



Interreg
Atlantic Area
European Regional Development Fund



EUROPEAN UNION

MONITOOL

new tools for water quality monitoring

Utilisation des DGT pour évaluer l'Etat chimique Adaptation des NQE _{eau marine} aux DGT - Pb, Cd, Ni -

Isabelle Amouroux, Jean-Louis Gonzalez, Stephane Guesdon, Florence Menet, Maria Jesus Belzunce-Segarra, Philippe Bersuder, Alexandre Bettoschi, Thi Bolam, Miguel Caetano, Ines Carvalho, Margarida Maria Portela Correia dos Santos Romao, Javier Franco,, Joana Larreta, Barbara Marras, Brendan McHugh, Iratxe Menchaca, Daniel Merkel, Vanessa Millán Gabet, Natalia Montero, Martin Nolan, Olivier Perceval, Fiona Regan, Craig Robinson, Marta Rodrigo Sanz, German Rodriguez, Nuno Rosa, Marco Schintu and Blánaid White.



Estival ROCCH 2021 – 14/10/2021

MONITOOL
new tools for water quality monitoring

Evaluation de l'Etat chimique

Moyenne de la concentration mensuelle mesurée dans des échantillons d'eau ponctuels (eau filtrée, 0,45 μm) (12 résultats) comparée à Moyenne Annuelle – NQE_{eau marine}

Norme de Qualité Environnementale (NQE / EQS) : concentration d'une substance ou d'un groupe de substances dans l'eau, le sédiment ou le biote qui ne doit pas être dépassée pour protéger la santé humaine et l'environnement.

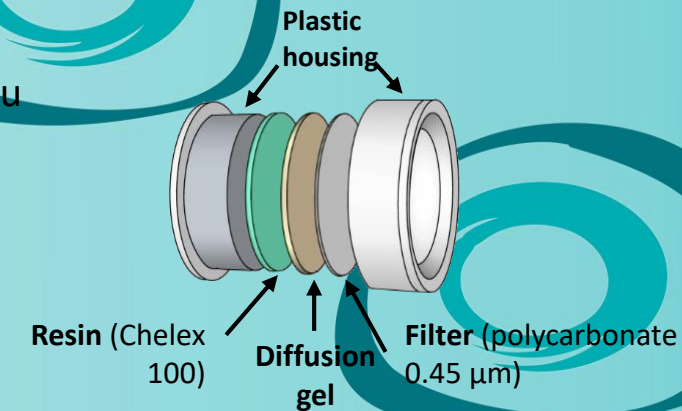
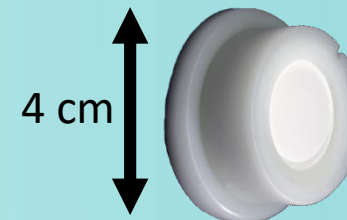
Technical Guidance Document for deriving EQS (TDG EQS, 2018)

Mais :

- Contaminants présents à l'état de trace en milieu marin
- Echantillonnages et analyses spécifiques devant être faits par des laboratoires experts
- Manque de représentativité des résultats acquis sur échantillons d'eau ponctuel, variabilité du milieu considéré

Privilégier des matrices « intégratrices » pour la surveillance en milieu marin : mollusques, ou échantillonneurs passifs .

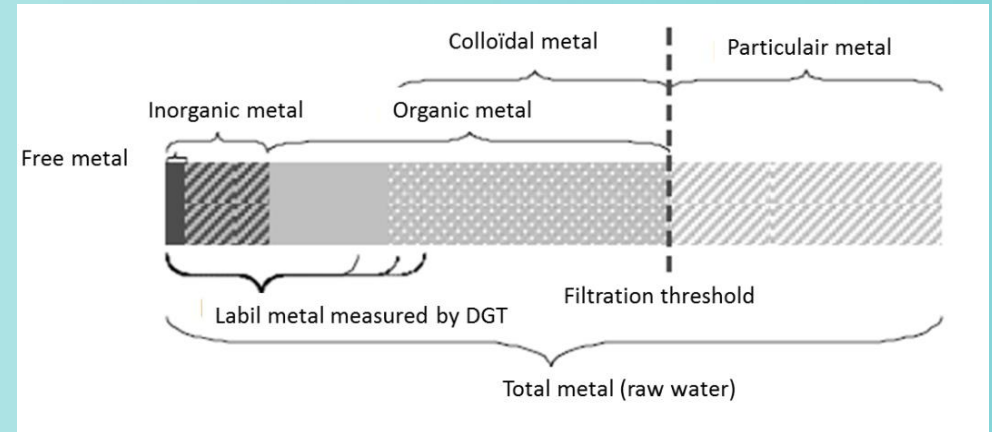
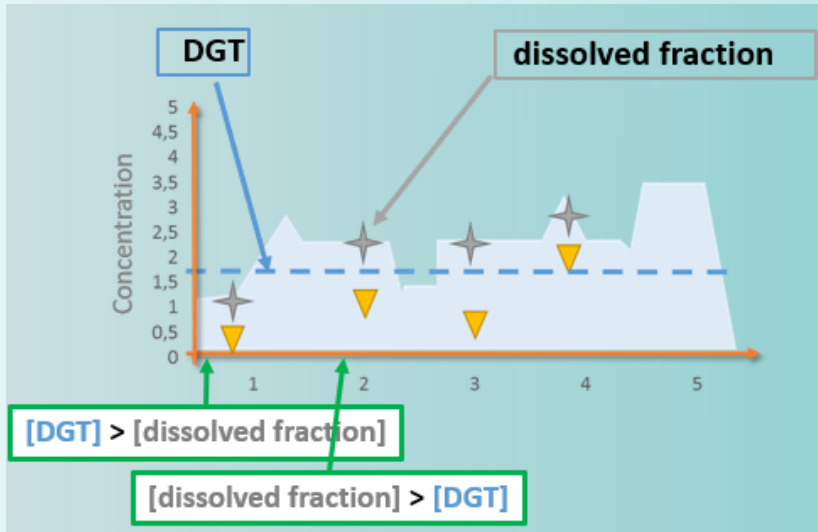
DGT – Diffusive Gradient in Thin Films



Pourquoi n'est il pas possible de comparer directement les résultats DGT aux NQE ?

2 différences principales entre moyenne de concentration dissoute et la mesure sur DGT :

- Une moyenne de mesure ponctuelle vs une mesure intégrée dans le temps,
- Une différence de fraction analysée



Schematic representation of the fraction measured using the DGT technique (Gourlay-Francé et Gonzalez, 2010)

Les résultats DGT ne peuvent être comparés à la NQE car la fraction labile est généralement < à la fraction dissoute. Ce n'est pas assez protecteur.

Nécessité d'adapter le seuil au DGT

----- > Connaissance de la $[M]_{DGT}$ vs $[M]_{\text{fraction dissoute}}$

NQE_{DGT} doit être au moins aussi protectrice que NQE_{eau marine}

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

Objectif :

Etablir une base de données robuste de mesure de concentrations dans la fraction dissoute et dans la fraction labile DGT pour déterminer des valeurs seuils sur les DGT, adapté des seuils réglementaires existants

- Adapter les NQE_{eau marine} : Pb, Cd, Ni,
- Adapter seuils existant pour les autres composés métalliques mesurés par DGT : Co, Cu, Mn et Zn

*EQS : Environmental Quality Standard
= NQE : Norme de Qualité Environnementale*

Consortium: 16 Partners - 9 Full Partners + 7 Associated Partners

Dublin City University, DCU: lead Partner

Instituto Tecnológico de Canarias, ITC

Portuguese Institute of Sea and Atmosphere, IPMA

AZTI Foundation

French Research Inst. for the Exploitation of the Sea, IFREMER

Centre for Environment, Fisheries and Aquaculture Sciences, CEFAS

Marine Scotland Science, MSS

Università degli Studi di Cagliari, UNICA

Instituto Superior Tecnico, IST



Echantillonnage

36 sites échantillonnés

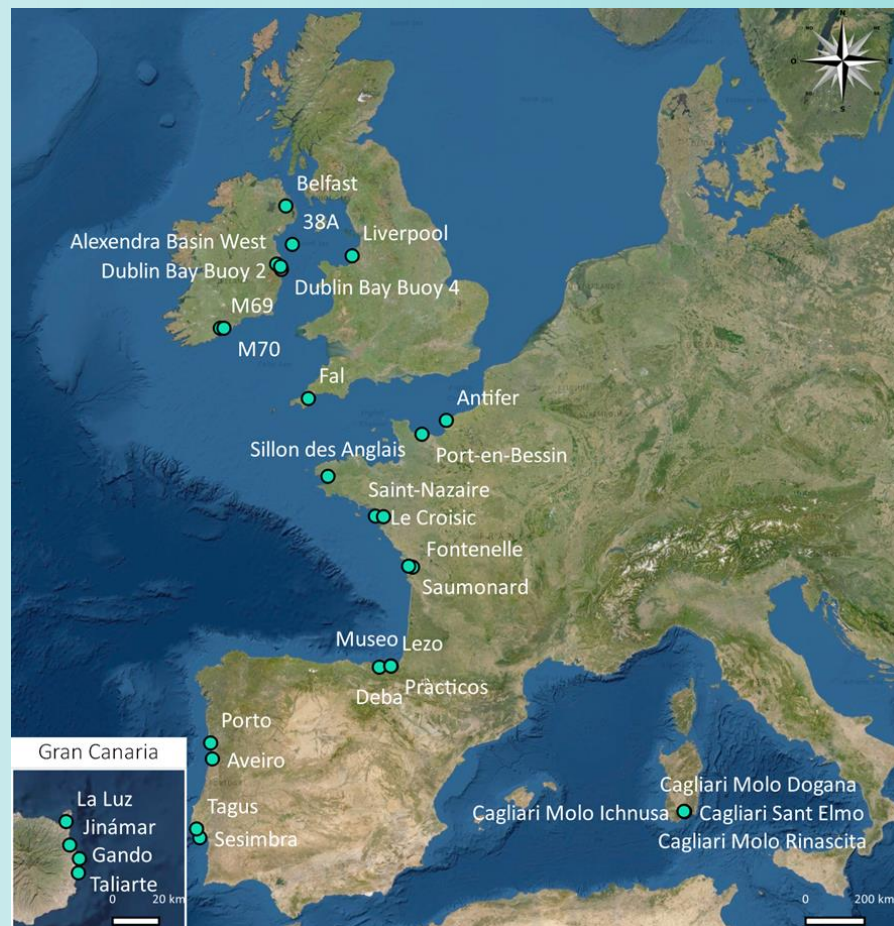
Cibles prioritaires:

Zones suspectées contaminées à très contaminés en Pb, Cd, Ni

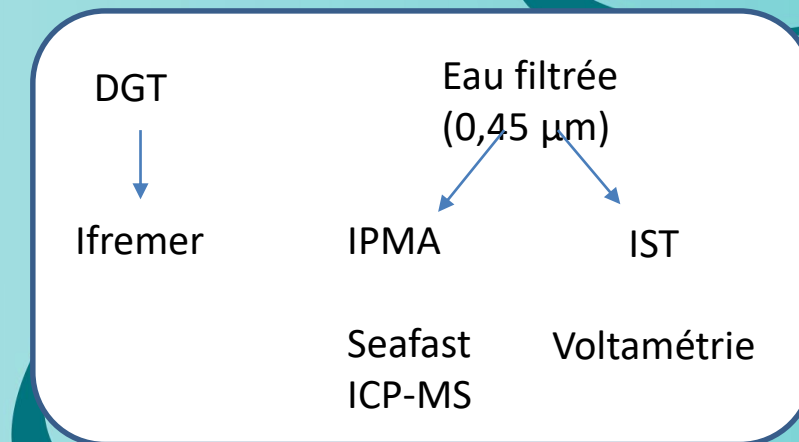
- Zones portuaires
- 2 périodes d'échantillonnage WS – DS
- Echantillonnage pendant période d'immersion des DGT (4 jours):
- 3 fois minimum en zone côtières
- 2 / jour en estuaire

Méthodologie harmonisée

Mesure in situ / complémentaire :
T°, salinité, pH, COD, MES



Analyse



Expertise des laboratoires

Jeu de données validé

Plus de 500 échantillons d'eau analysés
Environ 250 DGT

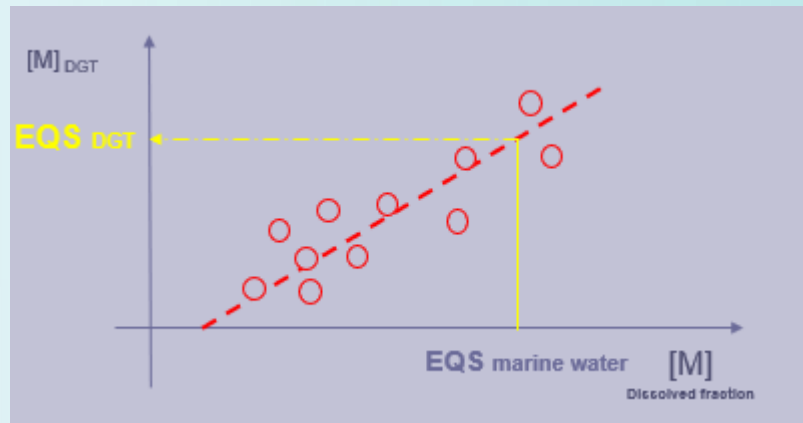
Méthodologie - Comment peut on utiliser les résultats DGT dans un contexte réglementaire ?

2 possibilités sur la base des EQS existantes

Comparer les résultats DGT à une NQE_{DGT}

Convertir $NQE_{\text{eau marine}}$ en NQE_{DGT}

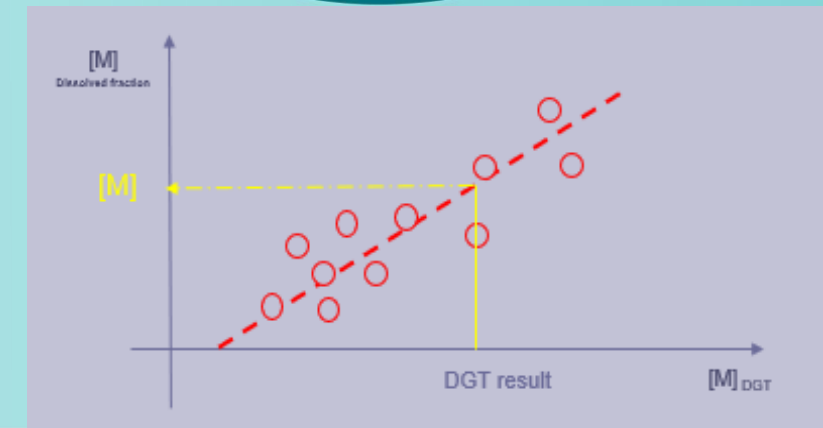
En utilisant un modèle prédictif
Prédire $[M]_{DGT}$ à partir de $[M]_{\text{fraction dissoute}}$



Comparer les résultats DGT aux $NQE_{\text{eau marine}}$

Prédire $[M]_{\text{fraction dissoute}}$ à partir des résultats DGT

En utilisant un modèle prédictif
Prédire $[M]_{\text{fraction dissoute}}$ à partir de $[M]_{\text{mesurée dans les DGT}}$



1. Conversion des NQE_{eau marine} en NQE_{DGT}

Modalités de traitement des données

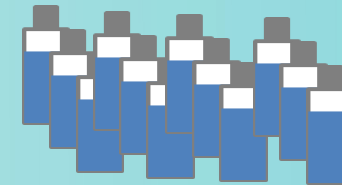
Pour chaque site
Et par saison

WS DS

Moyenne: DGT

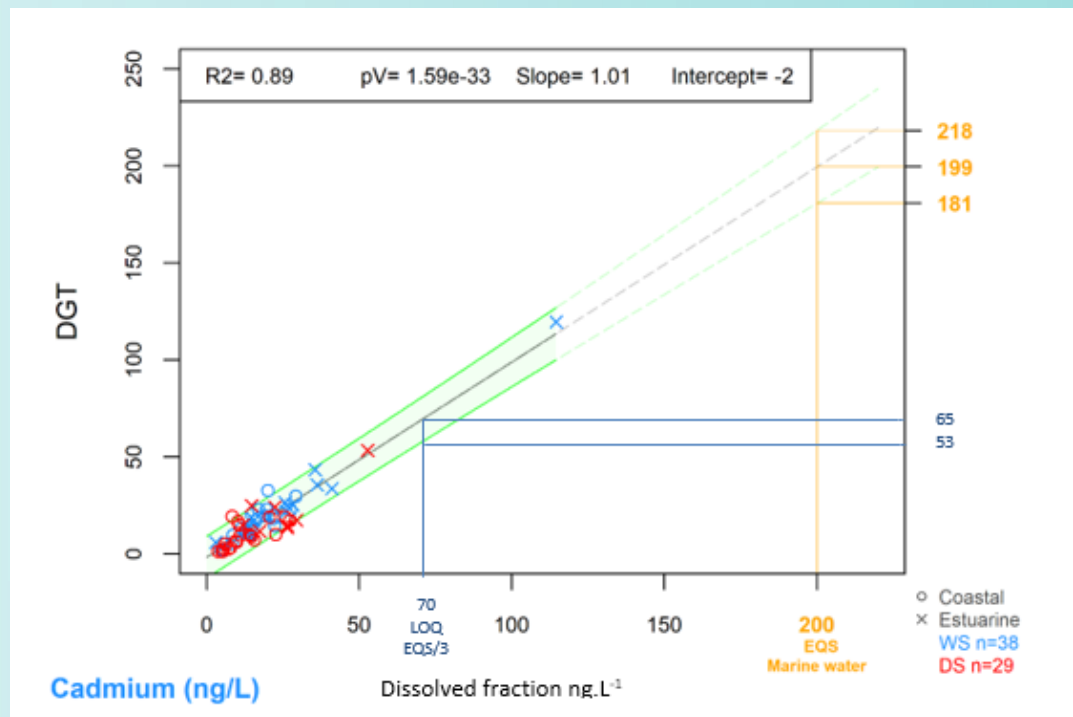


Moyenne: [M] fraction dissoute échantillons ponctuels



○ ○ Site côtier

× × Site estuarien



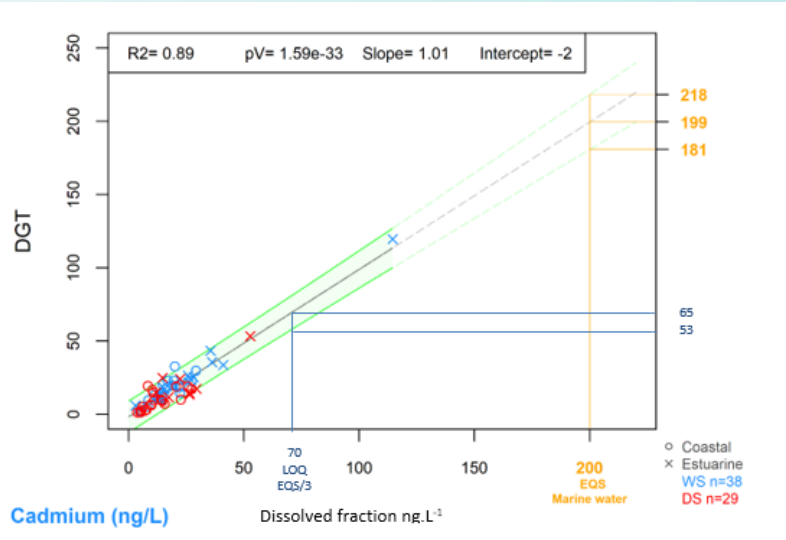
Relation plutôt linéaire entre la concentration mesurée dans la fraction dissoute et dans la fraction labile DGT

Choix d'un modèle linéaire simple pour modéliser cette relation



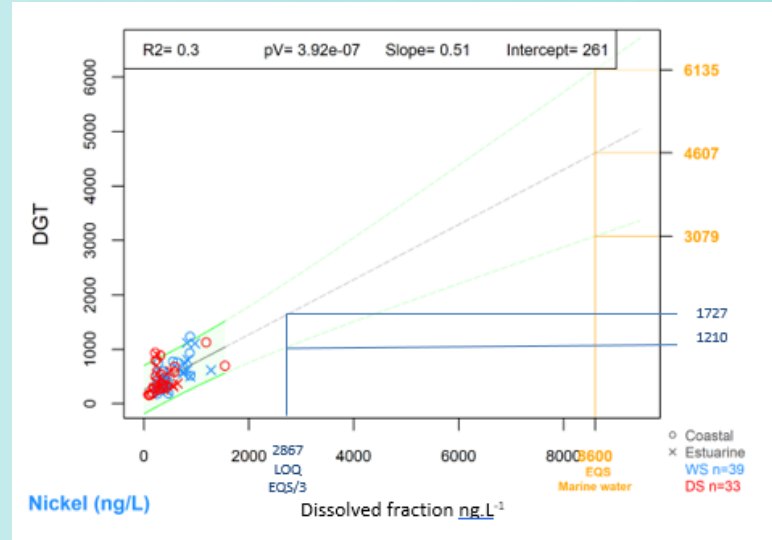
1. Conversion des NQE_{eau marine} en NQE_{DGT}

Cadmium



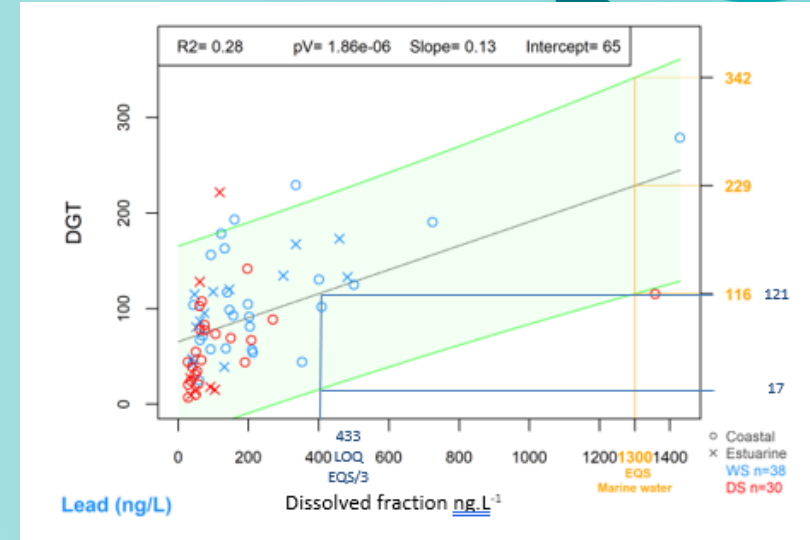
Domaine de validité du modèle : < 114 ng.L⁻¹

Nickel



Domaine de validité du modèle : < 1 544 ng.L⁻¹

Plomb

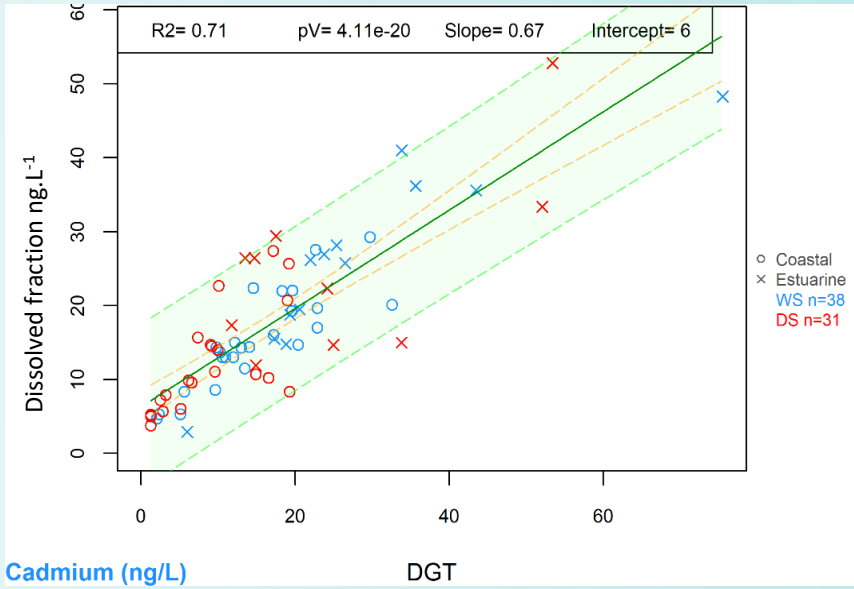


Domaine de validité du modèle : < 1 428 ng.L⁻¹

Substance	AA-EQS _{marine water} (µg.L ⁻¹)	EQS _{DGT} n°1 Linear model regression (µg.L ⁻¹)	EQS _{DGT} n°2 Linear Model Regression minus low Prediction interval (PI _{95%}) (µg.L ⁻¹)
Cadmium	0.2	0.20	0.18
Nickel	8.6	4.60	3.08
Lead	1.3	0.23	0.12

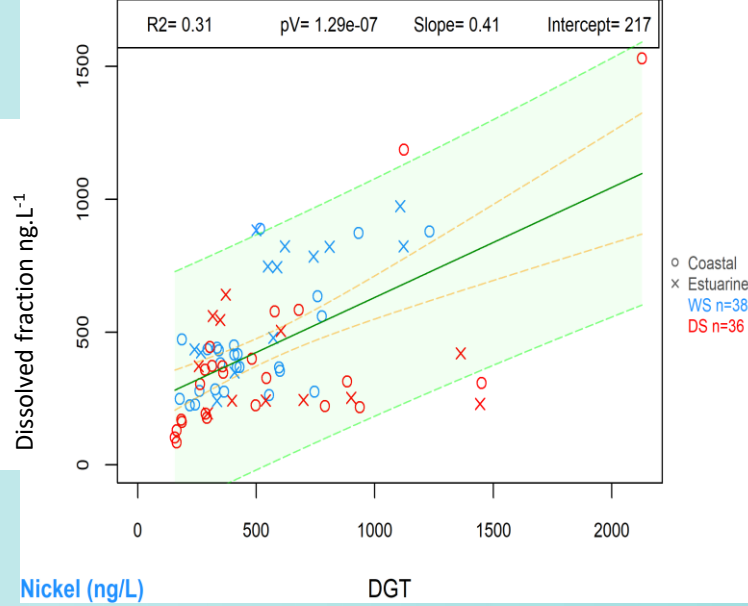


2. Prédire [M] fraction dissoute à partir des concentrations mesurées dans les DGT



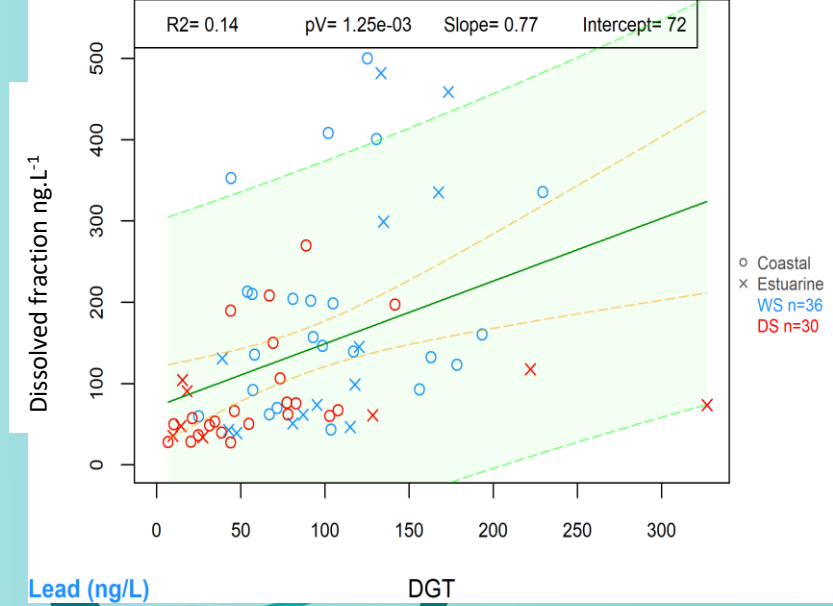
Domaine de validité du modèle :
 Résultats DGT < 76 $ng.L^{-1}$

En dessous de la NQE_{eau marine} (200 $ng.L^{-1}$).



Domaine de validité du modèle :
 Résultats DGT < 2128 $ng.L^{-1}$

En dessous de la NQE_{eau marine} (8 600 $ng.L^{-1}$).



Domaine de validité du modèle :
 Résultats DGT < 327 $ng.L^{-1}$

En dessous de la NQE_{eau marine} (1 300 $ng.L^{-1}$).



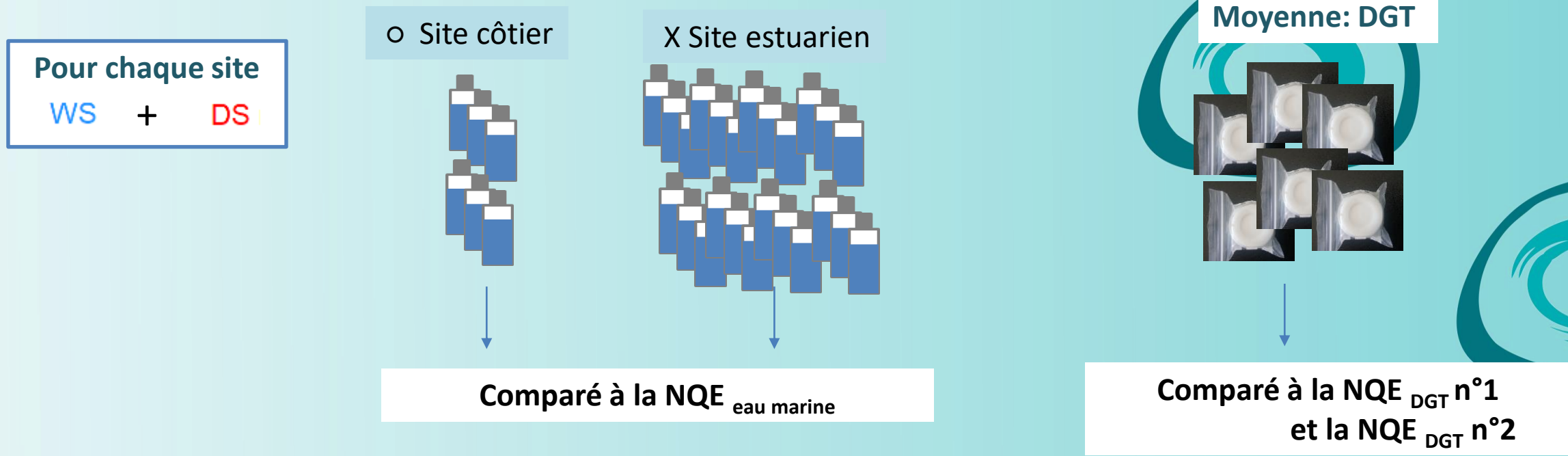
3. Simulation de l'évaluation de l'Etat chimique

Simulation basée sur les données MONITOOL et les NQE_{DGT} proposées.

WFD number	CAS number	Substance	AA-EQS _{marine water} (µg·L ⁻¹)	EQS _{DGT} n°1 Linear model regression (µg·L ⁻¹)	EQS _{DGT} n°2 Linear Model Regression minus low Prediction interval (PI _{95%}) (µg·L ⁻¹)
6	7440-43-9	Cadmium	0.2	0.20	0.18
23	7440-02-0	Nickel	8.6	4.60	3.08
20	7439-92-1	Lead	1.3	0.23	0.12

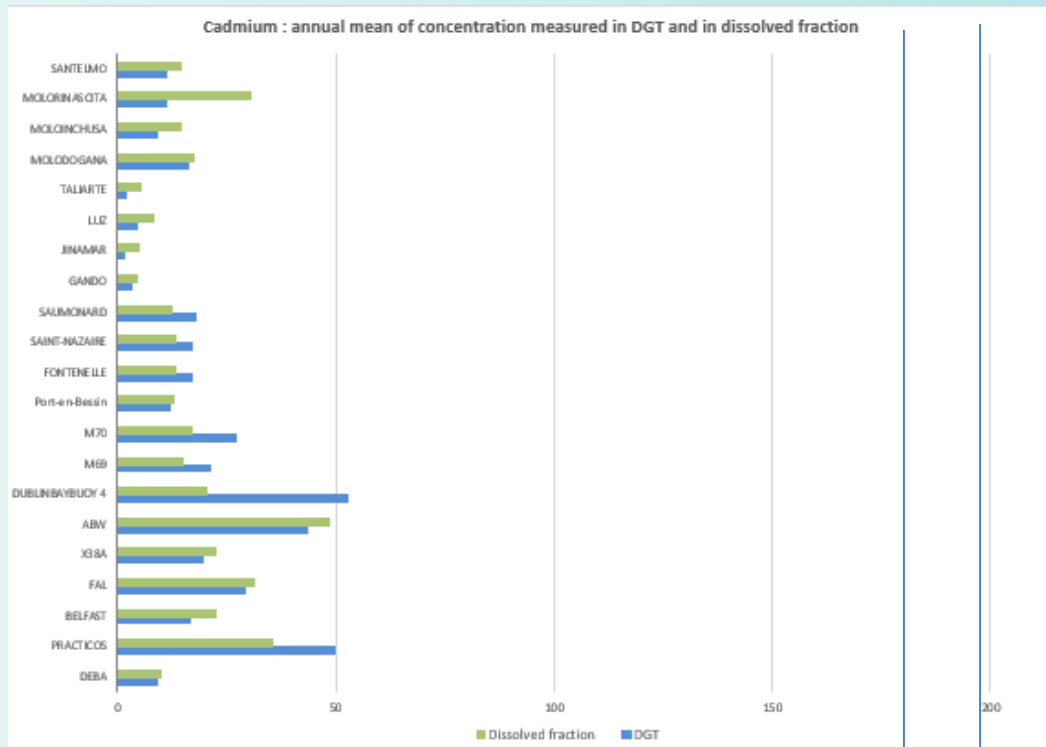
- Moyenne annuelle des [M] dissoute mesurées sur les échantillons ponctuels, comparée à la NQE_{eau marine}
- Moyenne annuelle des résultats DGT, comparée aux NQE_{DGT} proposées

Moyenne : échantillons ponctuels [M] Fraction dissoute



3. Simulation de l'évaluation de l'Etat chimique

Cadmium



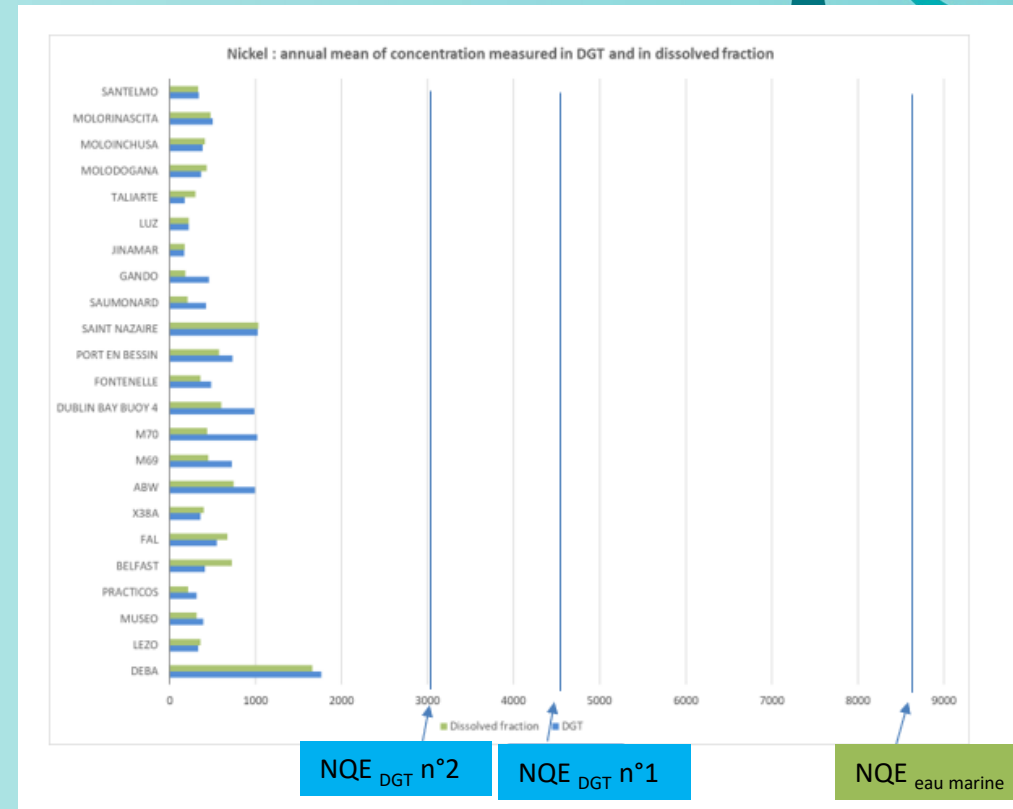
NQE_{DGT} n°2

NQE_{eau marine}

NQE_{DGT} n°1

« Moyenne annuelle » concentration dissoute comparée à la NQE_{eau marine}

Nickel



NQE_{DGT} n°2

NQE_{DGT} n°1

NQE_{eau marine}

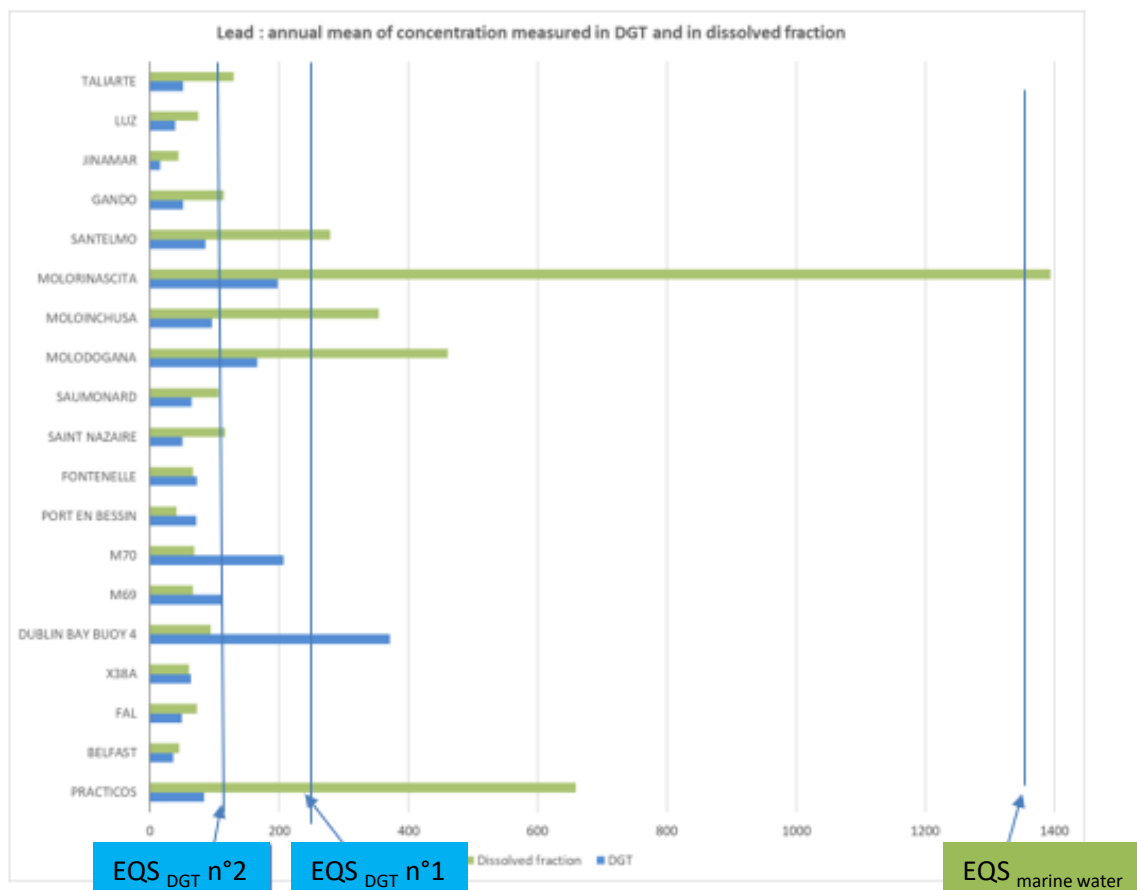
« Moyenne annuelle » des résultats DGT (AA) comparée à la NQE_{DGT} n°1 & n°2

■ Dissolved fraction ■ DGT



3. Simulation de l'évaluation de l'Etat chimique

Plomb



Tous les sites (19 sites) présentent une concentration moyenne annuelle en plomb inférieure à la NQE_{eau marine}, **excepté un site.**

Considérant les résultats DGT,

- 18 sites présentent une moyenne annuelle < à la NQE_{DGT} n° 1 et 1 site > NQE_{DGT} n° 1,
- et 15 sites présentent une moyenne annuelle < à la NQE_{DGT} n° 2 et 4 sites > NQE_{DGT} n° 2.

■ Dissolved fraction ■ DGT

« Moyenne annuelle » concentration dissoute comparée à la NQE_{eau marine}

« Moyenne annuelle » des résultats DGT (AA) comparée à la NQE_{DGT} n°1 & n°2

- **Pertinence des NQE_{eau marine}?**

Même dans des sites suspectés contaminés (port), les concentrations mesurées sont inférieures aux NQE_{eau marine}.
Nécessité de mettre à jour les dossiers NQE (2005 /2011), de les compléter avec des données écotoxicologiques sur espèces marines, de considérer la fraction biodisponible pour la dérivation des NQE.

- **Les résultats DGT pourraient être utilisés pour évaluer l'état chimique. Deux possibilités sont proposées ici :**

1. comparer directement les résultats DGT (Moyenne annuelle) aux NQE_{DGT} proposées
2. prédire la concentration dissoute à partir des résultats DGT, puis les comparer à la NQE_{eau marine}

- **D'un point de vue technique les deux possibilités sont envisageables.**

Est-ce que le domaine de validité de chaque modèle est suffisant pour couvrir les plus hautes concentrations moyenne mesurées dans le cadre de la DCE ?

- **D'un point de vue réglementaire, la seconde option semble plus facile à mettre en place.**

- **Perspective à construire : Etude pilote pour évaluer l'Etat Chimique en condition réelle et selon les règles DCE.**

➔ Etape permettrait de valider l'applicabilité des résultats DGT pour l'évaluation de l'état chimique. Cela permettrait de fournir des données pour définir la stratégie d'utilisation des DGT dans la surveillance (nombre de déploiements de DGT par an, période....).

Pour en savoir plus... <https://www.monitoolproject.eu/publications/scientific-dissemination>

Publications & documents

- [Rodriguez et al., 2021. Assessing variability in the ratio of metal concentrations measured by DGT-type passive samplers and spot sampling in European seawaters. Science of The Total Environment. Volume 783, 2021, pp: 147001.](#)
- [Bersuder et al., 2021. Concurrent sampling of transitional and coastal waters by Diffusive Gradient in Thin-films \(DGT\) and spot sampling for trace metals analysis. MethodX. Vol. 8. p.:101462.](#)
- [Millan et al., 2021. A Good Practice Guide for the Use of DGTs. Sampling of metals in transitional and coastal waters by Diffusive Gradient in Thin films \(DGT\) technique. 2021. Publisher: Instituto Tecnológico de Canarias. ISBN: 978-84-09-30846-0.](#)



Organisation EIL - Ifremer



Reinsérer le support DGT (DGT vers l'intérieur de la boîte) sur la boîte (sans la sortir des sacs), puis refermer les 2 sacs plastique.

- **Tutoriels DGT** : Français (<https://wwz.ifremer.fr/pollution/Echantillonneurs-passifs>) & English (<https://www.monitoolproject.eu/multimedia/videos/how-to-use-dgt-passive-samplers-for-metals>)
- **Publications en préparation** : Exercice interlaboratoire, Metals levels in marine waters, How to use DGT results for Chemical status assessment ?



Reinsérer les informations numériques sur le sachet plastique.

Merci pour votre attention

Merci aux collègues Ifremer
pour l'échantillonnage MONITOOL
au niveau de leur site :

LER MPL : Anne Schmitt, Olivier-Pierre
Duplessis

LER BO : Luc Lebrun

Mélissa Dallet (Cellule ARC, Ineris) –
expertise dossier EQS

Grand Port de Nantes Saint-Nazaire
Autorisation d'accès au site



Lead Partner



Partners



Associated Partners

