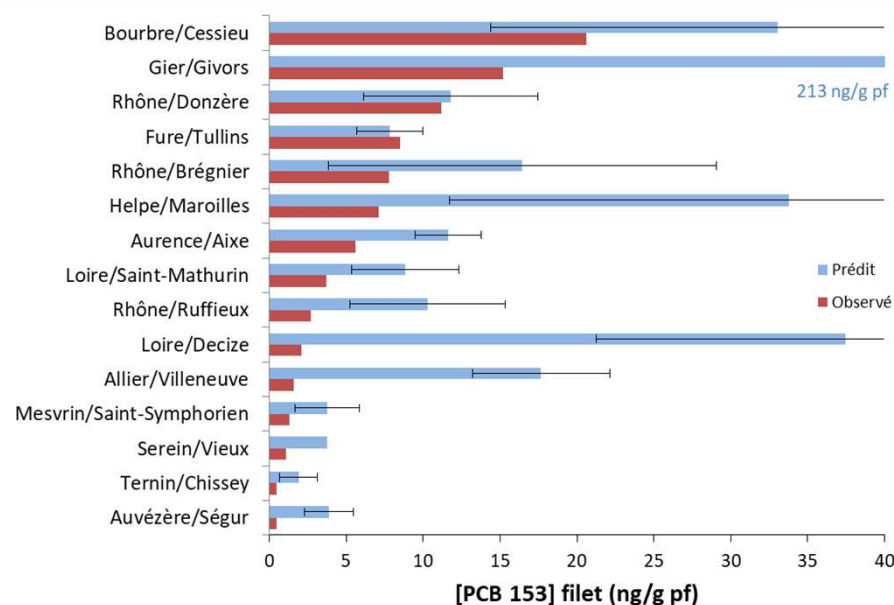
> Corrélations de rang (Tau de Kendall)

Variables	Eau	Poisson (filet)	Poisson (corps entier)	Gammare
Eau		0,708	0,708	0,752
Poisson (filet)	0,708		0,875	0,746
Poisson (corps entier)	0,708	0,875		0,727
Gammare	0,752	0,746	0,727	

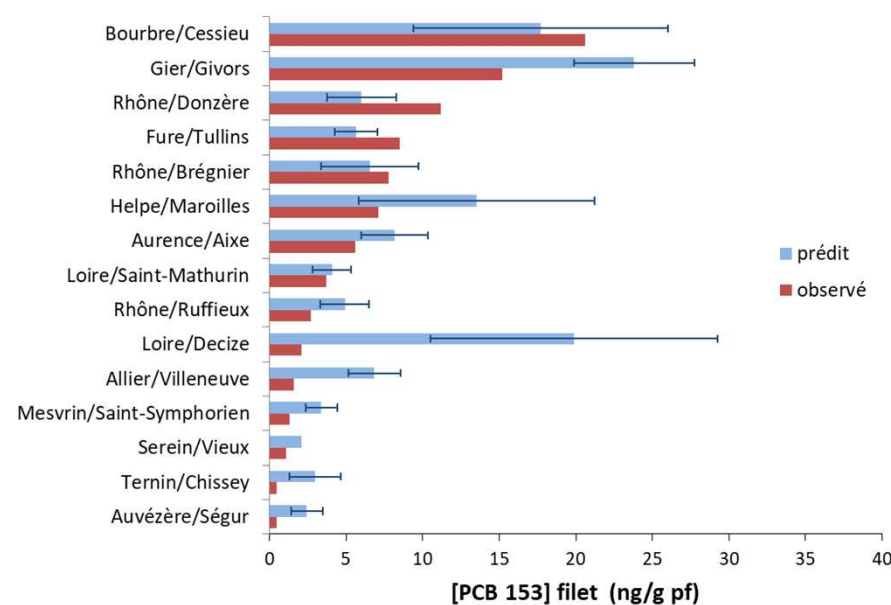
Résultats: cas du PCB153

Scénario 1 : Prédiction des concentrations dans le poisson à l'aide des gammares

$$C_{\text{filet}} = C_{\text{gam}} \times \text{TMF}((\delta^{15}\text{N}_{\text{pois}} - \delta^{15}\text{N}_{\text{gam}})/3,4) \times \frac{\%MG_{\text{pois}}}{\%MG_{\text{gam}}}$$



$$C_{\text{filet}} = C_{\text{gam}} \times \text{TMF}(NT_{\text{pois}} - NT_{\text{gam}}) \times \frac{\%MG_{\text{pois}}}{\%MG_{\text{gam}}}$$



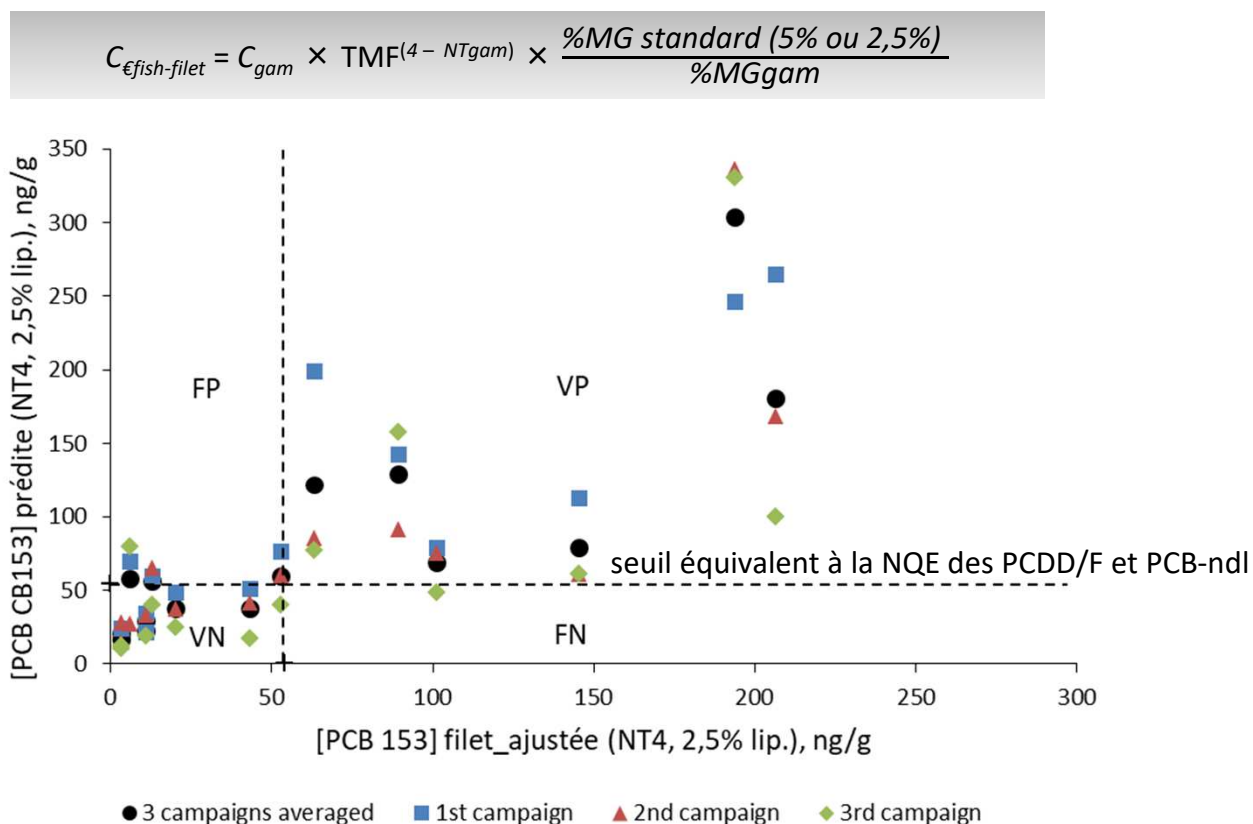
- > l'utilisation dans l'équation d'ajustement des mesures de delta 15 N des gammares encagés conduit à une surestimation systématique des concentrations dans le poisson
- > l'utilisation de valeurs de NT par défaut issues d'une base de données nationale et représentatives de la position trophique des gammares autochtones tend à réduire l'écart entre concentrations prédites et mesurées

Résultats: cas du PCB153

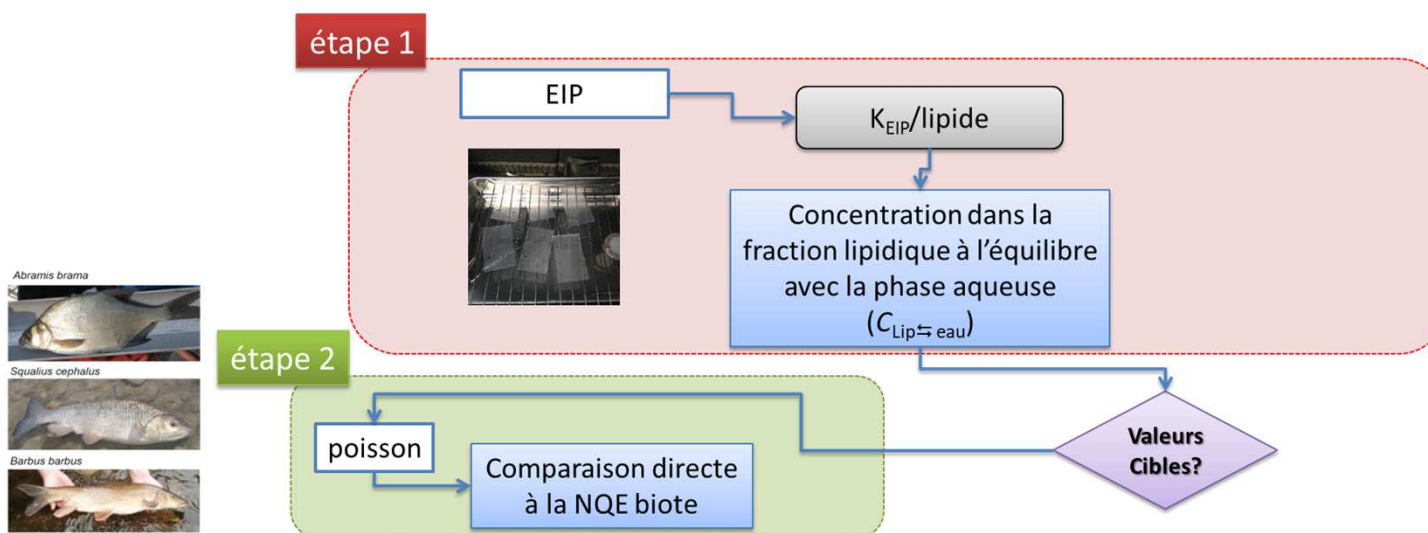
Scénario 2 : Identification des risques de dépassement des NQE biote

5 % MG	Erreur de type I (%)	Erreur de type II (%)
C1, C2, C3 moyenne	26,7	0
C1	28,6	0
C2	35,7	0
C3	14,3	7.1

2,5 % MG	Erreur de type I (%)	Erreur de type II (%)
C1, C2, C3 moyenne	20,0	0
C1	21,4	0
C2	14,3	0
C3	7,1	7,1



Utilisation des EIP comme alternative au poisson...



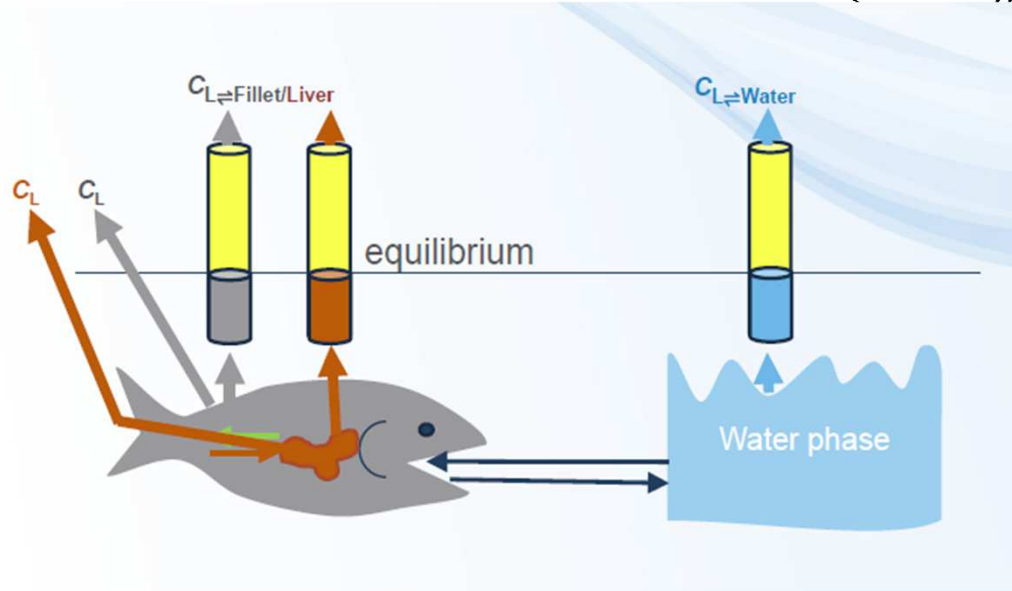
Les échantillonneurs (intégratifs) passifs

- Des **membranes silicones** pour les contaminants **organiques hydrophobes** : 18 feuillets de 9.5x5.5 cm
- Un **POCIS modifié** pour les contaminants **perfluorés (PFOS)** : une couche d'hydrogel comprimée entre des anneaux d'acier
- Des **DGT** (Diffusive Gradient in Thin Films) pour le **mercure** : résine réceptrice 3-mercaptopropyl (3M), un gel diffusif en agarose et une membrane de protection (filtre nitrocellulose, de porosité 0.45 μm)



Principe pour l'usage des membranes silicone comme support alternatif au biote (stratégie graduée)

Pour pouvoir comparer les niveaux de contamination dans l'eau (via EIP), le gammare et le poisson :



- 1/ les concentrations en contaminants dans l'eau sont recalculées dans une phase lipidique à l'équilibre avec l'eau ($CL \rightleftharpoons \text{eau}$)
- 2/ elles sont comparées avec celles normalisées en lipide dans le poisson ($CL \rightleftharpoons \text{poisson}$) ou gammares ($CL \rightleftharpoons \text{gammare}$)

Principe pour l'usage des membranes silicone comme support alternatif au biote (stratégie graduée)

Avec :

N_{eip} : la quantité dans l'EIP après exposition ;

$K_{L \rightleftharpoons eip}$: le coefficient de partition lipide-polymère ;

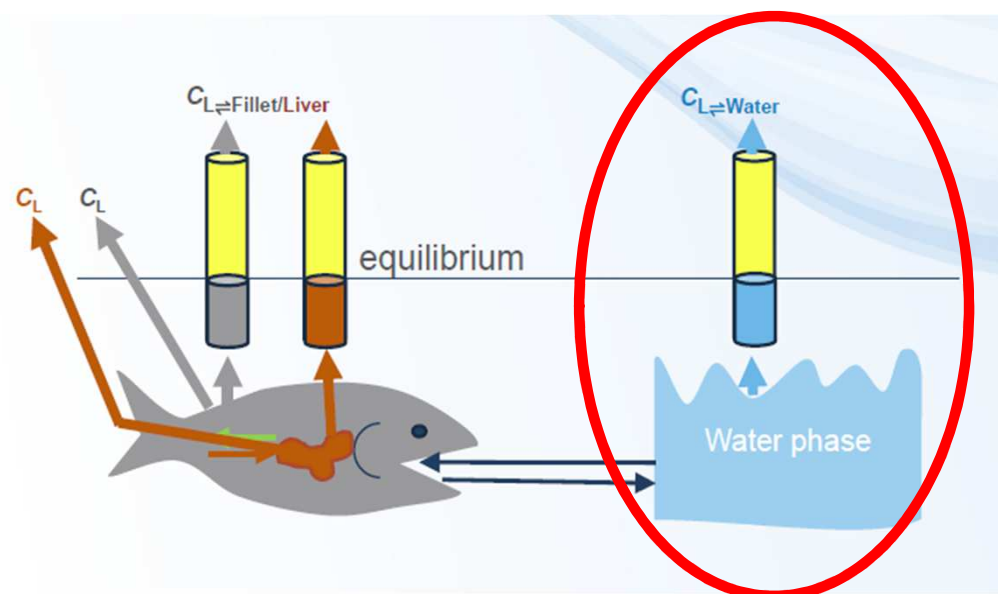
m_{eip} : la masse d'EIP, B : une constante optimisée ;

t : la durée d'exposition ;

$K_{eip \rightleftharpoons eau}$: le coefficient de partition entre EIP et eau

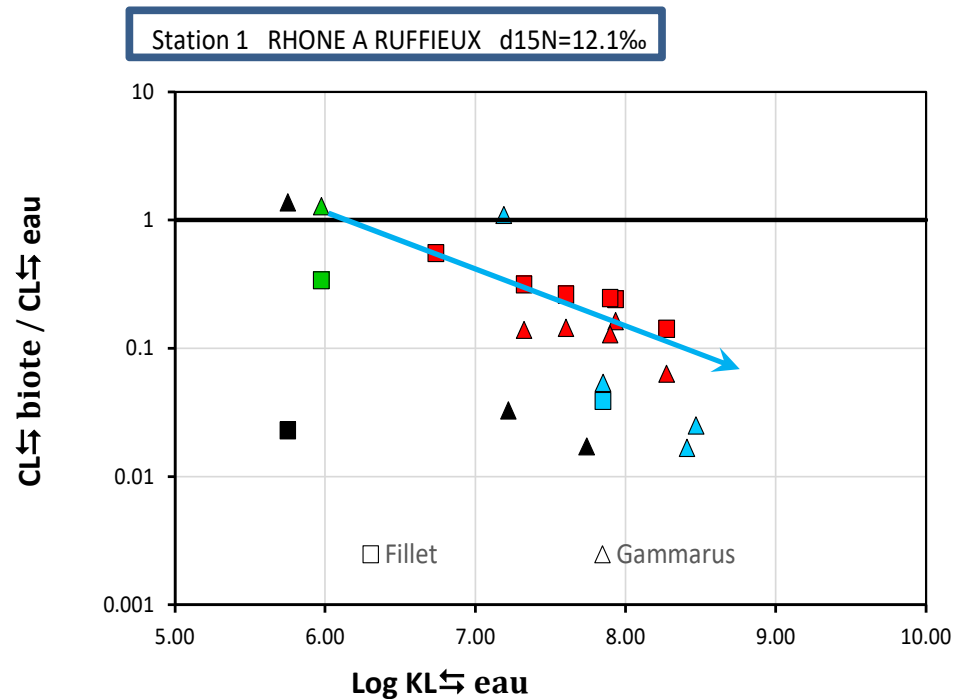
M : la masse molaire

$$C_{L \rightleftharpoons eau} = \frac{N_{eip} K_{L \rightleftharpoons eip}}{m_{eip} \left[1 - \exp \left(- \frac{Bt}{K_{eip \rightleftharpoons eau} M^{0.47} m_{eip}} \right) \right]}$$



Comparaison des concentrations dans la fraction lipidique à l'équilibre avec

- le poisson (CL $\rightleftharpoons$ poisson)
- le gammare (CL $\rightleftharpoons$ gammare)
- l'eau via silicone (CL $\rightleftharpoons$ eau)



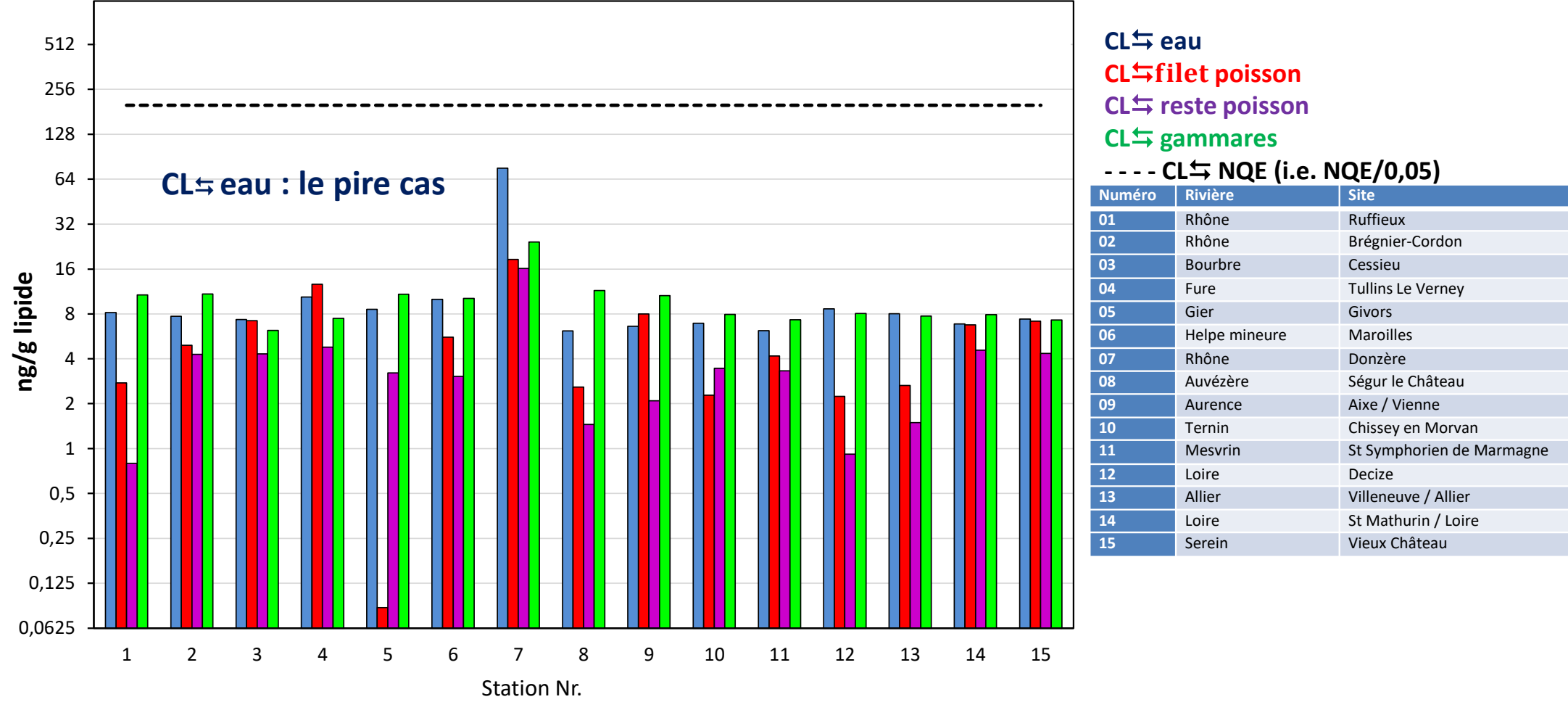
Poisson: chevesne (*S cephalus*),
Niveau trophique : environ 3

✓ $CL_{\text{eau}} \geq CL_{\text{biote}}$

- ✓ Plus les composés sont lipophiles, moins ils sont à l'équilibre entre biote et eau (ou métabolisation, dépuraction)
- ✓ Mêmes tendances sur les 15 sites français (idem autres sites Europe)

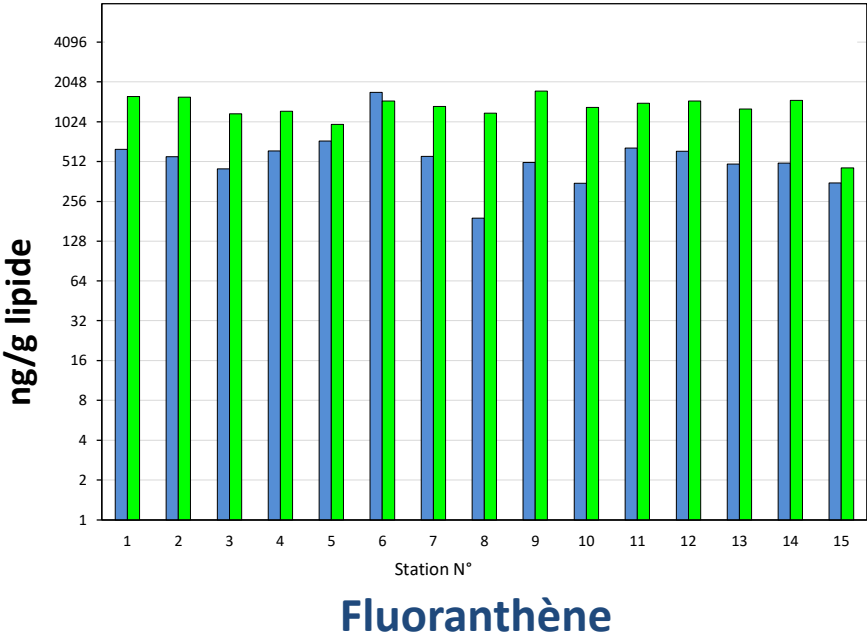
Comparaison des concentrations sur base lipide avec les NQE sur les 15 sites

Hexachlorobenzène -HCB



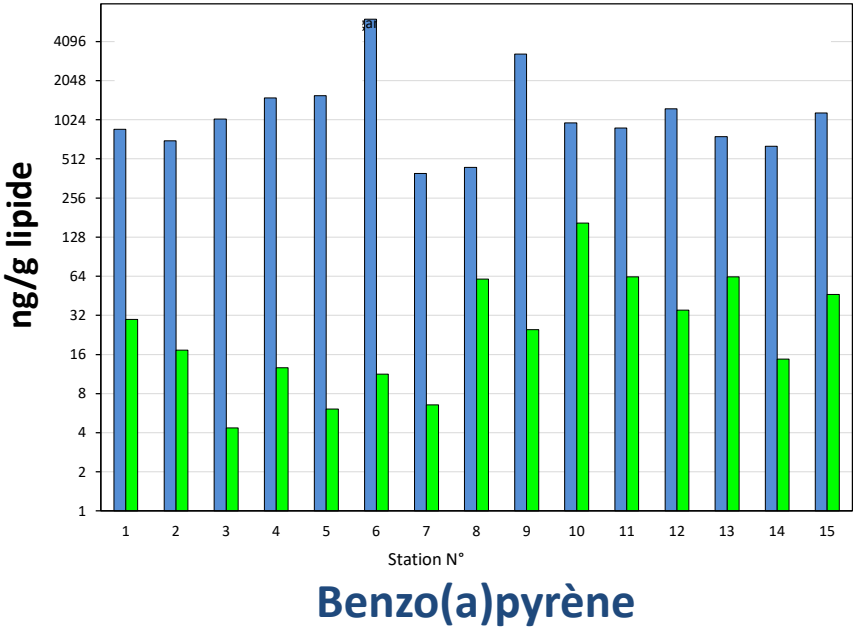
La NQE_{biote} a été normalisée en considérant 5% lipide/poids frais (ref. poissons)

Hydrocarbures polyaromatiques (HAP)

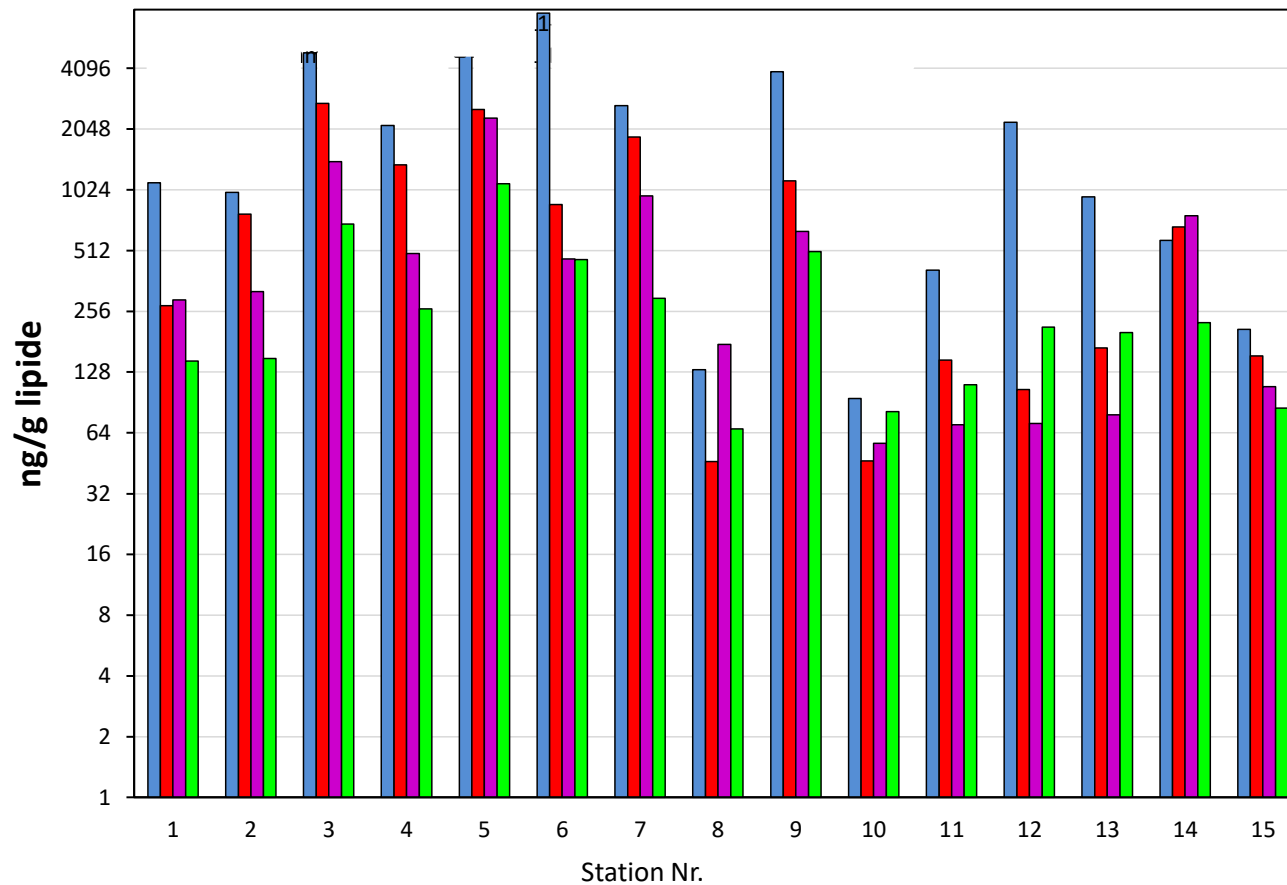


La NQE_{biote} a été normalisée en considérant 1% lipide/poids frais (ref. invertébrés)

Numéro	Rivière	Site
01	Rhône	Ruffieux
02	Rhône	Brégner-Cordon
03	Bourbre	Cessieu
04	Fure	Tullins Le Verney
05	Gier	Givors
06	Helpe mineure	Maroilles
07	Rhône	Donzère
08	Auvézère	Ségur le Château
09	Aurence	Aixe / Vienne
10	Ternin	Chissey en Morvan
11	Mesvrin	St Symphorien de Marmagne
12	Loire	Decize
13	Allier	Villeneuve / Allier
14	Loire	St Mathurin / Loire
15	Serein	Vieux Château



PCB 153



Numéro	Rivière	Site
01	Rhône	Ruffieux
02	Rhône	Brégnier-Cordon
03	Bourbre	Cessieu
04	Fure	Tullins Le Verney
05	Gier	Givors
06	Helpe mineure	Maroilles
07	Rhône	Donzère
08	Auvézère	Ségur le Château
09	Aurence	Aixe / Vienne
10	Ternin	Chissey en Morvan
11	Mesvrin	St Symphorien de Marmagne
12	Loire	Decize
13	Allier	Villeneuve / Allier
14	Loire	St Mathurin / Loire
15	Serein	Vieux Château

CL↔ eau

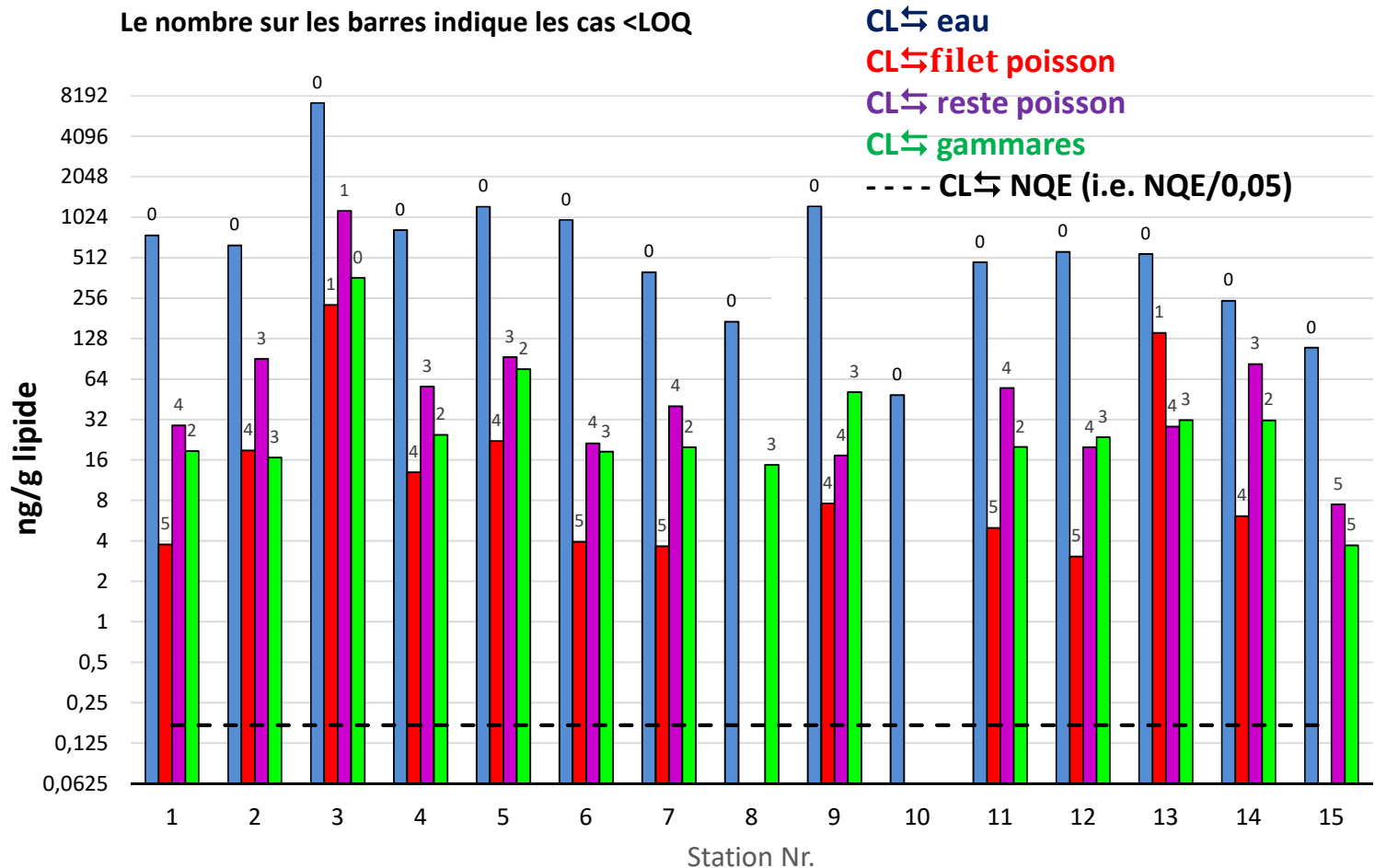
CL↔ filet poisson

CL↔ reste poisson

CL↔ gammare

- - - CL↔ NQE (i.e. NQE/0,05)

Somme des 6 polyBromoDiphenylEthers - PBDE

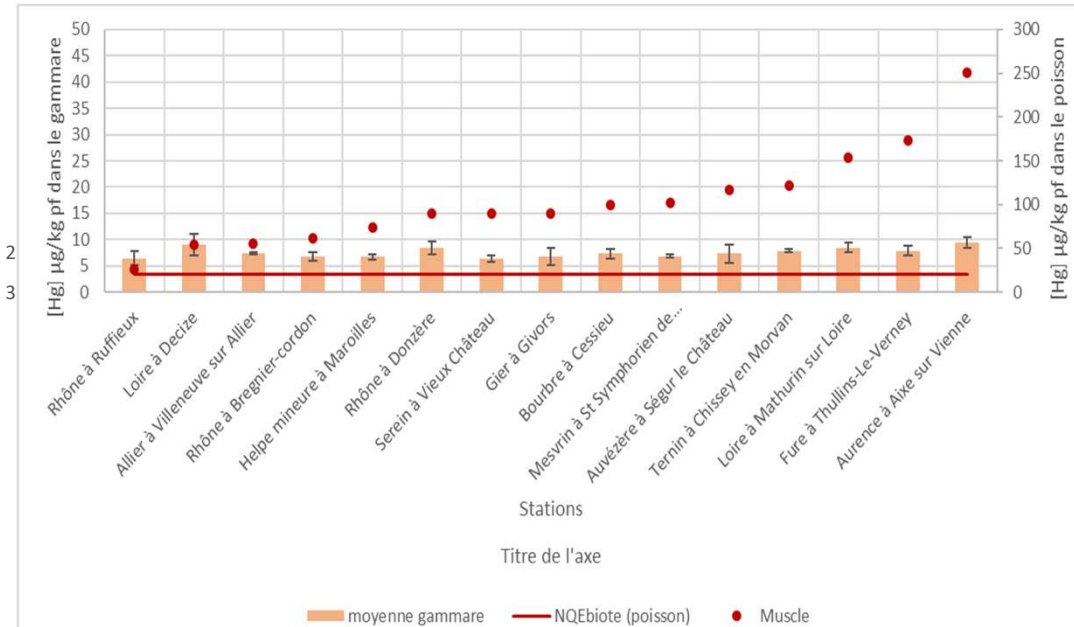
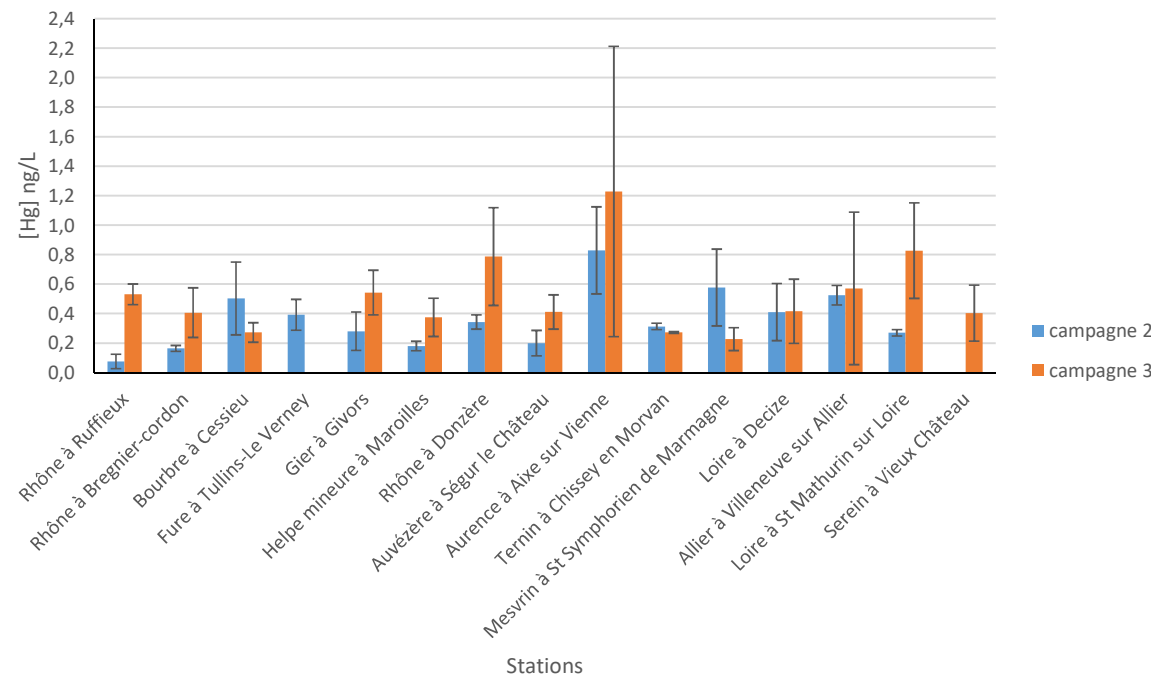


Numéro	Rivière	Site
01	Rhône	Ruffieux
02	Rhône	Brégnier-Cordon
03	Bourbre	Cessieu
04	Fure	Tullins Le Verney
05	Gier	Givors
06	Helpe mineure	Maroilles
07	Rhône	Donzère
08	Auvézère	Ségur le Château
09	Aurence	Aixe / Vienne
10	Ternin	Chissey en Morvan
11	Mesvrin	St Symphorien de Marmagne
12	Loire	Decize
13	Allier	Villeneuve / Allier
14	Loire	St Mathurin / Loire
15	Serein	Vieux Château

La NQE_{biote} a été normalisée en considérant 5% lipide/poids frais (ref. poissons)

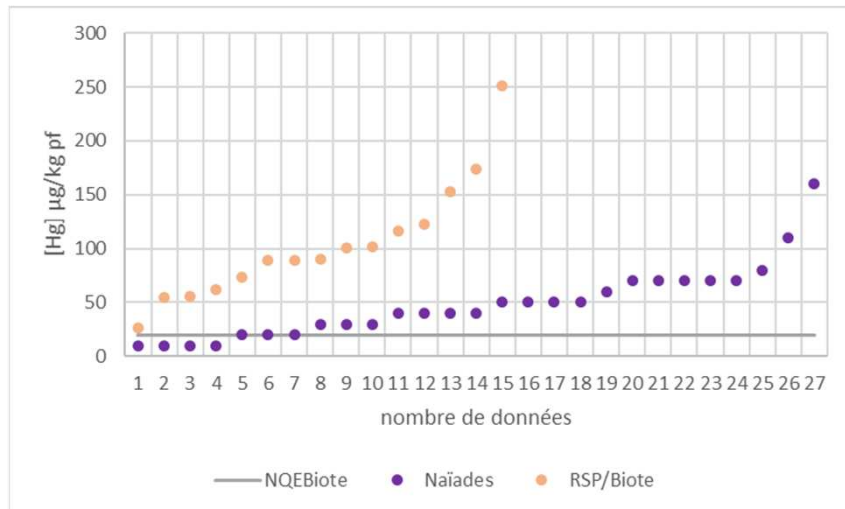
Principaux résultats pour le Hg

- Gradient de contamination inter-sites en Hg (total) observé pour l'eau (DGT), les gammares et les poissons
- Pas de relation entre les différentes matrices (15 stations)
- NQE (20 µg/kg pf) dépassée pour une majorité des sites pour les poissons

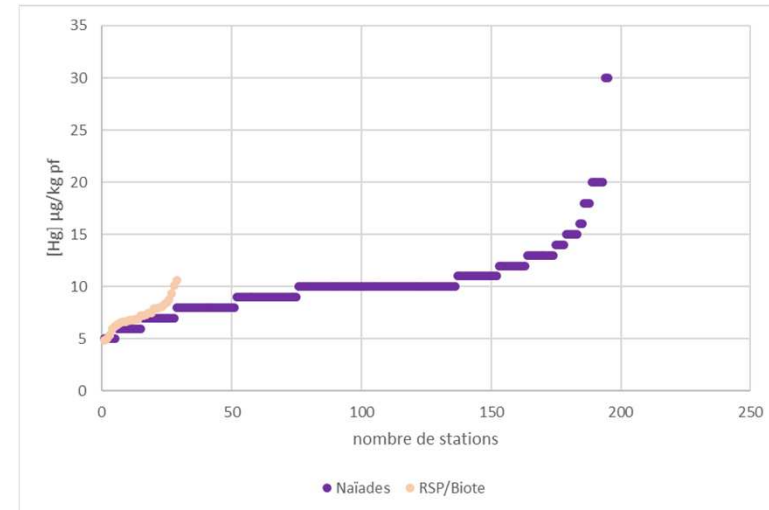


Pour aller plus loin sur le Hg

- Comparaison avec les données Naïdes ardue à cause différence de LQ



Concentration en Hg dans le muscle de poisson
RSP-Biote (n=15) et Naïades (n=27)



Concentrations en Hg dans les gammares encagés, RSP-Biote
(n=44) et Naïades (n= 205)

- Poursuivre l'exploitation des données Hg poissons versus gammares avec d'autres données (Bdd nationale, campagnes récentes AE - Naïade)
- Identifier des sites contaminés en Hg pour compléter l'étude comparative des différents supports – y compris les sédiments

Conclusions & perspectives (1/2)

Support d'analyse	Avantages	Inconvénients
EIP	• Support analytique « abiotique » garantissant une bonne comparabilité dans le temps et l'espace • Déploiement possible sur une grande majorité de sites • Abaissement des LQ	• Pas un substitut du biote (i.e. ne rend pas compte de la biotransformation ni de la bioamplification) • Durée de déploiement parfois importante (3 mois) augmentant les risques de pertes/dommages • Etalonnage nécessaire, disponibilité des coefficients de partage EIP/eau ou EIP/lipides; valeurs des coefficients dépendant du polymère utilisé
Gammarees encagés	• Approche (bio-surveillance active) permettant de minimiser l'influence des facteurs de confusion • Comparabilité (spatio-temporelle) des résultats • Réponses biologiques (biomarqueurs) mesurables en plus de la bioaccumulation • Méthode normalisée	• Coût (déploiements 3 fois/an, fréquence à optimiser) • Besoin de TMF robustes pour « extrapoler » les résultats au poisson • Taux de survie variable, avec une prise d'essai parfois limitée
Poissons	• NQE biote fait référence au poisson pour la majorité des SP • Prélèvements réalisés concomitamment aux pêches d'inventaire (état écologique) • Quantité de matériel biologique importante (volet analytique)	• Ethique (sacrifice de vertébrés), impact des prélèvements répétés sur les populations • Peu de sites RCS sur lesquels les prélèvements sont possibles (espèce/abondance/gamme de taille) • Comparabilité des mesures entre espèces?

Conclusions & perspectives (2/2)

Substance prioritaire	Approche graduée utile ?	Support alternatif privilégié
Hg	Non: dépassements systématiques de la NQE biote, enjeu plus en lien avec le suivi des tendances	Besoin d'une alternative au poisson pour le suivi des tendances?
HCB	Modérément: SP peu quantifiée dans le biote, peu voire pas de dépassement de NQE biote	Gammare et EIP (membranes silicone)
HCBD	Modérément: SP non quantifiée dans le biote, pas de données appuyant le caractère bioamplifiable de cette substance	Gammare (pas de coefficient de partage silicone/lipides disponible pour cette substance)
ΣPBDE	Modérément: NQE biote systématiquement dépassée, intérêt pour identifier le risque d'empoisonnement secondaire des prédateurs sup	Gammare, mais surestimation des risques (approche conservatrice); problème accentué avec les EIP?
HAP (B[a]P)	Non: la NQE biote fait référence aux crustacés et mollusques	Intérêt des EIP (membranes silicone >> Gam)
Fluoranthène	Non: la NQE biote fait référence aux crustacés et mollusques	EIP (membranes silicone) ou Gam
PFOS	Oui: TMF robuste représentatif de nos milieux (cf. action INRAE)	Gammare (EIP en cours de développement)
HBCDD	Oui: TMF robuste représentatif de nos milieux	Gammare? comparaison avec les EIP restant à faire
PCDD/F + PCB-DL (TEQ total)	Oui: utiliser le seuil de dépistage basé sur la mesure du PCB 153	Gammare, surestimation du risque avec les EIP?
Dicofol	Non: SP non quantifiée dans le biote, pas de TMF valide (QSAR)	
Heptachlore et époxyde	Non: SP non quantifiée dans le biote	Substance détectée à l'aide des EIP (mais pas de coefficient de partage silicone/lipides)

Valorisation

Babut et al. Environ Sci Eur (2020) 32:131
https://doi.org/10.1186/s12302-020-00416-4

Environmental Sciences Europe

RESEARCH

Open Access

Monitoring priority substances in biota under the Water Framework Directive: how effective is a tiered approach based on caged invertebrates? A proof-of-concept study targeting PFOS in French rivers

Marc Babut^{1*}, Benoit J. D. Ferrari², Patrick Jame³, Azziz Assoumani⁴, François Lestremou⁴, Nicolas Hette-Tronquart⁵, Cécile Miegé¹ and Olivier Perceval⁵



Etude sur l'analyse sur support biote dans les matrices filet et poisson entier - Facteur de conversion

A. Assoumani, J. Caudeville, F. Lestremou

En collaboration avec
INRAE, LPTC

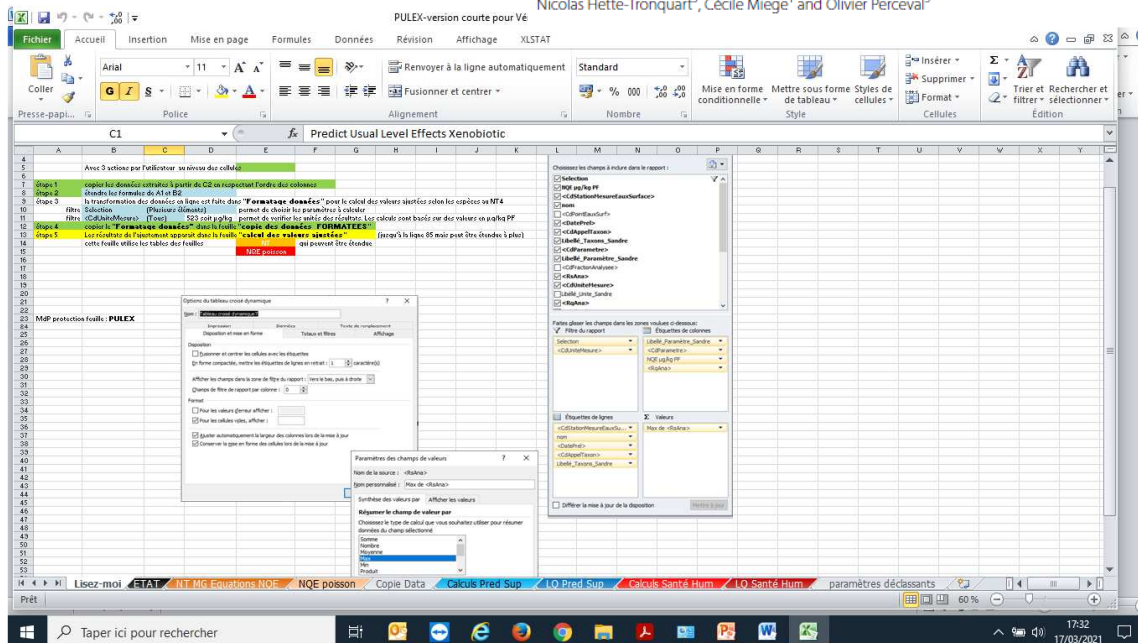
Septembre 2020

Document final

Avec le soutien de



AGENCE FRANÇAISE
POUR LA BIODIVERSITÉ
ÉTABLISSEMENT PUBLIC DE L'ÉTAT



23/03/2021

1^{er} colloque du réseau national de surveillance prospective RSP

29