

INVENTAIRE DES MRC DISPONIBLES POUR LES SUBSTANCES PRIORITAIRES DE LA DCE LISTE ACTUALISATION 2011

Action I-A-03 : amélioration des pratiques intégrées des
opérateurs en prélèvement et d'analyses chimiques

J. Cabillic et G. Labarraque

Février 2012

Programme scientifique et technique
Année 2011

rapport d'étape V1

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2011.

Auteur (s) :

Julie Cabillic
LNE
julie.cabillic@lne.fr

Guillaume Labarraque
LNE
guillaume.labarraque@lne.fr

Vérification du document :

Jean-Philippe GHESTEM
BRGM
Jean-philippe.ghestem@brgm.fr

Marina COQUERY
Irstea
Marina.coquery@irstea.fr

Les correspondants

Onema : Christian JOURDAN, ONEMA-DCIE, christian.jourdan@onema.fr

Etablissement : Jacques LACHENAL, LNE-DMSI-Pôle Biologie et Chimie, jacques.lachenal@lne.fr

Référence du document : J. Cabillic, G. Labarraque - Inventaire des MRC disponibles pour les substances prioritaires de la DCE - Liste actualisation 2011- Rapport AQUAREF 2011 - 11 p.

2011LNE3_inventaire_MR_substances_prioritaires_DCE.doc

Convention ONEMA-LNE n°1187/11.

Droits d'usage :	Accès libre
Couverture géographique :	International
Niveau géographique :	National
Niveau de lecture :	Professionnels, experts
Nature de la ressource :	Document

SOMMAIRE

INTRODUCTION	PAGE 5
INVENTAIRE DES MRC DISPONIBLES POUR LES SUBSTANCES PRIORITAIRES DE LA DCE	PAGE 5
POLLUANTS ORGANIQUES	PAGE 10
POLLUANTS INORGANIQUES	PAGE 11
CONCLUSION	PAGE 11

Liste des tableaux :

Tableau 1 : disponibilité des matériaux de référence pour la liste des substances prioritaires de la directive 2008/105/CE

INTRODUCTION

La directive 2000/60/CE (DCE) puis la directive fille 2008/105/CE imposent aux Etats membres des Normes de Qualité Environnementale, NQE, pour une liste de substances dites prioritaires. Ces substances ont été choisies dans le cadre de la stratégie de lutte contre la pollution des milieux aquatiques.

Les mesures qui sont effectuées au cours du temps en des points définis dans l'ensemble des masses d'eaux du territoire national, appelés stations du réseau national de mesure, mais aussi en d'autres points, doivent être de qualité suffisante pour être exploitables.

Les laboratoires français d'analyses chimiques exercent leur activité liée aux analyses des eaux sous accréditation par le Comité Français d'Accréditation (COFRAC) à laquelle s'ajoute un agrément ministériel en application de l'arrêté du 27/10/2011.

Dans le cadre de leur accréditation, le référentiel ISO/CEI 17025 impose que soient mis en œuvre les outils suivants pour démontrer la maîtrise de leur prestation et son niveau de qualité :

- utilisation de méthodes analytiques robustes et validées,
- utilisation de Matériaux de Référence Certifiés (MRC), s'ils existent,
- participation à des Essais Inter-Laboratoires (EIL),
- détermination de l'incertitude sur le résultat final.

Pour répondre aux exigences du référentiel, les laboratoires doivent disposer de méthodes d'analyses fiables et assurer la traçabilité de leurs résultats et donc leur comparabilité au niveau national et international.

Concernant l'utilisation des MRC, le LNE¹, Institut National de Métrologie et producteur de MRC, dans le cadre du programme Aquaref 2008, a réalisé un premier état des lieux des matériaux disponibles en regard à la liste des substances prioritaires de la directive 2008/105/CE².

La disponibilité des MRC reste une préoccupation pour les laboratoires prestataires. Il est important qu'une telle information soit mise à jour régulièrement. Le développement de nouveaux MRC à matrice peut prendre plusieurs années.

Dans le cadre du programme Aquaref cet état des lieux est mis à jour tous les 3 ans.

Par ailleurs les niveaux de concentration des substances prioritaires certifiés dans les MRC disponibles ne sont pas tous en accord avec les niveaux des NQE de la DCE.

Seuls les nouveaux MRC produits par des instituts européens respectent ce critère.

¹ Laboratoire National de métrologie et d'Essais

² Disponibilité des matériaux de référence face aux besoins de la réglementation européenne et à ceux des laboratoires, rapport LNE2008, Aquaref.

INVENTAIRE DES MRC DISPONIBLES POUR LES SUBSTANCES PRIORITAIRES DE LA DCE

En regard de la liste des polluants prioritaires, un état de disponibilité des matériaux de référence a été dressé dans le tableau n° 1.

Il ne recense que les MRC produits par des Instituts Nationaux de Métrologie pour lesquels la traçabilité est assurée. Ils sont regroupés en deux groupes :

- MRC substances : les étalons de haute pureté et les solutions qui résultent de la mise en solution des étalons de haute pureté ;
- MRC à matrice (eaux, sédiments et biotes).

Ceux identifiés en bleu et surlignés correspondent à des MRC nouvellement produits depuis le premier recensement effectué en 2008 (attention, certaines références peuvent apparaître plusieurs fois en fonction du nombre de substances certifiées dans le MRC).

Ceux identifiés en violet et gras correspondent à des MRC en rupture de stock (un prochain réapprovisionnement est en attente).

Les cellules du tableau qui présentent un fond de couleur verte indiquent qu'aucun MRC n'avait été recensé auparavant pour les substances concernées et par conséquent que le manque constaté en 2008 a été partiellement comblé.

Les lignes grisées signifient que le manque de MRC est total quelque soit la matrice considérée.

suite du document page suivante

Dossier M031549 - Document DMSI/3 – Page 9/11

Substances de la DCE 2008/105/CE	MRC substances		MRC à matrice									
	Composés purs	Solutions	Sédiments		Eaux				Biotes			
			Eaux douces	Eaux marines	Eaux de surface	Eaux souterraines	Eaux de rejets	Eaux de mer	Crustacés	Poisson	Végétaux	
Plomb et ses composés		LNE (SL-MR-2-SPM-09) , NIST - SRM3128	LGC6187, LGC6189, BCR701, BCR280R, NIM (GBW07309 to 311, GBW07319 to 321, GBW07323, GBW07327) ,	NIST -(SRM1646a, SRM1944, SRM2702, SRM2703), BCR320R, LGC6137, NMIJ CRM7302-a, NIM-GBW07315 , NRC-MESS-3, NRC-PACS-2, NRC-HISS-1	GBW08607, GBW08608, GBW08619, LGC6019, NIST -(SRM-1640a , SRM-1643e), NMIJ CRM 7202-b, NRC-SLRS-5	ERM-CA615 , BCR-609, BCR-610		BCR713	LGC6016, BCR-505, NRC-SLEW-3, NRC-NASS-6 , NRC-CASS-5	BCR-060, BCR-279, BCR-414, ERM-CE278, NIST - (SRM-1566b, SRM-2976), KRISS 108-04-001, NRC-LUTS-1, NRC-TORT-2	NRC-DOLT-4, NRC-DORM-3	NMIJ CRM7405-a,
Mercure et ses composés		ERM-AE639, NIST - (SRM3133, SRM3177)	LGC6187, BCR-280R, NIM (GBW07309 to 311, GBW07319 to 321, GBW07323, GBW07327) ,	NMIJ (CRM 7303a, CRM 7302a), NIST (2702, 2703), BCR 277R, BCR 320R, NRC-MESS-3, NRC-PACS-2, NRC-HISS-1, NIM-GBW07315 , ERM-CC580	NIST - SRM1641d, NRC-ORMS-4	ERM-CA615			BCR-579	BCR060, BCR414, ERM (-CE278, -CE464), NIST - (SRM-1974b , SRM-2976, SRM-1566b, SRM-2974a), NRC-LUTS-1, NRC-TORT-2	NIST -(SRM1946, SRM1947), NMIJ CRM (-7402 a, -7403-a), BCR463, KRISS 108-04-002, NRC-DOLT-4, NRC-DORM-3,	
Naphtalène		NIST - (SRM1647, SRM2260a)	LGC6188, NMIJ CRM 7307-a	NIST -(SRM1941b, SRM1944)						NIST- SRM1974b		
Nickel et ses composés		LNE (SL-MR-2-SPM-08) , NIST - SRM3126	BCR701, BCR280R, LGC6187, LGC6189, NIM (GBW07309 to 311, GBW07319 to 321, GBW07323, GBW07327) , NMIJ (CRM7302a, CRM7303a), BCR280R, BCR701,	BCR277R, BCR320R, NIST - (SRM1944, SRM2702), NIM-GBW07315 , NRC-MESS-3, NRC-PACS-2, NRC-HISS-1	NIST -(SRM-1640a , SRM-1643e), GBW 08607, LGC6019, NMIJ (CRM7201a, CRM7202a), NRC-SLRS-5	ERM-CA615	BCR713	LGC6016, BCR505, NRC-SLEW-3, NRC-NASS-6 , NRC-CASS-5	BCR414, NMIJ (CRM 7402a, CRM 7405a), NIST- (SRM1566b,SRM 2976), NRC-TORT-2, NRC-DORM-3	NRC-DOLT-4, NRC-DORM-3		

Polluants organiques

Le tableau 1 recensant les MRC disponibles montre que, pour les substances organiques, quelques manques observés lors de l'inventaire en 2008 ont été comblés : nouveaux MRC substances pour l'atrazine, l'aldrine et les diphényléther bromés.

Pour les MRC substances, les étalons de haute pureté ne sont disponibles que pour la famille des HAP, l'atrazine et le tétrachloroéthylène alors que les solutions étalons sont quant à elles commercialisées pour un plus grand nombre de composés : HAP, aldrine, dieldrine, endrine, endosulfan, simazine, pentachlorophenol, benzène, 1,2-dichloroéthane, hexachlorobenzène et hexachlorocyclohexane. Cependant ces matériaux ne permettent pas de couvrir tous les besoins de la liste des composés de la DCE.

Pour les MRC à matrice, le plus gros manque est observé dans l'eau. En effet, les problèmes de stabilité des composés organiques dans ce type de matrice n'ont toujours pas été résolus. Cependant des études de faisabilité de MRC dans les eaux sont en cours dans le cadre du projet européen de recherche ENV08 (« Traceable measurements for monitoring critical pollutants under the European Water Framework Directive (WFD) 2000/60/EC », 2011-2014) pour combler les manques et plus particulièrement pour les HAP, les diphényléther bromés et les composés du tributylétain.

Quelques MRC dans les sédiments sont disponibles en particulier pour les sédiments marins pour lesquels les HAP sont bien représentés ainsi que les diphényléther bromés et le DDT total. Concernant les sédiments d'eau douce, seul les HAP sont disponibles.

Les MRC biotes animales couvrent majoritairement des polluants persistants tels que les HAP et les pesticides organiques chlorés grâce aux deux nouveaux matériaux de référence du NIST produit après 2008. Cependant il n'existe à ce jour aucun matériau à matrice végétale dans le biote.

Polluants inorganiques

Depuis le dernier inventaire 2008 (voir note 2) des MRC, des efforts ont été réalisés concernant les solutions certifiées.

En effet, le manque a été comblé pour le mercure et ses composés avec de nouveaux MRC du NIST ainsi que le nouveau MRC du LNE pour le plomb, le nickel et leurs composés.

Les MRC à matrice couvrent l'ensemble des besoins en MRC sédiments et eaux. De nombreux MRC ont été produits depuis 2008 dans ces matrices et notamment le nouveau MRC dans les eaux souterraines (ERM) qui a permis de combler un manque pour le mercure, le nickel et leurs composés.

Il existe malgré tout un manque de MRC dans les matrices végétales du biote.

suite du document page suivante

CONCLUSION

La disponibilité actuelle des MRC n'est pas suffisante pour assurer la traçabilité des analyses environnementales. Ceci est plus particulièrement vrai pour les polluants organiques :

- certains composés ne disposent d'aucun MRC : chloroalcanes, chlorenvinphos, chlorpyrifos, isodrine, para para DDT, dichlorométhane, DEHP, isoproturon, nonylphenol, octylphenol, trichloroéthylène, et trichlorobenzène,
- il n'existe aucun MRC dans la matrice eau et les matrices végétales du biote.

Pour les composés inorganiques, la situation est plus confortable toutefois un manque reste à combler pour les matrices végétales du biote.

Afin de satisfaire aux exigences de la directive cadre sur l'eau 2000/60/CE, des efforts sont poursuivis pour améliorer le système de traçabilité des analyses. Notamment avec le projet de recherche européen ENV08 dont l'un des objectifs principaux est d'étudier la faisabilité d'un MRC dans l'eau pour les HAP, les diphényléther bromés et les composés du tributylétain.

Pour les composés inorganiques, deux MRC de l'ERM³ (label européen pour les MRC) vont prochainement être disponibles sur le marché (prévision fin 2012) :

- un pour la matrice biote poisson
- et le deuxième dans les eaux de rejets (valeurs certifiées entre autres pour les 4 métaux, Cd, Hg, Pb, Ni).

Pour pallier à ces manques, lorsque cela est possible et principalement pour les composés organiques, compte tenu du délai nécessaire pour produire un nouveau MRC (lire document cité en note 2), une démarche pragmatique de mise en place d'une traçabilité métrologique à l'aide de solutions certifiées traçables est en cours d'élaboration : théorie et plan d'action en 2011, démonstration en 2012-2013, élargissement les années suivantes.

Fin du document

³ European Reference Material