Ifremer

RSP – VOLET LITTORAL

VEILLE SUR LES CONTAMINANTS ORGANIQUES HYDROPHOBES D'INTÉRÊT ÉMERGENT EN MILIEU MARIN

-

VEILLE-POP

Acquis et Perspectives

Resp: Catherine Munschy,
IFREMER/BE/LBCO

COLLOQUE RSP – 22/03/2021

Veille POP : un suivi des CEC prospectif et évolutif

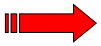
- Contaminants d'Intérêt Emergent (CEC)

Réseau européen NORMAN*

*Network of reference laboratories, research centres and related organisations for monitoring of emerging environmental substances

- ✓ Non inclus dans les programmes de surveillance
- ✓ Récemment utilisés ou considérés
- ✓ Devenir et effets peu/pas connus
- ✓ Peu/pas de données environnementales (côtes françaises)

- **Persistants, Bioaccumulables, Toxiques**
  Transportés sur de longues distances



Contaminants organiques hydrophobes organo-halogénés

- Listes substances **prioritaires candidates** (POP-Convention de Stockholm, OSPAR, CIEM…)

OBJECTIFS

- Niveaux et profils de contamination environnementale
  - ✓ Occurrence
  - ✓ Niveaux de concentration
  - ✓ Distribution géographique
  - ✓ Empreintes
- Tendances temporelles (analyse rétrospective, banques d'échantillons environnementaux)
  - ✓ Réponse environnementale des bivalves aux fluctuations des apports
  - ✓ Impact de la réglementation (réduction, interdiction) sur les niveaux environnementaux
- Caractérisation à large spectre de l'exposition - NTS
  - ✓ 1ères analyses non ciblées sur 10 sites du littoral représentatifs d'impacts urbains, industriels, agricoles et sites de référence

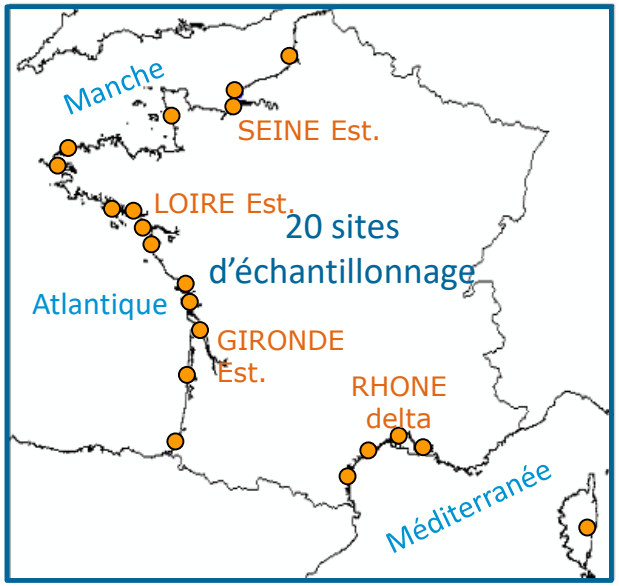
Stratégie d'échantillonnage

OSPAR Joint Assessment and Monitoring Program (JAMP) - ROCCH

- Compartiment environnemental = mollusques filtreurs

  Moules, huîtres: intégrateurs de la contamination

IFREMER/O. Barbaroux



- Sites +/- soumis à l'influence d'apports anthropiques

  Grands estuaires, + "références" non contaminées

- Fréquence choisie: annuelle (novembre)

  Echantillons prélevés hors période de reproduction

- Archivage IFREMER, Unité Biogéochimie et Ecotoxicologie

  Banque d'échantillons archivés depuis 1981 (ROCCH / Mytilothèque)

Contaminants étudiés

Contaminants d'intérêt émergent (CEC)

- ✓ Evolution des CEC étudiés fonction des réglementations / changements d'occurrence / tendances
- ✓ Lien groupe MCWG – CIEM / OSPAR

Retardateurs de flamme bromés (RFB)

HBCDD
PBDE

↓

HBB, BB-153
BTBPE, DBDPE

↓

Autres RF alternatifs
(Dechloranes, BEH-TeBP, …)

Composés fluoroalkylés (PFAS)

Acides perfluorocarboxylique- PFCA
Acides perfluorosulfoniques- PFSA

↓

Précurseurs

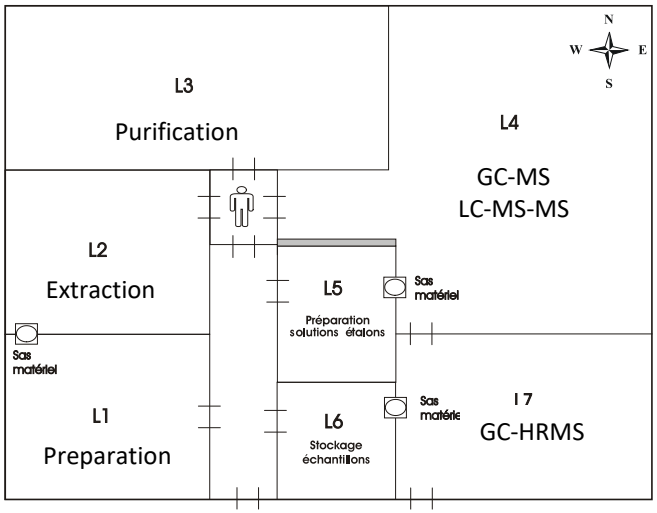
Muscs synthétiques

HHCB
AHTN
Musc xylène
Musc cétone

Esters d'organophosphate (OPE)

TEP, TPRP, TNBP, TBOEP, TCEP, TPHP,
TCIPP, TDCIPP, TPEP, TDBPP, MPDPP

- Un laboratoire dédié à l'**analyse de CO à des niveaux de traces**



- ✓ 300 m^2 de laboratoires propres
- ✓ Atmosphère contrôlée
- ✓ Pression positive
- ✓ Personnel qualifié
- ✓ Procédures QA/QC

- **Méthodes validées pour le milieu marin** (justesse, répétabilité, sensibilité)

LOQ 10-30 pg g^{-1} p.s.
Incertitudes comprises entre 10% et 40%

OPE: LOQ 150-3000 pg g^{-1} p.s.

Exactitude vérifiée (concentration 5000 pg.g^{-1} p.s.), incertitudes comprises entre 21 et 48 %

Retardateurs de Flamme Bromés (RFB)

-

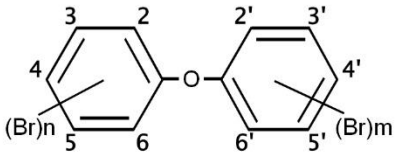
Distribution géographique

Tendances

Retardateurs de flamme bromés

❑ Polybrominated diphenyl ethers (PBDE)

209 congénères différents

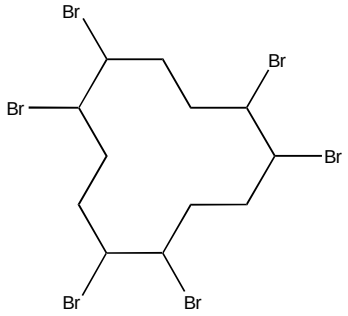


Electronique, plastiques, ameublement, textiles

- ✓ Trois mélanges commerciaux: PentaBDE, OctaBDE, DecaBDE
- ✓ Augmentation production mondiale depuis les années 80
- ✓ PentaBDE et OctaBDE : Interdiction en Europe **depuis 2004**
- ✓ POP-Stockholm depuis 2009

❑ Hexabromocyclododecanes (HBCDD)

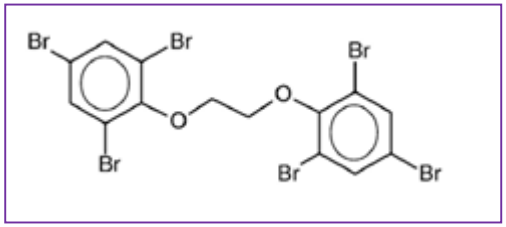
- ✓ Un des ignifugeants les plus utilisés au monde
- ✓ Mousses isolation thermique (construction), Textiles (meubles, voiture, matelas, …), Electronique



- ✓ POP-Stockholm depuis 2013
- ✓ Utilisation et production interdite **après août 2015** dans l'UE

RFB alternatifs aux PBDE

BTBPE (1,2-bis(2,4,6-tribromophenoxy)ethane)

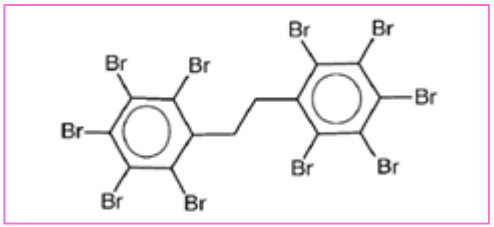


Utilisé depuis 80s en remplacement de octa-BDE dans PS, thermoplastiques, textiles, etc…

Production mondiale = 16 710 tonnes in 2001
Production faible-volume
en Europe (< 1000 tonnes/an)

Haut MW (687.6)
Fort log K_{ow} (7-9)
Faible TMF (1.8)

DBDPE (decabromodiphenyl ethane)



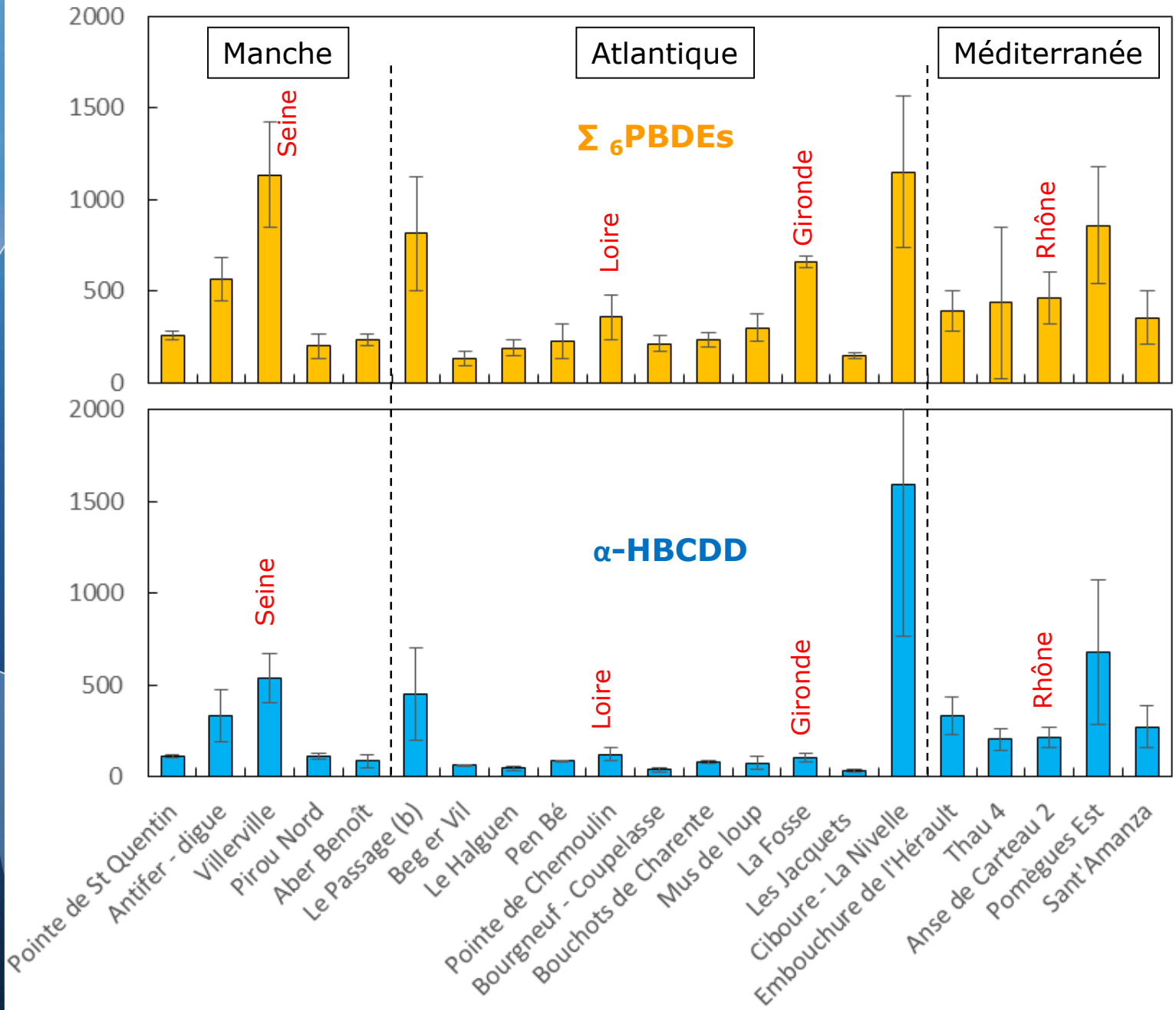
Utilisé depuis 90s en remplacement du deca-BDE dans plastiques, textiles, polymères, etc…

2ème RFB plus utilisé en Chine
Produit et/ou importé en Europe
(10000-100000 tonnes / an)

Haut MW (971.2)
Fort log K_{ow} (7-11)
Fort TMF (8)

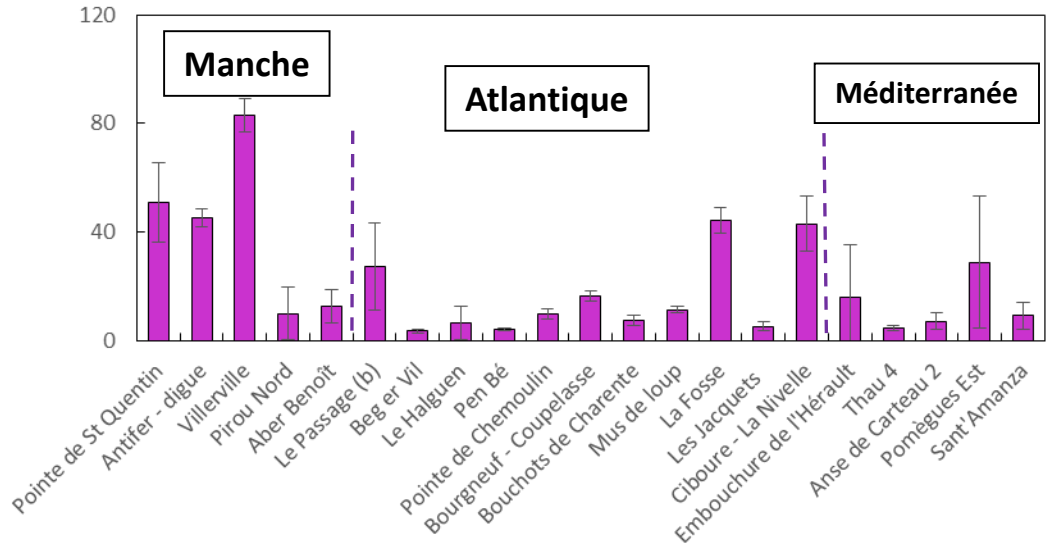
Distribution géographique (2016-2018)

pg/g p.s.



RFB alternatifs aux PBDE (2016-2018)

pg/g p.s.

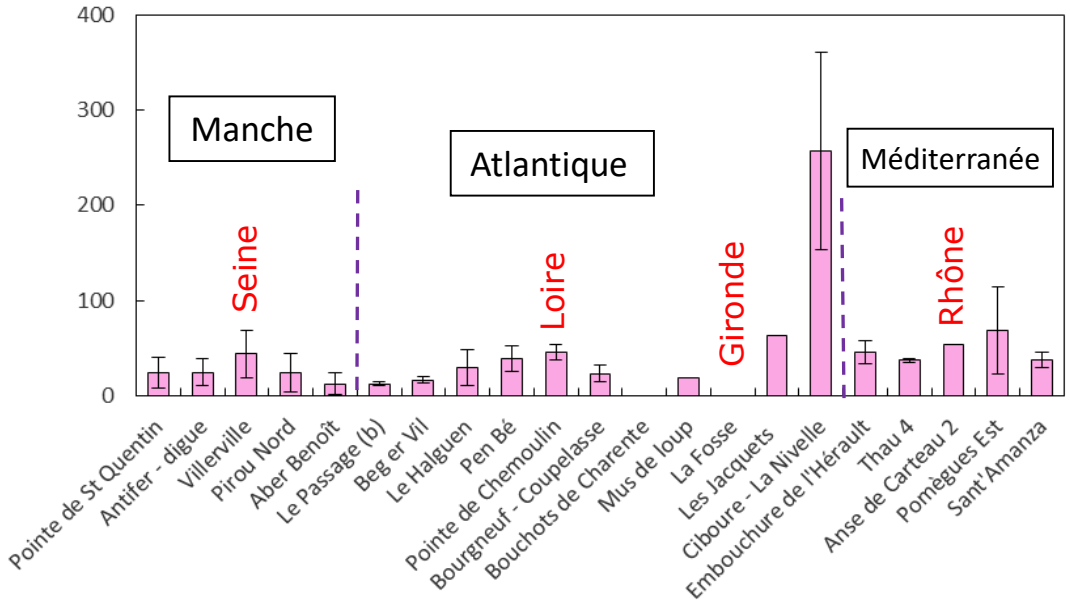


BTBPE

médiane 13 pg/g p.s.

< BDE-47 *(médiane 147 pg/g p.s.)*

> BDE-183 *(médiane 4 pg/g p.s.)*



DBDPE

médiane 42 pg/g p.s.

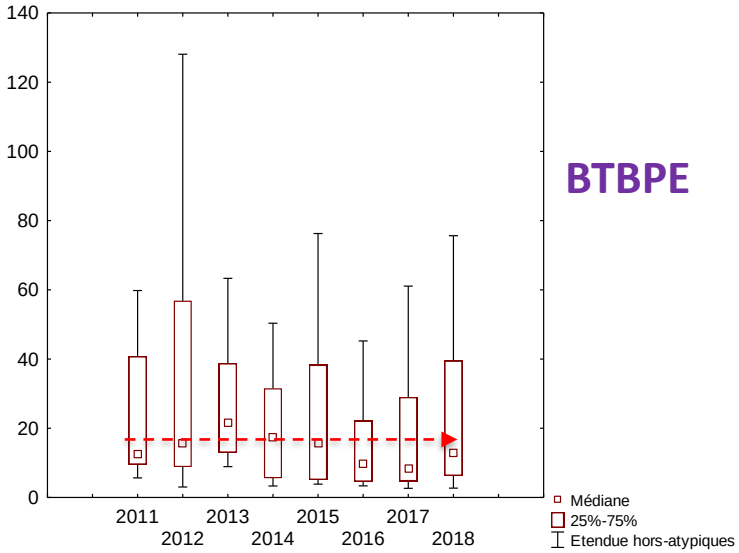
< BDE-209 *(médiane 80 pg/g p.s.)*

Tendances temporelles

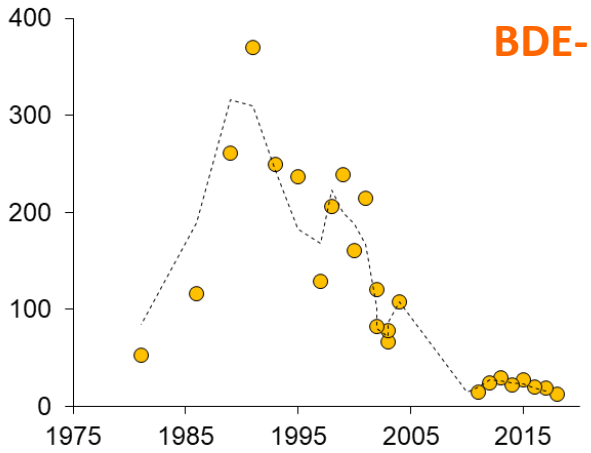
Non-PBDE RFB

pg/g p.s.

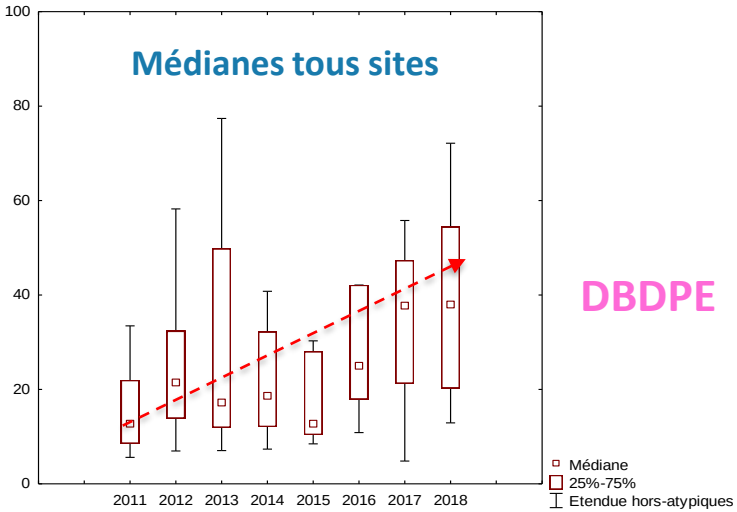
Médianes tous sites



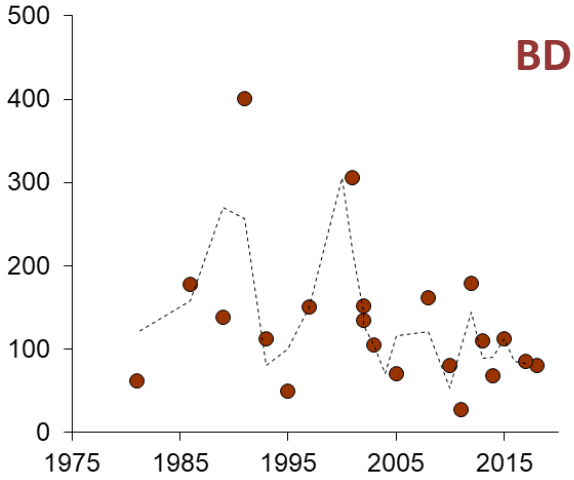
BTBPE



BDE-183



DBDPE

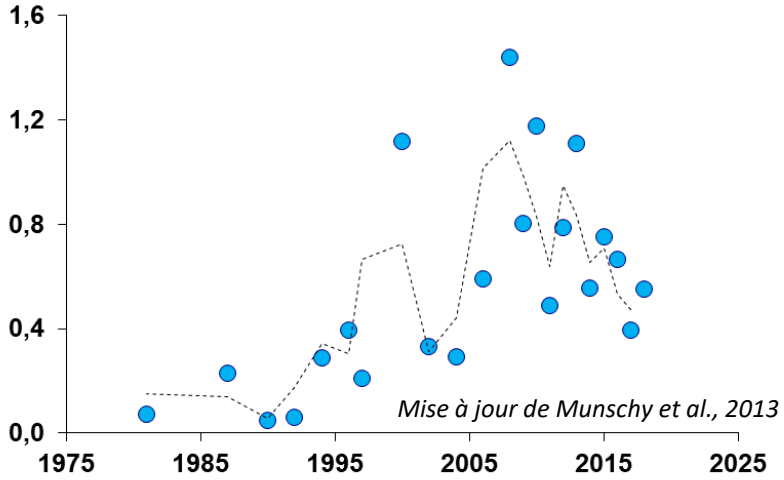


BDE-209

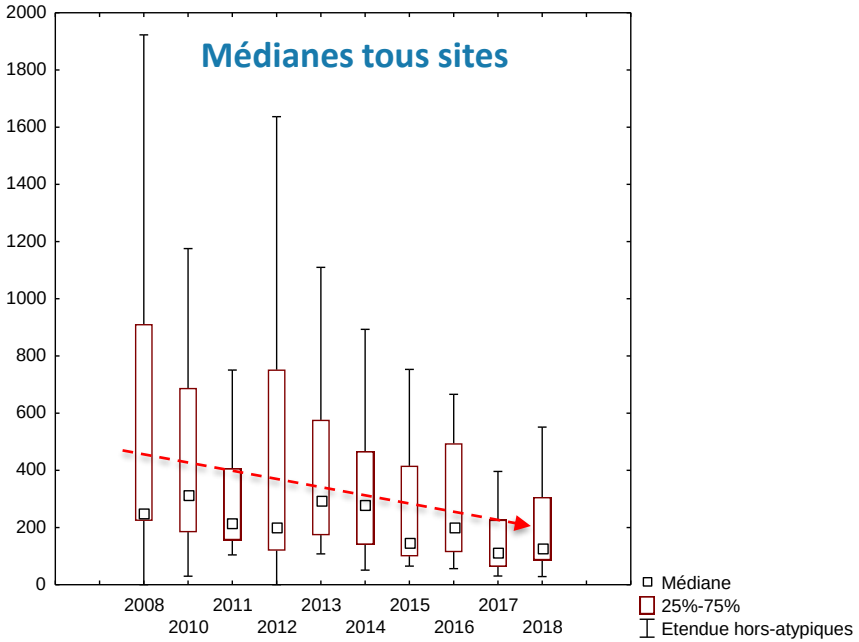
Tendances temporelles

HBCDD

ng/g p.s.



α-HBCDD



Substances Perfluoroalkylées (PFAS)

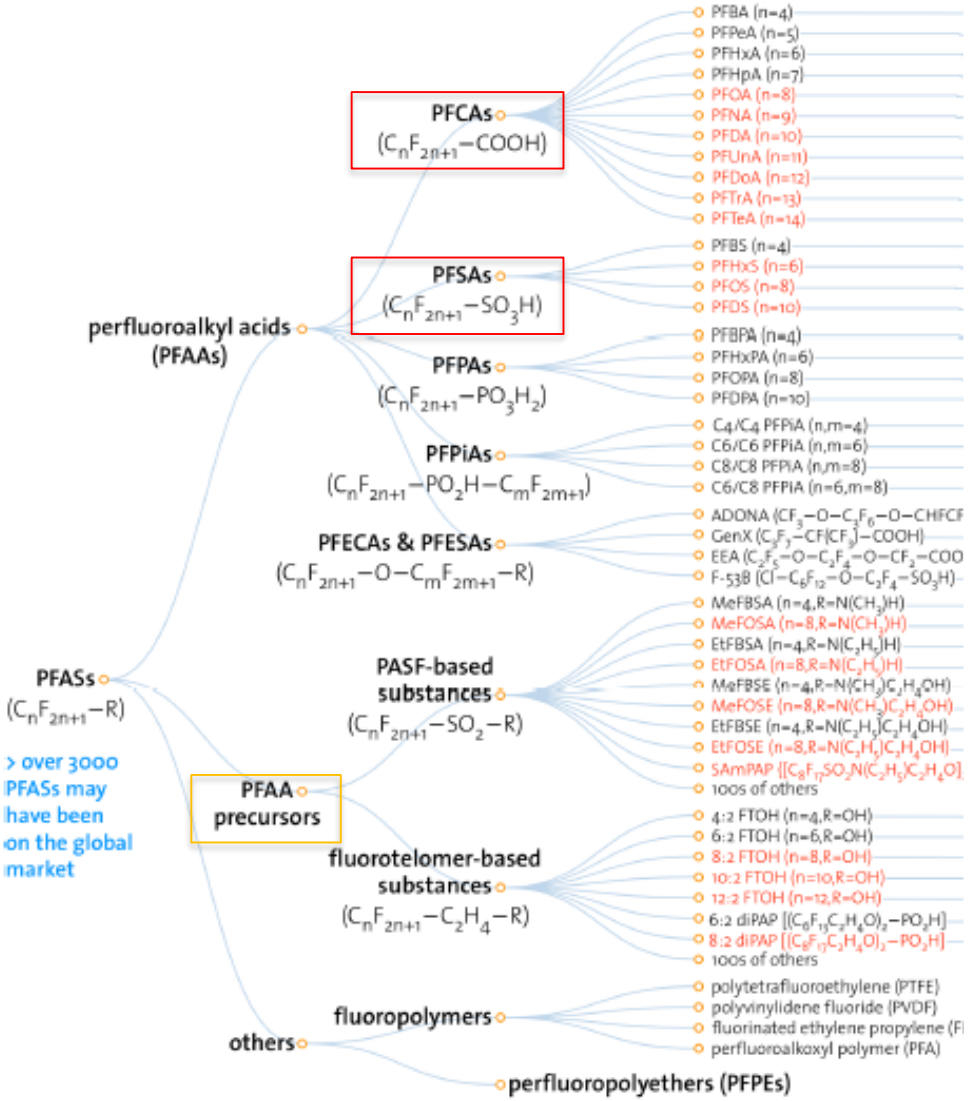
-

Distribution géographique

Tendances

Substances per- et polyfluoroalkylées (PFAS)

Wang et al., 2017, EST: A never-ending story of PFASs ?

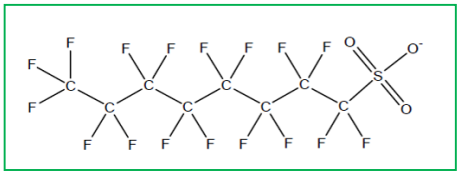


Produits depuis plus de 60 ans

Emissions directes ou indirectes

Tensio-actifs, Lubrifiants, Revêtements textile/papier, Revêtements métalliques, industrie photographique, semi-conducteurs etc., Traitement surfaces, Emballages, Emulsifiant,…

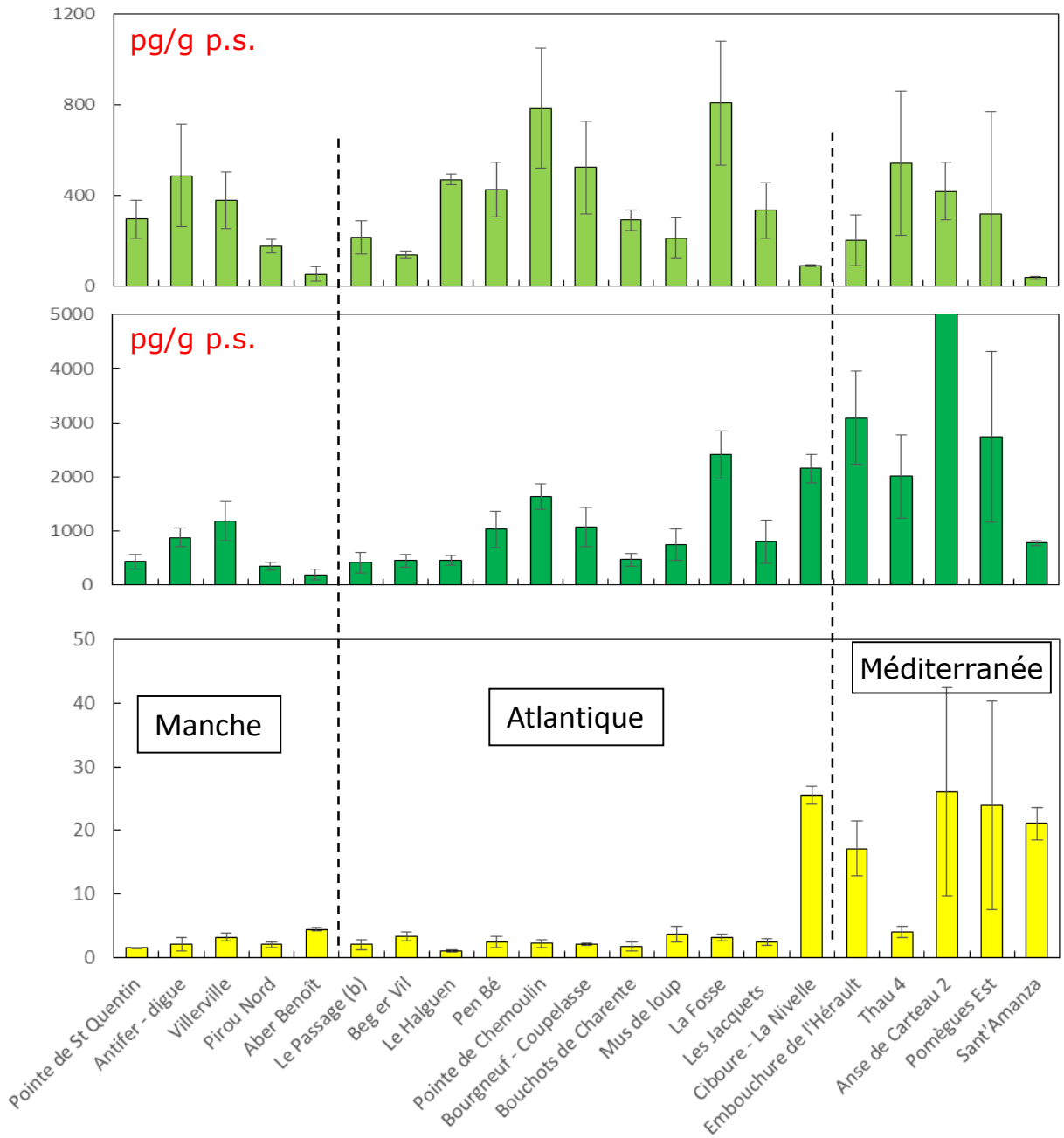
Perfluorooctane sulfonate (PFOS)



- ✓ POP de la convention de Stockholm en 2009 (PFOA en 2019, autres PFAS en cours d'évaluation)
- ✓ Substance prioritaire pour l'UE (DCE)
- ✓ **C_{11}-C_{14} PFCA** : candidats à la liste des substances extrêmement préoccupantes (REACH)

Distribution géographique (2016-2018)

PFAS



PFOS

Detection 95 %
Median = 311 pg/g p.s.

PFCAs

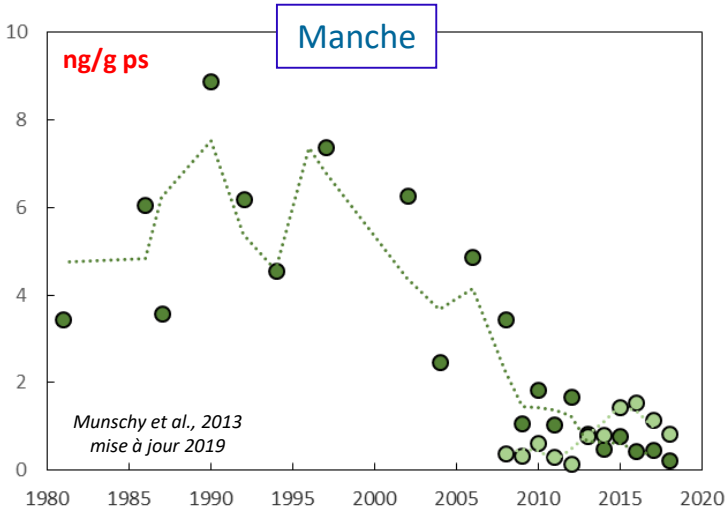
69-100%
Median =871 pg/g p.s.

PFCAs / PFOS

8 fois + élevé en Mediterranée
($p < 0.05$)

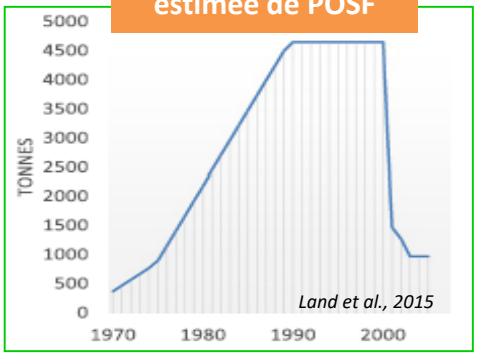
Tendances temporelles

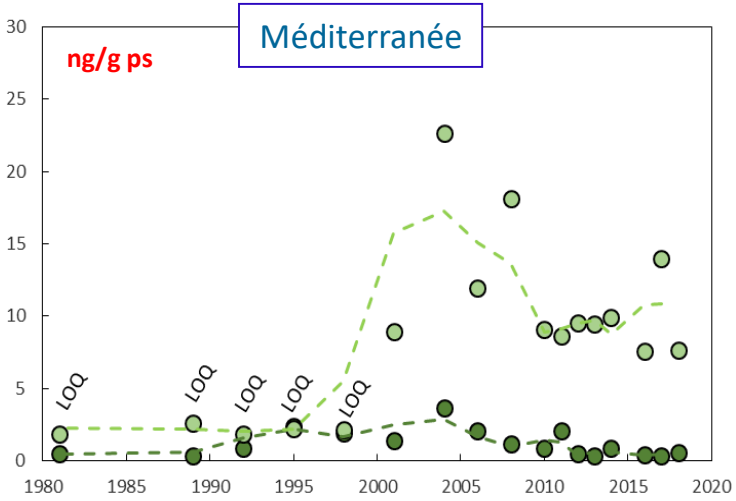
PFAS



PFOS prédominant jusqu'en 2013

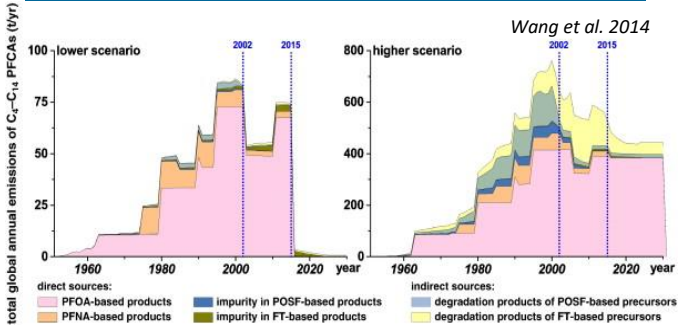
Production globale estimée de POSF





- ✓ PFCA >> PFOS
- ✓ PFCA ↗ après 1995 puis stables

Emissions totales annuelles globales de C_4–C_{14} PFCA (1951–2030)

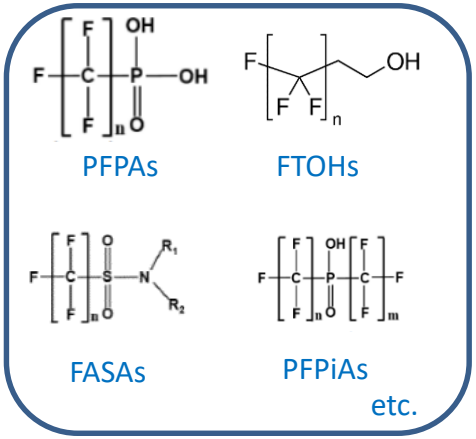


Précurseurs de PFCA

Evaluation des niveaux de composés précurseurs d'acides perfluorocarboxyliques

✓ **Mise en œuvre d'un protocole d'oxydation forcée des précurseurs en PFCA**

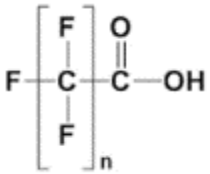
Précurseurs de PFCA



oxydation

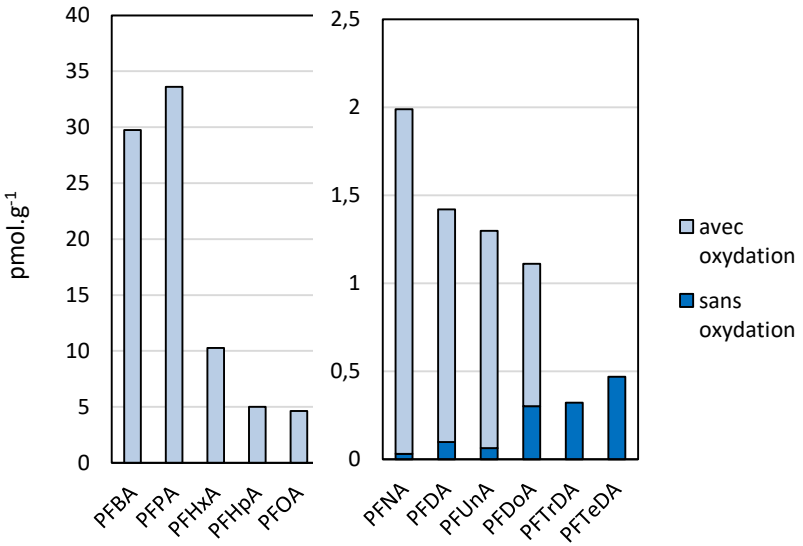
OH•

PFCA



✓ **Exemple en estuaire de Seine (2018)**

Profil caractéristique de 6:2 fluorotélomères

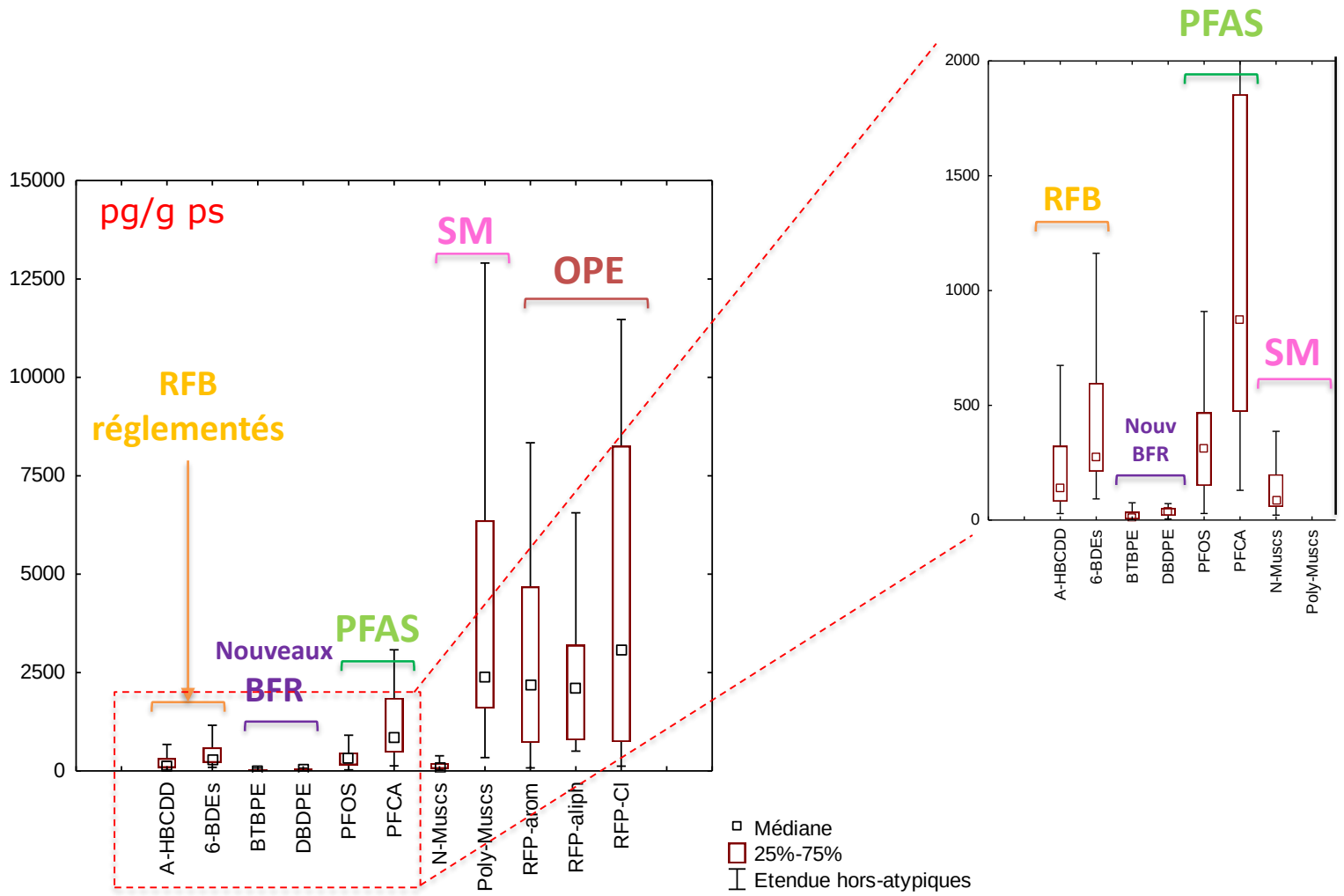


- Forte contribution des précurseurs de PFCA (mesurés après oxydation)
- 2 % de Σ PFCA mesurés après oxydation sont accessibles par un protocole de routine
- Mise en évidence de la présence de PFAS inconnus

→ *Poursuite suivi géographique et temporel et identification de précurseurs*

Niveaux de contamination comparés

Tous sites – 2016 à 2018



Approche non ciblée

- ✓ Développer un « workflow » de préparation des échantillons et de traitement du signal
- ✓ Caractériser les empreintes chimiques de contamination des organismes marins, identifier et inventorier les contaminants anthropogéniques et naturels
- ✓ Identifier les pressions des sites étudiés en distinguant les signaux uniques et redondants, ainsi que leurs intensités relatives
- ✓ Identifier des contaminants d'intérêt émergent

Rendue possible par des instruments de pointe

GC-APCI-HRMS-ToF

- Résolution élevée (> 60 000)
- Précision en masse ~1 mDa
- Excellente sensibilité
- GC-HRMS: technique de choix pour les contaminants hydrophobes

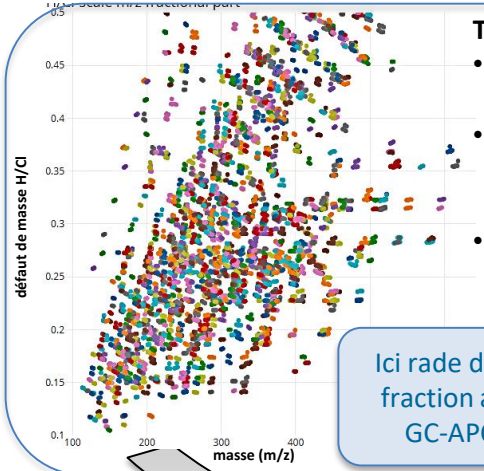
LC-ESI-HRMS-Orbitrap

Approche non ciblée

Analyse non ciblée pour caractériser les profils d'exposition

- ✓ 10 sites choisis du littoral français (différentes pressions)
- ✓ Purification et fractionnement des échantillons selon leur polarité
- ✓ QA/QC: étalons internes et externes marqués

Acquisition des signaux



Traitement initial des signaux :

- Identification des pics chromatographiques
- Appariement des signaux correspondant aux composés halogénés
- Exclusion des signaux monohalogénés et hors domaine d'étude

Ici rade de Brest (huître), fraction apolaire F1, par GC-APCI-HRMS-TOF

Identification de composés et d'empreintes

QA/QC : validation méthode *standards*

- Fragmentation
- Précision en masse

QA/QC sur étalons internes *échantillons*

- Stabilité des masses
- Stabilité des temps de rétention
- Aptitude du workflow à les identifier (taux de faux-négatifs)

Identification des composés *échantillons*

- Assignation des formules brutes
- Regroupement des signaux redondants d'un même composé
- Elimination des signaux provenant du « blanc »

Priorisation des composés *inter-échantillons*

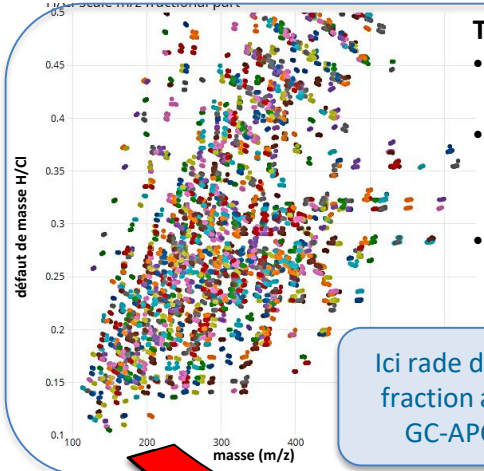
- Priorisation des composés (rareté/redondance, abondances relatives)
- Traitements statistiques

Approche non ciblée

Analyse non ciblée pour caractériser les profils d'exposition

- ✓ 10 sites choisis du littoral français (différentes pressions)
- ✓ Purification et fractionnement des échantillons selon leur polarité
- ✓ QA/QC: étalons internes et externes marqués

Acquisition des signaux



Traitement initial des signaux :

- Identification des pics chromatographiques
- Appariement des signaux correspondant aux composés halogénés
- Exclusion des signaux monohalogénés et hors domaine d'étude

Ici rade de Brest (huître), fraction apolaire F1, par GC-APCI-HRMS-TOF

Identification de composés et d'empreintes

Plusieurs semaines / mois !!

QA/QC : validation méthode *standards*

- Fragmentation
- Précision en masse

internes *échantillons*

- Stabilité des masses
- Stabilité des temps de rétention
- Aptitude du workflow à les identifier (taux de faux-négatifs)

composés *échantillons*

- Assignation des formules brutes
- Regroupement des signaux redondants d'un même composé
- Elimination des signaux provenant du « blanc »

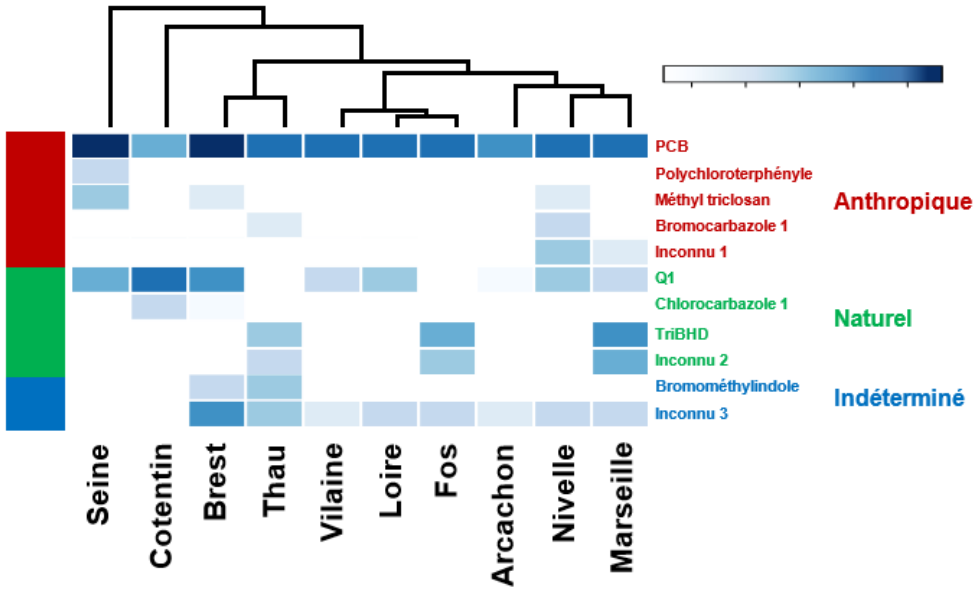
riorisation des composés *inter-échantillons*

- Priorisation des composés (rareté/redondance, abondances relatives)
- Traitements statistiques

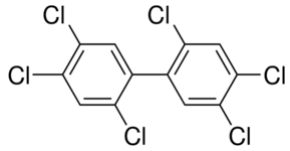
Approche non ciblée

Quelques résultats

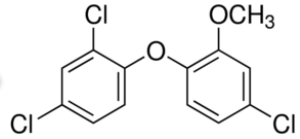
- ✓ Par GC-APCI-HRMS-TOF, 5833 clusters halogénés, dont 1311 présents dans au moins 2 échantillons
- ✓ 193 composés identifiés (formule brute) et structure confirmée ou supposée pour 141



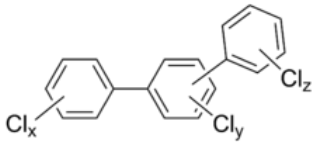
Anthropiques
CB-153



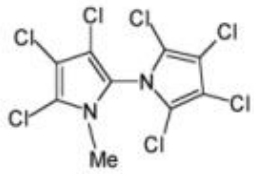
Me-Triclosan

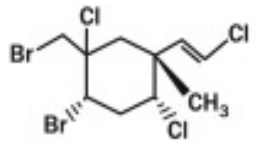


Polychloro-terphényls



Naturels
Q1
MHC-1





- ✓ Identification des hot spots
- ✓ Corrélation des signaux inconnus aux profils de composés de référence

CONCLUSIONS

- Niveaux et distribution géographique sur les côtes françaises
  - Niveaux globalement plus élevés dans l'estuaire de la Seine et en Méditerranée (zones urbaines et industrialisées)
  - PBDE, HBCDD, PFOS, MX, MK, AHTN concentrations << 1 ng/g ph
  - Niveaux plus élevés pour l'HHCB (estuaire Seine : 14 ng/g ph) et OPE
  - Occurrence globale > 80%

- Profils de contamination
  - Contaminants prédominants dans la majorité des échantillons (ex:BDE-47, a-HBCDD, HHCB)
  - Differences régionales : exemple en Mediterranée (PFCAs >>)
  - Differences inter-spécifiques (Mytilus *vs* Crassostrea)

- Tendances temporelles: concordent avec l'usage et les réglementations
  - Diminution des PBDEs depuis milieu-1990's
  - Augmentation exponentielle de α-HBCDD suivi d'une stabilisation/décroissance
  - Diminution du PFOS à partir de 1990; augmentation des PFCAs depuis 2004 ; stabilisation actuelle
  - Diminution significative MX (autres muscs stables)

- Vers une détection plus large qui reste à affiner
  - Précurseurs de PFCA
  - Analyse non ciblée

PERSPECTIVES

Extension de la liste des CEC

- ✓ Autres RF (validation méthode biote marin et 1ères campagnes d'analyse)

Retardateurs de flamme halogénés alternatifs

Dechloranes (POP candidat)

Composés de remplacements du Penta-BDE

Composés de remplacement
Recommandations groupe OSPAR
Tendances décroissantes sur PBDE

- ✓ PFAS alternatifs et précurseurs individuels

1ers résultats sur précurseurs en global incitent à chercher en individuels, pour identification des sources

- ✓ Différences de profils moules vs huitres

Prélèvements aux mêmes sites

- ✓ Résultats NTS: nouvelles molécules cibles à identifier

Poursuite identifications + acquisitions

Valorisation - Communication

Rapports annuels

https://professionnels.ofb.fr/sites/default/files/2019-08/Rapport_2018_Vfin%20%284%29.pdf

Publications scientifiques

✓ Etudes de référence (Chemosphere)

- **Munschy et al., 2013**
  Levels and trends of the emerging contaminants **HBCDs (hexabromocyclododecanes) and PFCs (perfluorinated compounds)** in marine shellfish along French coasts

- **Munschy et al., 2015**
  Occurrence of legacy and emerging **halogenated organic contaminants** in marine shellfish along French coasts

- **Munschy et al., 2019**
  Perfluoroalkyl substances (PFASs) in the marine environment: Spatial distribution and temporal profile shifts in shellfish from French coasts

- **Aminot et al., 2021**
  Levels and trends of **synthetic musks** in marine bivalves from French coastal areas

Communications dans les conférences internationales

- **Aminot et al., 2019**

  High levels of **unknown perfluorocarboxylic acid precursors** in shellfish from French coasts

  39th International Symposium on Halogenated Persistent Organic Pollutants, DIOXIN 2019, 25-30 août 2019, Kyoto, Japon

Remerciements

- Coordination ROCCH : banque d'échantillons / bancarisation
- Les Laboratoires Côtiers : expertises locales et prélèvements
- Chercheurs et techniciens du LBCO
- Soutien financier

Liberté • Égalité • Fraternité
RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
Ministère de l'Écologie et du Développement Durable

OFB
OFFICE FRANÇAIS DE LA BIODIVERSITÉ