

PLAN D'ACTION 2013-2015 POUR LE DEPLOIEMENT DU SCHEMA DE TRAÇABILITE METROLOGIQUE APPLIQUE A LA SURVEILLANCE DES MILIEUX AQUATIQUES

**Amélioration des pratiques intégrées des opérateurs
en prélèvement et analyses chimiques**

Auteurs S. LARDY-FONTAN, N. GUIGUES, B. LALERE

Mai 2013

Programme scientifique et technique
Année 2012

Document final



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2012

Auteur (s) :

Sophie LARDY-FONTAN
LNE/DMSI 375
sophie.lardy-fontan@lne.fr

Nathalie GUIGUES
LNE/DMSI 375
nathalie.guigues@lne.fr

Béatrice LALERE
LNE/DMSI 375
Beatrice.lalere@lne.fr

Approbateur

Sophie VASLIN-REIMANN
LNE/DMSI 37
Sophie.vaslin-reimann@lne.fr

Vérification du document :

Jean-Philippe Ghestem
BRGM
Jp.ghestim@brgm.fr

Les correspondants

Onema : Christian JOURDAN, Christian.Jourdan@onema.fr
Emilie BREUGNOT, Emilie.Breugnot@onema.fr

LNE: Sophie VASLIN-REIMANN, Sophie.Vaslin-Reimann@lne.fr

Référence du document : Lardy-Fontan S., Guigues N., Lalere B. - PLAN D'ACTION 2013-2015 POUR LE DEPLOIEMENT DU SCHEMA DE TRAÇABILITE METROLOGIQUE APPLIQUE A LA SURVEILLANCE DES MILIEUX AQUATIQUES. Rapport AQUAREF 2012 - 28 pages.

2012LNE2_plan_action_schema_tracabilite_2013-2015.

Convention ONEMA-LNE n° 41/19-02-12

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

SOMMAIRE

1. CONTEXTE :	8
2. ELÉMENTS CONSIDÉRÉS :	9
3. PROPOSITION DE PLAN D’ACTION PÉRIODE 2013-2015.....	12
4. PERSPECTIVES	13
5. BIBLIOGRAPHIE	14

Liste des annexes :

Annexe 1 : Estimation des incertitudes de mesure dans les programmes de surveillance DCE : situation actuelle et impact des exigences européennes ...	15
Annexe 2 : RESULTATS DE L’ESSAI INTERLABORATOIRES SQUAREF ECHANTILLONNEURS INTEGRATIFS (2010).....	21
Annexe 3 : ESSAIS INTERLABORATOIRES ORGANISES PAR L’INERIS.....	23
Annexe 4 : Essais d’intercomparaisons organisés dans le cadre du PT WFD.....	24
Annexe 5 : Performances d’Essais d’intercomparaisons organisés par le Bipea	26

Liste des tableaux :

Tableau 1 : Plan d’actions pluriannuel 2013-2015 de mise en place du schéma national métrologique pour garantir la qualité et la comparabilité des données de mesure pour les programmes de surveillance	13
Tableau 2 : Données d’incertitudes de laboratoires (k=2) issues d’essais interlaboratoires de l’association AGLAE	15
Tableau 3 : Fréquence de non-respect des exigences de performances (limite de quantification et niveaux d’incertitudes) fournies par 6 laboratoires répondant aux appels d’offre des agences de l’eau pour une liste de substances prioritaires.....	17
Tableau 4 : Données d’incertitudes «profession» AGLAE pour une liste de substances prioritaires.....	18
Tableau 5 : Données d’incertitude « profession » BIPEA pour une liste de substances prioritaires.....	19
Tableau 6 Performances Détermination des Pesticides dans la solution de référence (résultats du site de Beillant).....	21
Tableau 7: Performances Détermination des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques HAPs dans la solution de référence (résultats du site de Ternay)	21
Tableau 8: Performances Détermination des métaux dans la solution de référence (résultats du site de Ternay).....	22
Tableau 9 : Données de performances Essais interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau, Campagne 2010 : «Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques »Rapport d’essais final Partie 1	23
Tableau 10 : PT-WFD Proficiency Polybrominated diphenylether relevant for the WFD, PT-WFD programme 2011.	24

Tableau 11 : PT WFD on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) relevant for the WFD, PT-WFD programme 2011.	24
Tableau 12 : PT-WFD on Priority pesticides relevant for the WFD, PT-WFD programme 2011	24
Tableau 13 : PT-WFD on Alkylphenols and Bisphenol-A relevant for the WFD, PT-WFD programme 2011	25
Tableau 14: PT-WFD on pharmaceuticals relevant for the WFD, PT-WFD programme 2011	25
Tableau 15 : Alkylphénols en solutions	26
Tableau 16 : Alkylphénols en matrices environnementales.....	26
Tableau 17: PBDE en solutions	26
Tableau 18 : PBDE en matrices environnementales.....	26
Tableau 19 : TBT et dérivés en solutions	27
Tableau 20: TBT et dérivés en matrices environnementales	27
Tableau 21 : Chloroanilines en solutions	27
Tableau 22: Chloroanilines en matrices environnementales	27
Tableau 23 : Chloroalcanes en solutions.....	28
Tableau 24: Chloroalcanes en matrices environnementales.....	28

Liste des figures :

Figure 1 : Etapes nécessaires pour assurer la qualité des données analytiques	8
-------------------------------------------------------------------------------------	---

**PLAN D'ACTION 2013-2015 POUR LE DEPLOIEMENT DU SCHEMA DE TRAÇABILITE METROLOGIQUE APPLIQUE A LA SURVEILLANCE DES MILIEUX AQUATIQUES
S. LARDY-FONTAN, N. GUIGUES, B. LALERE**

RESUME

La directive cadre sur l'eau DCE adoptée en 2000 fixe à la fois des objectifs d'atteinte du bon état des eaux et un processus de mise en œuvre, rythmé par la production et l'usage de connaissances : à partir d'un état des lieux établi par les bassins, les résultats des programmes de surveillance et les analyses économiques permettent de définir puis d'évaluer les programmes de mesures nécessaires à l'atteinte des objectifs (d'après présentation SNDE). En outre, pour que des données de mesures puissent être utilisées dans le cadre des programmes de surveillance de la DCE, il est également déterminant qu'elles répondent aux exigences fixées par la directive QA/QC et reprises par l'arrêté agrément du 27 octobre 2011.

Disposer de données de qualité permet de les exploiter, de les comparer dans l'espace et le temps, et ainsi de faciliter et consolider la prise de décision quant aux mesures qui sont à mettre en œuvre pour atteindre le bon état écologique et chimique.

En 2011, dans le cadre de ses missions AQUAREF, le LNE a conduit un travail qui aboutit à la proposition d'un schéma national de la comparabilité des données de mesure (Fiscaro et al.).

Face aux manques de moyens (étalons primaires, matériaux de référence certifiés, essais inter-laboratoires avec valeur de référence) pour atteindre et démontrer la qualité des données de surveillance. Le LNE, au travers de son rôle d'Institut National de Métrologie, a ainsi proposé une stratégie pour améliorer progressivement cette situation.

Le LNE propose, dans ce document, une feuille de route de déploiement opérationnelle de cette action sur la période 2013-2015.

La stratégie retenue pour construire ce plan d'action s'est basée sur :

- L'analyse des performances de résultats inter-laboratoires nationaux et européens afin de faire émerger les paramètres les plus critiques, c'est à dire présentant une incertitude profession ou des Coefficients de Variation de Reproductibilité importants ;
- La prise en compte des évolutions réglementaires au titre de la révision de la directive cadre européenne proposée et amendée par la commission à la date du 29 novembre 2012, c'est à dire : intégration de la liste de nouvelles substances prioritaires et prioritaires dangereuses, changement de la norme de qualité environnementale NQE pour certaines substances, changement de support de surveillance, eg biote pour certaines substances;
- La prise en compte des contraintes techniques- notamment disponibilité de méthodes de référence satisfaisants aux exigences de performances DCE notamment LQ - et de ressources (disponibilité par exemple de MRC, coût des méthodes primaires ...).

Mots clés (thématique et géographique) :

Traçabilité métrologique ; qualité des données ; solutions de référence ; essais interlaboratoires

**DEPLOYMENT OF THE DIAGRAM OF METROLOGICAL TRACEABILITY FOR THE MONITORING OF AQUATIC SYSTEMS: ACTION PLAN FOR 2013-2016
(S. LARDY-FONTAN, N. GUIGUES, B. LALERE)**

ABSTRACTS

The Water Framework Directive WFD adopted in 2000 sets both the objectives to achieve good water status as well as a process implementation, punctuated by the production and use of knowledge: from the status determined within river basin, the results of monitoring programs and the economic analyzes that help to define and evaluate programs of measures needed to achieve the objectives (from SNDE presentation). In addition, for measurement data to be used in WFD monitoring programs, it is crucial to meet the QA / QC requirements.

Displaying of data of quality allow their exploitation, comparison in space and time, and thus facilitate and strengthen the implementation of measures necessary to achieve good ecological and chemical status.

In 2011, within AQUAREF, the LNE has conducted a work that led to the proposal of a national scheme to sustain the comparability of measurement data (Fisicaro et al.).

Faced with the lack of resources (primary standards, certified reference materials, inter-laboratory comparisons with reference value) to achieve and demonstrate the quality of monitoring data; the LNE, through its title of National Metrology Institute, has proposed a strategy to gradually improve the situation.

The LNE propose, in this paper, an operational roadmap for the deployment of this action for the period 2013-2015.

The strategy to build this plan is based on:

- Analysis of Performances of national and European inter-laboratory comparisons for the most critical parameters, eg: uncertainty of the profession or Coefficients of Variation of Reproducibility ;
- Consideration of regulatory requirements under the revision of the WFD (amended by the Committee on November 29, 2012) ie: integration of the list of new priority and priority hazardous substances, evolution of the EQS for certain substances, evolution of monitoring support eg biota for certain substances;
- Taking into account the technical constraints, including availability of reference methods satisfactory performance requirements including LQ constraints - and constraints of resources (eg availability and cost of MRC, cost of primary methods ...).

Key words (thematic and geographical area) :

Metrological tracability, quality of data; reference solution, interlaboratory comparison

1. CONTEXTE :

La directive loi cadre sur l'eau DCE adoptée en 2000 fixe à la fois des objectifs d'atteinte du bon état des eaux et un processus de mise en œuvre, rythmé par la production et l'usage de connaissances : à partir de l'état des lieux des bassins, les résultats des programmes de surveillance et les analyses économiques permettent de définir puis d'évaluer les programmes de mesures nécessaires à l'atteinte des objectifs (d'après présentation SNDE). C'est dire combien est primordiale la qualité des données qui sont utilisées car l'exploitation de ces dernières conduit à engager des actions très onéreuses pour remédier à des dégradations chimiques et/ou biologiques (humaines et industrielles). D'autant plus que ces dernières portent également atteintes à l'écologie des différentes masses d'eaux et à la biodiversité des milieux qui les bordent. Il est donc impératif de maîtriser les processus d'acquisition des connaissances des différents programmes de surveillance (RCS, RCO, ... suivant l'arrêté du 25/01/2010) ainsi que des campagnes exploratoires (eaux souterraines en 2011, eaux de surface en 2012) afin de valider les résultats des très nombreuses mesures obtenues, compte tenu de l'investissement financier que cela représente.

En outre, pour que des données de mesures puissent être utilisées dans le cadre des programmes de surveillance de la DCE, il est également déterminant qu'elles répondent aux exigences fixées par la directive QA/QC et reprises par l'arrêté agrément du 27 octobre 2011.

Disposer de données de qualité permet de les exploiter, de les comparer dans l'espace et le temps (par exemple pour examen des tendances ou de l'évolution du classement des 10 400 masses d'eaux) et surtout de faciliter et consolider la prise de décision quant aux mesures qui sont à mettre en œuvre pour atteindre le bon état écologique et chimique.

En 2011, le LNE a conduit un travail qui aboutit à la proposition d'un schéma national de la comparabilité des données de mesure dont la Figure 1 rappelle les pré requis.

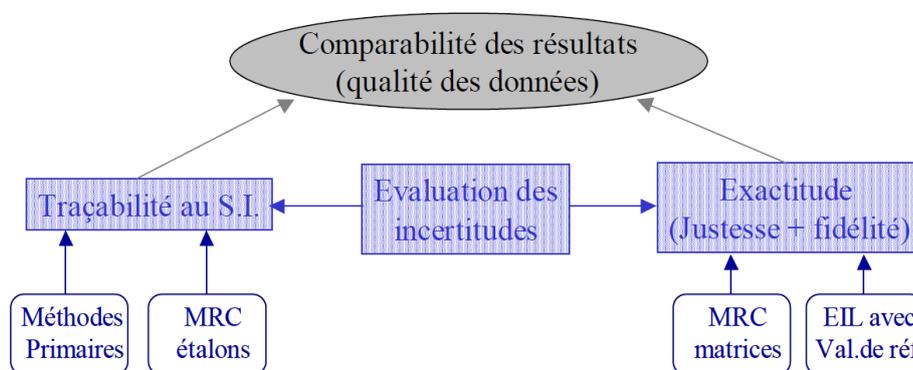


Figure 1 : Etapes nécessaires pour assurer la qualité des données analytiques

Les trois étapes fondamentales et nécessaires pour assurer la qualité des données et donc leur comparabilité sont :

- l'établissement de leur traçabilité métrologique, (via les méthodes primaires et les MRC étalons)
- l'exactitude, c'est à dire la fidélité et la justesse des mesures (via les MRC à matrices et la participation à des essais inter laboratoires (EIL) avec valeur de référence)
- l'association d'une incertitude à la mesure.

Face aux manques de moyens (étalons primaires, matériaux de référence certifiés, essais inter-laboratoires avec valeur de référence) pour atteindre et démontrer la qualité des données de surveillance: le LNE, au travers de son rôle d'Institut National de Métrologie, a ainsi proposé une stratégie pour améliorer progressivement cette situation.

Cette stratégie privilégie deux voies prioritaires :

- la mise à disposition de solutions étalons certifiées aux opérateurs « analystes » et éventuellement de matériaux de référence certifiés ;
 - la fourniture de valeurs de référence dans les essais inter-laboratoires. Ce second aspect de la stratégie, se fonde sur la démonstration de la maîtrise analytique pour des couples substances-méthodes avec une extrapolation de la compétence pour l'analyse à des paramètres présentant des caractéristiques proches (polarité, masse molaire, solubilité, réactivité) avec le même schéma de méthode d'analyse (extraction, purification, analyse instrumentale) (paragraphe 5.5.2, livrable Aquaref ; Fiscaro et al., 2011).
- En 2011, les éléments de réflexion du schéma de traçabilité ont été discutés, présentés et posés ; pour 2012, le LNE s'était engagé à proposer une feuille de route de déploiement opérationnelle de cette action sur la période 2013-2015. C'est l'objet du présent document.

2. ELEMENTS CONSIDERES :

Afin d'établir une proposition de plans d'actions opérationnels de déploiement de la stratégie nationale proposée par AQUAREF pour garantir la comparabilité des données de mesure, les documents suivants ont été considérés comme source d'informations principale. Les éléments importants et faits marquants utiles à la construction de ce document sont mentionnés.

➤ Travaux AQUAREF :

1. *GHESTEM JP (2011) - Estimation des incertitudes de mesure dans les programmes de surveillance DCE : situation actuelle et impact des exigences européennes. Rapport BRGM/RP-60611-FR, 45 pages- Décembre 2011 - Rapport AQUAREF 2011 (Tableau 2, Tableau 3, Tableau 4, Tableau 5, Annexe 1)*

En 2011, le BRGM a conduit un travail d'évaluation des incertitudes analytiques déclarées ou estimées des données de mesure des paramètres/ substances réglementés ou d'intérêt pour la mise en œuvre de la DCE et la préservation des milieux. Les principaux éléments, présentés et analysés dans l'annexe 1 sont énoncés ci-dessous :

- impossibilité de conduire une évaluation pour un nombre important de substances/ paramètres d'intérêt suite à l'absence de données de performances
- Manques de performances des laboratoires pour des classes paramètres réglementés : mercure, chlrodécone, nonylphénols et octylphénols, pesticides chlorés, polluants organiques persistants (plus de 50% de problèmes dans les appels d'offre) en raison soit d'une incapacité des méthodes à satisfaire aux limites de quantification, soit en raison des niveaux d'incertitudes telles que fixées par l'agrément.
- ces premières observations sont confirmées par les études des performances des deux principaux organisateurs d'essais d'aptitude en France (Aglae et Bipea) qui mettent en avant un manque de maîtrise de la profession pour les paramètres/substances suivants : HAP, PBDE, alkylphénols, pesticides chlorés, chrome, nickel et arsenic notamment avec des incertitudes professions supérieures à 60% et pouvant atteindre 100%.
- certaines incohérences entre performances déclarées et les observations répétées au travers des essais d'aptitude qui semblent mettre en évidence des problèmes d'estimation des niveaux d'incertitudes (sous estimation de la contribution de certaines sources) pour certains paramètres.

2. *Exercices d'intercomparaison in situ des échantillonneurs intégratifs*

C. Miège, N. Mazzella, S. Schiavone, M. Coquery, C. Berho, J-P. Ghestem, A. Togola, C. Gonzalez, J-L. Gonzalez, D. Munaron, C. Tixier, B. Lepot, B. Lalere, S. Lardy-Fontan (2012). Exercices d'intercomparaison in situ des échantillonneurs intégratifs - Application pour l'échantillonnage de métaux, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de pesticides. Cemagref, 35 p. (+ 1 Annexe séparée). (Tableau 6, Tableau 7, Tableau 8, Annexe 2)

Dans le cadre de cet essai, des solutions de référence pour l'analyse instrumentale des molécules ciblées dans l'essai ont été envoyées à l'ensemble des participants qui sont pour la plupart des laboratoires académiques ou de recherche privés non accrédités selon la norme NF ISO 17025 et non agréés par le ministère de l'environnement.

* Concernant les métaux : L'ensemble des laboratoires participants à cet essai qui pour la plupart sont des laboratoires de recherche académique, ne semble pas rencontrer de problèmes majeurs dans leur détermination après élimination des valeurs aberrantes (notamment pour la détermination du zinc).

* Concernant les HAPs : il est à préciser que bien qu'il existe des matériaux de référence certifiés en solution, commercialement disponibles et à un coût abordable, des problèmes de détermination-tant en terme de justesse que de fidélité- importants demeurent notamment pour les molécules tel que le benzo(a)pyrène, l'indéno(1,2,3-c,d)pyrène, l'acénaphthène, le benzo(g,h,i)pérylène.

*Concernant les pesticides : sur les 9 molécules retenues, 4 d'entre elles - l'acétochlore, l'atrazine, la dééthylatrazine et la simazine- semblent présenter des difficultés analytiques- tant en terme de justesse que de fidélité- pour les laboratoires ayant participé.

3. L. Amalric avec la collaboration de P. Bados, S. Lardy-Fontan, M.-P. Strub et R. Charpentier- Mise en œuvre de l'essai inter-laboratoires «résidus de médicaments dans les eaux» rapport final 2112 - Rapport AQUAREF 2012 - 21 pages

En 2011, AQUAREF en partenariat avec AGLAE a organisé un exercice d'inter-comparaison pour la détermination de résidus médicamenteux en solution et en matrices à 3 niveaux de concentrations. Outre le manque de maîtrise - problèmes de justesse et de fidélité - dans la détermination des solutions instrumentales ; les résultats de cet essai démontrent l'incapacité des laboratoires à déterminer les hormones (17-beta-estradiol, 17-alpha-ethynilestradiol) au niveau du ng/L dans les matrices environnementales, ainsi que des difficultés analytiques dans la détermination de certains résidus médicamenteux -ibuprofène, diclofénac - en matrices. Par comparaison à l'essai organisé par le PT-WFD en 2011, les résultats de performances apparaissent comme moins bons, mais les plus faibles niveaux de concentrations des matériaux peuvent en partie expliquer ces observations.

4. Essai BIPEA sur certaines substances du RSDE-communication personnelle de Félix Massat au SGT8-AQUAREF. (Tableaux 15 à 24, Annexe 5).

Au travers d'une communication dans le cadre du groupe de travail SGT8 sur les problèmes analytiques des analyses des rejets, un historique des performances des laboratoires participant aux campagnes d'essais d'aptitude organisés par le BIPEA sur la période 2010-2012 a été présenté. Au travers de l'étude des coefficients de variation de reproductibilité (CVR), il met en exergue les éléments suivants :

- des problèmes chroniques (CVR > 30 %) dans la détermination des paramètres suivants sont observés :

- Nonylphénols et Octylphénols ;
- PBDE 28, PBDE 47, PBDE99, PBDE100, PBDE153, PBDE154, PBDE209 ;
- Dibutylétain, monobutylétain, tributylétain et triphénylétain ;
- Chloroanilines et chlorophénols ;
- Chloroalcanes ;

- ces problèmes de détermination sont observés aussi bien dans les matrices simples en solvant que dans les échantillons en matrice (eaux de surface, eaux de rejets) indépendamment des concentrations analysées;

- ces problèmes de détermination s'observent à des concentrations qui pour bon nombre d'entre elles sont très largement supérieures aux seuils réglementaires;

- à de rares exceptions, aucune amélioration dans la maîtrise démontrée par les laboratoires n'est observée au cours du temps.

➤ Essais inter laboratoires PT-WFD :

Il est important de préciser que le traitement statistique de chacun des essais réalisés sous l'égide PT-WFD peut être variable selon l'organisateur de l'essai d'aptitude.

- *PT report on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) relevant for the WFD in the frame of the joint PT-WFD programme 2011, February 2012, 13 pages. (Tableau 11, Annexe 4)*

Les 8 HAP réglementés dans le cadre de la DCE ont fait l'objet d'un essai en matrice à 3 niveaux de concentration (20ng/L à 0.3µg/l selon la molécule). Le naphthalène, le fluoranthène, le benzo(k)fluoranthène et l'anthracène ne démontrent pas de difficultés particulières. Par contre, le Benzo(a)pyrène, le benzo(b)fluoranthène, le benzo(g,h,i)pérylène et l'indéno(1,2,3-c,d)pyrène semblent poser de véritables problèmes analytiques pour les laboratoires participants et cela indépendamment du niveau de concentration qui pour la majorité des molécules était supérieur aux NQE. Ces données sont cohérentes avec celles observées à l'échelle de la France.

- *PT-WFD Proficiency Test 6/10 Polybrominated diphenylether in surface water BDE 28, BDE 47, BDE 99, BDE 100, BDE 153, BDE 154, January 2011, 106 pages. (Tableau 10, Annexe 4)*

Les 6 PBDE réglementés par la DCE ont fait l'objet d'un essai européen en matrices à 3 niveaux de concentrations (1 à 10ng/l) selon la molécule. Quelles que soient la molécule et le niveau de concentrations qui demeurent très largement supérieurs aux seuils réglementaires, des problèmes de détermination (justesse et/ou fidélité intermédiaire) sont observés. Ces données sont cohérentes à celles observées à l'échelle de la France.

- *PT-WFD Proficiency Test 5/11 Priority pesticides in surface water aconifen,alachlor, atrazine, bifenox, chlorfenvinphos, chlorpyrifos, cybutryne, diuron, isoproturon, quinoxifen, simazine, terbutryn, trifluralin- december 2011, 227 pages (Tableau 12, Annexe 4)*

13 résidus phyto-pharmaceutiques ont fait l'objet d'un essai européen en matrices à 3 niveaux de concentration (60ng/l à 0,7µg/l, selon la molécule). Les concentrations ciblées sont compatibles avec les NQE des molécules déjà réglementées ou les NQE proposées pour les molécules qui vont faire leurs entrées dans la liste révisée des substances prioritaires. A l'exception du chlorpyrifos-éthyl et du quinoxifène, l'ensemble des laboratoires démontre une bonne maîtrise de la détermination analytique sur l'ensemble de la gamme de concentration évaluée.

- *PT report on: Alkylphenols and Bisphenol-A relevant for the WFD in the frame of the joint PT-WFD programme 2011, August 2011, 63 pages. (Tableau 13, Annexe 4)*

Le bisphénol A, le 4-tert-octylphénol et le 4-nonylphénol ont fait l'objet d'un essai en matrice à 3 niveaux de concentration (50ng/l à 0,7µg/l) selon la molécule. Le 4-nonylphénol est le composé qui apparaît comme étant le mieux maîtrisé par les laboratoires participants quel que soit le niveau de concentration ; en complète opposition avec les observations à l'échelle nationale. En effet, le nonylphénol apparaît comme une des substances prioritaires les plus problématiques. Le manque de clarté quant à la définition des objectifs réglementaires et l'adéquation avec les mesurandes des laboratoires est l'élément contributif principal. AQUAREF doit conduire un travail sur cette problématique à la demande des agences de l'eau, de la direction de l'eau et de la biodiversité (par l'intermédiaire du GT substances) à l'occasion de la révision des arrêtés surveillance et agréments à la suite des évolutions de la DCE.

- *TESTING SCHEME REPORT PT-WFD- Pharmaceuticals in Surface Water -Bisoprolol, Carbamazepine, Clenbuterol, Diazepam, Diclofenac, Gemfibrozil, Ibuprofen, Iopamidol, Iopromide, Naproxen, Sulfamethoxazole, November 2011. March 2012,69 pages. (Tableau 14, Annexe 4)*

11 molécules pharmaceutiques ont fait l'objet d'un essai à 4 niveaux de concentrations (0,1µg/l à 0,7µg/l) selon la molécule. Bien que la population participant à cet essai semble présenter une maîtrise satisfaisante considérant le caractère émergent des molécules considérées, il s'avère que la détermination de molécules tel que bisoprolol, gemfibrozil, iopamidol, iopromide et naproxène est moins maîtrisée et ce indépendamment des niveaux de concentrations. On remarquera cependant que les niveaux de concentrations sont élevés par rapport aux concentrations environnementales généralement rencontrées.

➤ Autres sources d'informations:

- *Essais interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau Campagne 2010 : «Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques» Rapport d'essais final Partie 1, Bénédicte Lepot. INERIS - DRC-11-112048-02439A, 50 Pages. (*
- *Tableau 9, Annexe 3).*

Au travers de cet essai d'intercomparaison visant à la détermination des HAP réglementés par la DCE en matrices et à deux niveaux de concentrations, le manque de maîtrise par les laboratoires participants est démontré et ce quels que soient le paramètre et le niveau de concentration considéré. Là encore, il est à noter que les niveaux de concentrations de l'essai sont supérieurs à certains seuils réglementaires et aux valeurs mesurées dans les milieux naturels.

- *NORMAN Inter-Laboratory Study (ILS) on passive sampling of emerging pollutants*

Seuls les résultats préliminaires de cet exercice sont disponibles à ce jour. Cependant, des problèmes de maîtrise analytique en solution et en matrice ont été observés notamment pour les classes de molécules suivantes, dont certains polluants émergents(même s'il est à considérer que pour certaines classes de molécules, le faible nombre de participants biaise les observations) : PBDE, composés perfluorés, certains résidus médicamenteux et produits phyto-pharmaceutiques. Il est à préciser également que les laboratoires ayant participé à cet exercice sont des laboratoires européens experts dans le développement et la mise en œuvre des nouveaux outils de surveillance de l'environnement (échantillonneurs intégratifs) et qu'ils n'exercent pas leurs activités sous couvert de l'accréditation ou l'agrément.

3. PROPOSITION DE PLAN D'ACTION PERIODE 2013-2015

La stratégie retenue pour construire ce plan d'action consiste en les points suivants :

- analyse des performances de résultats inter-laboratoires nationaux et européens afin de faire émerger les paramètres les plus critiques, c'est à dire présentant une incertitude professionnelle ou un Coefficient de Variation de Reproductibilité importante ;
- prise en compte des évolutions réglementaires au titre de la révision de la directive loi cadre européenne proposée et amendée par la commission à la date du 29 novembre 2012, c'est à dire : intégration de la liste des substances prioritaires et prioritaires dangereuses, changement de la norme de qualité environnementale NQE, changement de support de surveillance, eg biote ;
- prise en compte des contraintes techniques- notamment disponibilité de méthodes de référence satisfaisantes aux exigences de performances DCE notamment LQ - et de ressources.

Sur la base de ces éléments, le plan d'actions ci-dessous est proposé (tableau 1). Le tableau s'articule autour des 3 axes forts qui ont été soulignés et exposés d'une part au travers du

rapport réalisé en 2011 et d'autre part qui ont été rappelés au paragraphe 1 du présent document et illustrés par la figure 1. A savoir que la comparabilité des données repose sur :

- la démonstration de la traçabilité au travers des étalonnages et
- la démonstration des performances des méthodes au travers de l'analyse de MRC à matrice ou / et la participation à des comparaisons interlaboratoires avec valeur de référence.

Tableau 1 : Plan d'actions pluriannuel 2013-2015 de mise en place du schéma national métrologique pour garantir la qualité et la comparabilité des données de mesure pour les programmes de surveillance

		Traçabilité / Etalonnage (Solutions étalons)	Exactitude méthodes mesures (MRC matrices)	Valeur de référence dans des CIL
2013	1	Phénylurées / Triazines		
	2			
	3			
2014	1	HAP/PCB/ PBDE	HAP/ PCB/PBDE dans le biote	HAP/ PCB/PBDE
	2	Métaux : Plomb / Nickel / Zinc/ Chrome		EIL métaux : Plomb / nickel / Zinc/Chrome
	3			Pesticides : Triazines / Phénylurées / Dicofol
2015	1	Diclofénac / composés estrogéniques / autres résidus médicamenteux		Diclofénac / composés estrogéniques / autres résidus médicamenteux
	2	Alkylphénols		Alkylphénols
	3	Nitrites*, phosphore, etc.	Nitrites, phosphore, etc.	Nitrites, phosphore, etc.
2016	1	Selon les avancées des projets JRP ¹ call environnement 2013 et de la planification AQUAREF		

* : nitrites : il n'existe pas de MRC, phosphores : les solutions sont à des niveaux trop élevés par rapport au seuil DCE

4. PERSPECTIVES

En outre, cette feuille de route pourra être modifiée ou adaptée pour répondre à des besoins priorités et exprimés par la direction de l'eau et de la biodiversité par l'intermédiaire du GT substances, les organisateurs d'essai interlaboratoires, les groupes de normalisation T90 et T91, les agences de l'eau, les futurs exercices annuels dans le cadre de la "watching list", etc...

¹ Les JRP sont des appels à projets européens à l'intention des laboratoires nationaux de métrologie dont l'objectif est de promouvoir des réponses scientifiques et techniques à des grands challenges notamment environnementaux.

En 2013, la mise en œuvre technique du plan d'actions proposé se fera en collaboration avec les associations AGLAE et BIPEA dans le cadre de leurs programmes d'essais en juin 2013.

Cet exercice prendra deux formes :

- Distribution aux laboratoires de solutions de références pour vérifier l'étalonnage de leur instrument de mesure. Ceci sera réalisé pour deux classes de produits phytopharmaceutiques d'intérêt, les triazines et les phénylurées qui seront distribuées à l'ensemble des laboratoires participants à cet essai : Cette distribution se fera en parallèle des matériaux d'essai distribués dans le cadre de ces exercices.
- Recueil de métadonnées pertinentes (données sur les méthodes d'étalonnage par exemple) auprès des laboratoires participants par le biais d'un questionnaire

L'analyse des données permettra d'évaluer et d'indiquer des pistes d'amélioration de la qualité des mesures des triazines et phénylurées et ce dans le cadre des programmes de surveillance.

5. BIBLIOGRAPHIE

- P. Fiscaro, B. Lalere, J. Cabillic, S. Lardy-Fontan, F. Gantois, R. Champion, N. Guigues, G. Labarraque - Comparabilité et qualité des données : proposition d'une stratégie pour assurer la traçabilité métrologique des mesures et répondre aux exigences de la DCE par matériaux de référence certifiés (MRC) et essais inter laboratoires (EIL) - Rapport AQUAREF 2011 - 55 pages.
- GHESTEM JP (2011) - Estimation des incertitudes de mesure dans les programmes de surveillance DCE : situation actuelle et impact des exigences européennes. Rapport BRGM/RP-60611-FR, 45 pages- Décembre 2011 - Rapport AQUAREF 2011
- C. Miège, N. Mazzella, S. Schiavone, M. Coquery, C. Berho, J-P. Ghestem, A. Togola, C. Gonzalez, J-L. Gonzalez, D. Munaron, C. Tixier, B. Lepot, B. Lalere, S. Lardy-Fontan (2012). Exercices d'intercomparaison in situ des échantillonneurs intégratifs - Application pour l'échantillonnage de métaux, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques et de pesticides. Cemagref, 35 p. (+ 1 Annexe séparée).
- L. Amalric avec la collaboration de P. Bados, S. Lardy-Fontan, M.-P. Strub et R. Charpentier- Mise en œuvre de l'essai inter-laboratoires «résidus de médicaments dans les eaux» rapport final 2012 - Rapport AQUAREF 2012 - 21 pages.
- Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy Proposal for a directive (COM(2011)0876 - C7-0026/2012 - 2011/0429(COD))
http://www.europarl.europa.eu/meetdocs/2009_2014/documents/envi/am/920/920210/920210en.pdf
- Proficiency Testing for the Water Framework Directive The Self-committed Network of PT Providers to Support the Implementation of the Water Framework Directive PT WFD: <http://www.pt-wfd.eu/>
- B. Lepot : Essais interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau Campagne 2010 : «Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques» Rapport d'essais final Partie 1. INERIS - DRC-11-112048-02439A, 50 Pages.

Annexe 1 : Estimation des incertitudes de mesure dans les programmes de surveillance DCE : situation actuelle et impact des exigences européennes (Ghestem et al., 2011)

Tableau 2 : Données d'incertitudes de laboratoires (k=2) issues d'essais interlaboratoires de l'association AGLAE

Paramètres		Observations						Seuil réglementaire		
SANDRE	Substance	Niveau de l'essai (µg/l)	Médiane (%)	Au moins 80% (%)	Min (%)	Max (%)	Incertain profession (%)	NQE DCE 2008 (µg/l)	NQE eau de surface cont. (µg/l) révision directive	BIOTE
1204	Indéno(1,2,3-cd)pyrène	0,04	22	30	6	50	64	0,002	plus NQE	oui
1118	Benzo(g,h,i)pérylène	0,04	20	31	5	50	58	0,002	plus NQE	oui
1389	Chrome	11	12	20	2,2	50	58	3,4		
1101	Alachlore	0,28	20	40	5	52	56	0,3		
1103	Aldrine	0,04	30	45	5	54	56	0,01		
1458	Anthracène	0,03	20	32			50	0,1		
1116	Benzo(b)fluoranthène	0,04	20	30	5	53	50	0,03	plus NQE	oui
1173	Dieldrine	0,04	30	36	5	100	50	0,01		
1191	Fluoranthène	0,04	20	30	5	44	48	0,1	0.0063	oui
1386	Nickel	10	13	20	3	50	32	20	4	
1369	Arsenic	10	15	22	2,6	50	30	4,2		
1392	Cuivre	34	10	15	1	50	20	1,4		
1115	Benzo(a)pyrène	0,04	20	30	6	49		0,05	1,7*10-4	oui
1117	Benzo(k)fluoranthène	0,04	20	30	5	48		0,03	plus NQE	oui
1743	Endosulfan	0,1	30	40	10	70		0,005		
1517	Naphtalène	0,04	28	38	5	60		2,4-1,2	2	
1289	Trifluraline	0,18	25	35	7	60		0,03		
1141	2,4-D							1,5		
1212	2,4-MCPA							0,1		
5474	4-n-nonylphénol							0,3		
1959	4-tert-Octylphenol							0,1		
1107	Atrazine							0,6		
2915	BDE100							0,0005	4,9*10-8	oui
2912	BDE153							0,0005	4,9*10-8	oui
2911	BDE154							0,0005	4,9*10-8	oui
2920	BDE28							0,0005	4,9*10-8	oui
2919	BDE47							0,0005	4,9*10-8	oui
2916	BDE99							0,0005	4,9*10-8	oui
1114	Benzène							10		
1955	C10-C13-chloroalcanes							0,4		
1388	Cadmium							0,08 à 0,25		
1866	Chlordécone							0,1		
1464	Chlorfenvinphos							0,1		
1135	Chloroforme							2,5		
1083	Chlorpyriphos-éthyl							0,03		
1136	Chlortoluron							5		

1144	DDD 44'								0,025	
1146	DDE 44'								0,025	
1147	DDT 24'								0,025	
1148	DDT 44'								0,025	
1148	DDT 44'								0,01	
6616	Di(2-ethylhexyl)phtalate								1,3	
1161	Dichloroéthane-1,2								10	
1168	Dichlorométhane								20	
1177	Diuron								0,2	
1181	Endrine								0,01-0,005	
1199	Hexachlorobenzène								0,01	
1652	Hexachlorobutadiène								0,1	
1207	Isodrine								0,01-0,005	
1208	Isoproturon								0,3	
1209	Linuron								1	
1387	Mercure								0,05	
1667	Oxadiazon								0,75	
1888	Pentachlorobenzène								0,007-0,0007	
1235	Pentachlorophénol								0,4	
1382	Plomb								7,2	1,2
1263	Simazine								1	
5537	Somme des Hexachlorocyclohexanes								0,02-0,002	
1774	Somme des Trichlorobenzènes								0,4	
1272	Tétrachloréthène								10	
1276	Tétrachlorure de carbone								12	
2879	Tin(1+), tributyl-								0,0002	
1286	Trichloroéthylène								10	

niveau de l'essai , médiane, quartile 80%, minimum et maximum des incertitudes déclarées les laboratoires ayant participé à l'essai (cf texte)- en grisé, les substances pour lesquelles les niveaux sont inférieurs ou très proches de la NQE ; incertitude profession : incertitude issue de l'exploitation sur environ 10 ans des coefficients de reproductibilité interlaboratoires (élargi facteur 2)

Fréquence de non respect des performances (LQ, incertitudes)	
Incertitude profession <30%	
30%< Incertitude profession <50%	
Incertitude profession > 50%	

Tableau 3 : Fréquence de non-respect des exigences de performances (limite de quantification et niveaux d'incertitudes) fournies par 6 laboratoires répondant aux appels d'offre des agences de l'eau pour une liste de substances prioritaires

SANDRE	Nom substance	% pb	SANDRE	Nom substance	% pb
1083	Chlorpyriphos-éthyl	0%	1103	Aldrine	33%
1101	Alachlore	0%	1146	DDE 44'	33%
1107	Atrazine	0%	1173	Dieldrine	33%
1114	Benzène	0%	1199	Hexachlorobenzène	33%
1115	Benzo(a)pyrène	0%	1369	Arsenic	33%
1116	Benzo(b)fluoranthène	0%	1383	Zinc	33%
1117	Benzo(k)fluoranthène	0%	1389	Chrome	33%
1136	Chlortoluron	0%	1959	4-tert-Octylphénol	33%
1141	2,4-D	0%	2912	BDE153	33%
1147	DDT 24'	0%	2911	BDE154	40%
1148	DDT 44'	0%	2920	BDE28	40%
1148	DDT 44'	0%	1289	Trifluraline	50%
1161	Dichloroéthane-1,2	0%	1392	Cuivre	50%
1168	Dichlorométhane	0%	1652	Hexachlorobutadiène	50%
1177	Diuron	0%	2915	BDE100	50%
1191	Fluoranthène	0%	2916	BDE99	50%
1208	Isoproturon	0%	2919	BDE47	50%
1209	Linuron	0%	1774	Somme des Trichlorobenzènes	60%
1212	2,4-MCPA	0%	1207	Isodrine	67%
1235	Pentachlorophénol	0%	1388	Cadmium	67%
1263	Simazine	0%	1743	Endosulfan	67%
1272	Tétrachloréthène	0%	1888	Pentachlorobenzène	67%
1276	Tétrachlorure de carbone	0%	1955	C10-C13-CHLOROALCANES	67%
1286	Trichloroéthylène	0%	2879	Tin(1+), tributyl-	67%
1458	Anthracène	0%	1118	Benzo(g,h,i)pérylène	83%
1464	Chlorfenvinphos	0%	1204	Indéno(1,2,3-cd)pyrène	83%
1517	Naphtalène	0%	1387	Mercure	83%
1667	Oxadiazon	0%	1866	Chlordécone	100%
1135	Chloroforme	17%	5474	4-n-nonylphénol	nr
1144	DDD 44'	17%	5537	Somme des Hexachlorocyclohexanes	
1181	Endrine	17%	6616	Di(2-ethylhexyl)phtalate	
1382	Plomb	17%			
1386	Nickel	17%			

Fréquence de non respect des performances (LQ, incertitudes)	
Fréquence non respect Performances <15%	
15%< Fréquence non respect Performances <30%	
30%< Fréquence non respect Performances <50%	
50%< Fréquence non respect Performances <75%	
Fréquence non respect Performances > 75%	

Tableau 4 : Données d'incertitudes «profession» AGLAE pour une liste de substances prioritaires

Paramètres		AGLAE		Seuils réglementaires			
SANDRE	Substance	Niveau de l'essai (µg/l)	Incertitude profession (2* CVR%)	NQE eau de surface cont. (µg/l) 2008	NQ eau sout. (µg/l) 2008	NQE eau de surface cont. (µg/l) révision directive 2012	BIOTE révision directive 2012
1392	Cuivre	45	15	1,4			
1389	Chrome	5,5	24	3,4			
1386	Nickel	20	26	20		4	
1209	Linuron	0,6	28	1	0,1		
1136	Chlortoluron	1,1	30	5	0,1		
1208	Isoproturon	0,3	32	0,3	0,1		
1263	Simazine	0,66	34	1	0,1		
1388	Cadmium	0,9	36	0,08 à 0,25			
1177	Diuron	0,2	36	0,2	0,1		
1382	Plomb	7,2	36	7,2		1,2	
1369	Arsenic	4,8	38	4,2			
1107	Atrazine	0,6	40	0,6	0,1		
1117	Benzo(k)fluoranthène	0,3	42	0,03		plus NQE	oui
1161	Dichloroéthane-1,2	10	42	10			
1115	Benzo(a)pyrène	0,04	44	0,05		1,7*10-4	oui
1272	Tétrachloréthène	8,3	46	10			
1116	Benzo(b)fluoranthène	0,03	48	0,03		plus NQE	oui
1191	Fluoranthène	0,1	48	0,1		0,0063	oui
1141	2,4-D	0,1	30-40	1,5	0,1		
1212	2,4-MCPA	0,1	30-40	0,1	0,1		
2920	BDE28	0,1	30-40	0,0005		4,9*10-8	oui
2919	BDE47	0,1	30-40	0,0005		4,9*10-8	oui
6616	Di(2-ethylhexyl)phtalate	4	30-40	1.3			
1235	Pentachlorophénol	1,5	30-40	0,4			
1101	Alachlore	0,1	30-50	0,3	0,1		
1144	DDD 44'	0,2	30-60	0,025			
1888	Pentachlorobenzène	0,1	40-50	0,007			
1135	Chloroforme	2,5	52	2,5			
1173	Dieldrine	0,006	52	0,0025	0,03		
1114	Benzène	10	54	10			
1387	Mercure	0,14	56	0,05			
1276	Tétrachlorure de carbone	0,9	58	12			
1458	Anthracène	0,04	60	0,1			
1083	Chlorpyriphos-éthyl	0,08	62	0,03	0,1		
1286	Trichloroéthylène	7,8	64	10			
1289	Trifluraline	0,06	70	0,03	0,1		
1204	Indéno(1,2,3-cd)pyrène	0,004	72	0,002		plus NQE	oui
1207	Isodrine	0,15	40-100	0,0025	0,1		
1464	Chlorfenvinphos	0,2	40-60	0,1	0,1		
2912	BDE153	0,1	50-60	0,0005		4,9*10-8	oui
2916	BDE99	0,1	50-60	0,0005		4,9*10-8	oui
1667	Oxadiazon	0,2	50-60	0,75	0,1		
1774	Somme des Trichlorobenzènes	5	50-60	0,4			
1146	DDE 44'	0,15	50-70	0,025			

1743	Endosulfan	0,1	50-70	0,005	0,1		
1181	Endrine	0,2	50-70	0,0025	0,1		
1517	Naphtalène	0,2	50-70	2,4		2	
1959	4-tert-Octylphenol	1,4	60-70	0,1			
2911	BDE154	0,1	60-70	0,0005			
1199	Hexachlorobenzène	0,05	60-70	0,01			
1652	Hexachlorobutadiène	0,5	60-70	0,1			
1103	Aldrine	0,008	76	0,0025	0,03		
1118	Benzo(g,h,i)pérylène	0,005	96	0,002		plus NQE	oui
1955	C10-C13-Chloroalcanes	4	70-120	0,4			
2915	BDE100	0,1	70-90	0,0005		4,9*10-8	oui
1147	DDT 24'	0,15	70-90	0,025			
1148	DDT 44'	0,15	70-90	0,025			
2879	Tin(1+), tributyl-	0,5	90-100	0,0002			
5474	4-n-nonylphénol	-	-	0,3			
1168	Dichlorométhane	-	-	20			
1866	Chlordécone		nr	0,1	0,1		

Légende : si Incertitude profession < 25% ; si 25% < Incertitude profession < 50% ; si 50% < Incertitude profession < 75% ; si Incertitude profession > 75% ; pas de données

Tableau 5 : Données d'incertitude « profession » BIPEA pour une liste de substances prioritaires

Paramètres		BIPEA		Seuils réglementaires			
SANDRE	Substance	Niveau de l'essai (µg/l)	Incertitude profession (2* CVR%)	NQE eau de surface cont. (µg/l) 2008	NQ eau sout. (µg/l) 2008	NQE eau de surface cont. (µg/l) révision directive 2012	BIOTE révision directive 2012
1389	Chrome	133	18	3,4			
1369	Arsenic	31	19	4,2			
1386	Nickel	29	21	20		4	
1392	Cuivre	66	21	1,4			
1388	Cadmium	2,8	21	0,08 à 0,25			
1382	Plomb	24	25	7,2		1.2	
1387	Mercure	0.7	29	0,05			
1114	Benzène	11	29	10			
1168	Dichlorométhane	17,4	35	20			
1136	Chlortoluron	0,87	36	5	0,1		
1135	Chloroforme	5,2	39	2,5			
1263	Simazine	0,092	40	1	0,1		
1464	Chlorfenvinphos	0,13	41	0,1	0,1		
1161	Dichloroéthane-1,2	10,3	41	10			
1107	Atrazine	0,16	41	0,6	0,1		
1235	Pentachlorophénol	0,87	43	0,4			
1177	Diuron	0,14	43	0,2	0,1		
1276	Tétrachlorure de carbone	8,6	44	12			
1272	Tétrachloréthène	10,4	46	10			
1101	Alachlore	0,09	47	0,3	0,1		
1208	Isoproturon	0,16	49	0,3	0,1		

Dossier N030919 -Document DMSI/2 - page 20/28

2879	Tin(1+), tributyl-	0,045	30 (2)	0,0002			
1191	Fluoranthène	0,088	50	0,1		0,0063	oui
1199	Hexachlorobenzène	0,026	54	0,01			
1173	Dieldrine	0,03	54	0,0025	0,03		
1117	Benzo(k)fluoranthène	0,05	54	0,03		plus NQE	oui
1209	Linuron	0,13	55	1	0,1		
1286	Trichloroéthylène	10,5	55	10			
1743	Endosulfan	0,098	57	0,005	0,1		
1774	Somme des Trichlorobenzènes	2,3	58	0,4			
1116	Benzo(b)fluoranthène	0,07	59	0,03		plus NQE	oui
1289	Trifluraline	0,037	59	0,03	0,1		
1083	Chlorpyrifos-éthyl	0,087	59	0,03	0,1		
1212	2,4-MCPA	0,02	60	0,1	0,1		
1103	Aldrine	0,025	63	0,0025	0,03		
1118	Benzo(g,h,i)pérylène	0,07	68	0,002		plus NQE	oui
1181	Endrine	0,12	71	0,0025	0,1		
1115	Benzo(a)pyrène	0,04	72	0,05		1,7*10-4	oui
1458	Anthracène	0,94	72	0,1			
1204	Indéno(1,2,3-cd)pyrène	0,047	72	0,002		plus NQE	oui
1517	Naphtalène	0,2	72	2,4		2	
1207	Isodrine	0,075	73	0,0025	0,1		
1141	2,4-D	0,02	74	1,5	0,1		
1667	Oxadiazon	0,045	76	0,75	0,1		
1888	Pentachlorobenzène	0,11	83	0,007			
2912	BDE153	0,08	84	0,0005		4,9*10-8	oui
2919	BDE47	0,09	84	0,0005		4,9*10-8	oui
1147	DDT 24'	0,06	84	0,025			
1148	DDT 44'	0,02	85	0,025			
2911	BDE154	0,09	88	0,0005		4,9*10-8	oui
2916	BDE99	0,8	88	0,0005		4,9*10-8	oui
2920	BDE28	0,09	92	0,0005		4,9*10-8	oui
1959	4-tert-Octylphénol	0,07	98	0,1			
1652	Hexachlorobutadiène	0,22	129	0,1			
5474	4-n-nonylphénol	0,14	106 (2)	0,3			
6616	Di(2-éthylhexyl)phtalate	1,7	308 (1)	1,3			
2915	BDE100	0,08	82 (2)	0,0005		4,9*10-8	oui
1955	C10-C13-chloroalcanes	-	- (2)	0,4			
1144	DDD 44'	-	-	0,025			
1146	DDE 44'	-	-	0,025			
1866	Chlordécone	-	-	0,1	0,1		

Légende : si Incertitude profession < 25% ; si 25% < Incertitude profession < 50% ; si 50% < Incertitude profession < 75% ; si Incertitude profession > 75% ; pas de données

Annexe 2 : RESULTATS DE L'ESSAI INTERLABORATOIRES AQUAREF ECHANTILLONNEURS INTEGRATIFS (2010)

Les tableaux ci dessous présentent les résultats des traitements statistiques réalisés sur la base des données de mesures de la solution de référence restituées dans la base de données. Les laboratoires participants présentant des moyennes ou des écart-types aberrants sur la base d'une approche statistique Cochran et Grubbs ont été écartés.

Tableau 6 Performances Détermination des Pesticides dans la solution de référence (résultats du site de Beillant)

Substances ou Paramètres	X de référence	S de référence	CVR en %	CVrép en %	Nombre de labos exclus	Nombre de labos hors aberrants	Ecart-type interlaboratoire SL	Ecart-type de reproductibilité SR
Acétochlore	2.84	0.90	31.6%	14.6%	0	7	0.85	1.03
Alachlore	2.03	0.42	20.6%	9.1%	1	7	0.40	0.47
Atrazine	2.72	1.60	58.7%	5.5%	0	10	1.53	1.54
Deéthylatrazine	1.61	0.57	35.4%	3.5%	2	6	0.57	0.57
Déisopropylatrazine	1.83	0.51	27.7%	5.9%	1	7	0.50	0.52
Diuron	1.87	0.31	16.4%	4.8%	3	7	0.30	0.32
Isoproturon	1.78	0.52	29.4%	4.0%	3	7	0.52	0.53
Métalochlore	2.28	0.45	19.8%	7.0%	1	7	0.44	0.48
Simazine	2.65	1.26	47.8%	3.9%	3	8	1.17	1.18

Tableau 7: Performances Détermination des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques HAPs dans la solution de référence (résultats du site de Ternay)

Substances ou Paramètres	X de référence	S de référence	CVR en %	CVrép en %	Nombre de labos exclus	Nombre de labos hors aberrants	Ecart-type interlaboratoire SL	Ecart-type de reproductibilité SR
Benzo_a_pyrene	2.11	0.66	31.3%	4.0%	3	12	0.67	0.68
Benzo_b_fluoranthene	2.10	0.53	25.1%	4.2%	2	11	0.52	0.53
Benzo_k_fluoranthene	2.08	0.42	20.3%	3.5%	3	11	0.40	0.41
Indeno_1,2,3c,d_pyrene	2.35	1.41	59.9%	2.4%	3	13	1.37	1.37
Acénaphène	2.04	0.90	44.0%	2.1%	1	16	0.78	0.78
Anthracène	1.84	0.38	20.5%	1.9%	4	14	0.37	0.37
Benzo_g,h,i_pérylène	2.81	2.06	73.2%	2.0%	4	13	2.14	2.14
Fluoranthène	1.88	0.39	20.6%	2.9%	2	16	0.37	0.38
Fluorène	1.90	0.54	28.3%	2.8%	2	16	0.54	0.54
Naphtalène	1.91	0.28	14.8%	2.0%	3	8	0.26	0.26

Tableau 8: Performances Détermination des métaux dans la solution de référence (résultats du site de Ternay)

Substances ou Paramètres	X de référence	S de référence	CVR en %	CVrép en %	Nombre de labos exclus	Nombre de labos hors aberrants	Ecart-type interlaboratoire SL	Ecart-type de reproductibilité SR
Cadmium	1.02	0.10	9.7%	4.0%	0	10	0.10	0.11
Chrome	1.00	0.25	24.5%	5.2%	0	10	0.25	0.26
Cobalt	1.02	0.04	4.2%	1.3%	2	6	0.04	0.04
Cuivre	1.08	0.08	7.0%	1.1%	4	5	0.07	0.07
Manganèse	0.98	0.03	3.3%	3.4%	1	8	0.02	0.05
Nickel	0.94	0.16	17.5%	3.8%	1	9	0.17	0.18
Plomb	0.98	0.07	6.9%	2.2%	1	9	0.07	0.07
Zinc	1.21	0.22	18.4%	4.0%	1	8	0.21	0.22

Légende : si CVR > 30%  ; si CVR < 30% 

Annexe 3 : ESSAIS INTERLABORATOIRES ORGANISES PAR L'INERIS

Tableau 9 : Données de performances Essais interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau, Campagne 2010 : «Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques »Rapport d'essais final Partie 1

SANDRE	CAS	Substance	Niveau EIL (ng/l)	CV R %	Niveau EIL (ng/l)	CV R %
1458	120-12-7	Anthracène	23	45,54	14	63,82
1115	50-32-8	Benzo(a)pyrène	39	31,12	45	36,68
1116	205-99-2	Benzo(b)fluoranthène	39	30,64	46	42,52
1118	191-24-2	Benzo(g,h,i)pérylène	27	28,45	32	37,18
1117	207-08-9	Benzo(k)fluoranthène	31	23,72	28	34,56
1191	206-44-0	Fluoranthène	37	33,79	56	36,35
1517	91-20-3	Naphtalène	52	56,97	32	82,75
1204	193-39-5	Indéno(1,2,3-cd)pyrène	36	34	33	40,41

Légende : si CVR<30% si 30%< CVR < 50% si 30%< CVR < 50% si CVR>75%

Annexe 4 : Essais d'intercomparaisons organisés dans le cadre du PT WFD

Tableau 10 : PT-WFD Proficiency Polybrominated diphenylether relevant for the WFD, PT-WFD programme 2011.

Paramètre		Observations						Seuil réglementaire		
SANDRE	Substance	Assig value EIL (ng/l)	Std dev calc/assig value %	Assig value EIL (ng/l)	Std dev calc/assig value %	Assig value EIL (ng/l)	Std dev calc/assig value %	NQE eau de surface cont. (µg/l) 2008	NQE eau de surface cont. (µg/l) revision DCE	Biote
2920	BDE28	0,7877	26	4,527	22	8,706	15	0,0005	4,9*10-8	oui
2919	BDE47	1,172	28	7,124	15	11,22	14	0,0005	4,9*10-8	oui
2916	BDE99	0,9902	43	5,862	26	11,96	35	0,0005	4,9*10-8	oui
2915	BDE100	0,9249	27	5,409	26	10,15	25	0,0005	4,9*10-8	oui
2912	BDE153	1,106	34	6,936	35	11,09	38	0,0005	4,9*10-8	oui
2911	BDE154	1,207	25	4,769	35	9,782	32	0,0005	4,9*10-8	oui

Tableau 11 : PT WFD on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) relevant for the WFD, PT-WFD programme 2011.

Paramètre		Observations						Seuil réglementaire		
SANDRE	Substance	Assig value EIL (µg/l)	Std dev calc/assig value %	Assig value EIL (µg/l)	Std dev calc/assig value %	Assig value EIL (µg/l)	Std dev calc/assig value %	NQE eau de surface cont. (µg/l) 2008	NQE eau de surface cont. (µg/l) révision DCE	Biote
1458	Anthracène	0,0322	14	0,1233	15	0,2307	14	0,1		oui
1115	Benzo(a)pyrène	0,1182	26	0,055	28	0,0228	28	0,05	1,7*10-4	oui
1116	Benzo(b)fluoranthène	0,088	27	0,0376	30	0,1874	23	0,03		oui
1118	Benzo(g,h,i)pérylène	0,0205	38	0,0511	35	0,154	33	0,002		oui
1117	Benzo(k)fluoranthène	0,0454	23	0,184	27	0,087	17	0,03		oui
1191	Fluoranthène	0,234	12	0,0536	14	0,1691	12	0,1	0,0063	oui
1517	Naphtalène	0,1373	23	0,2744	18	0,0963	21	2,4	2	
1204	Indéno(1,2,3-cd)pyrène	0,1332	37	0,1987	47	0,0672	38	0,002		oui

Tableau 12 : PT-WFD on Priority pesticides relevant for the WFD, PT-WFD programme 2011

Paramètre		Observations						Seuil réglementaire	
SANDRE	Substance	Assig value EIL (ng/l)	Std dev calc/assig value %	Assig value EIL (ng/l)	Std dev calc/assig value %	Assig value EIL (ng/l)	Std dev calc/assig value %	NQE eau de surface cont. (µg/l) 2008	NQE eau de surface cont. (µg/l) révision DCE
1688	Aclonifen	0,0713	32	0,1381	21	0,5845	22	non	0,12
1101	Alachlore	0,0694	16	0,2924	16	0,5553	17	0,3	non
1107	Atrazine	0,0781	22	0,3583	23	0,6151	18	0,6	non
1119	Bifenox	0,0723	21	0,306	16	0,5154	25	non	0,012
1464	Chlorfenvinphos	0,0635	21	0,136	20	0,475	15	0,1	non
1083	Chlorpyrifos-éthyl	0,0606	35	0,3462	32	0,5948	38	0,03	non
1177	Diuron	0,081	21	0,1962	18	0,455	17	0,2	non
1208	Isoproturon	0,0772	14	0,2685	14	0,5596	13	0,3	non

2028	Quinoxifen	0,0635	35	0,2125	33	0,5534	30	non	0,15
1263	Simazine	0,0704	27	0,35	19	0,614	19	1	non
1269	Terbutryne	0,0622	21	0,2766	16	0,4888	19	non	0.065
1289	Trifluraline	0,0678	25	0,3189	21	0,5821	17	0,03	non
1935	Cerbutryne	0,0648	15	0,2775	19	0,4621	16	non	0,0025

Tableau 13 : PT-WFD on Alkylphenols and Bisphenol-A relevant for the WFD, PT-WFD programme 2011

Paramètre		Observations						Seuil réglementaire	
SANDRE	Substance	Assig value EIL (ng/l)	Std dev calc/assig value %	Assig value EIL (ng/l)	Std dev calc/assig value %	Assig value EIL (ng/l)	Std dev calc/assig value %	NQE eau de surface cont. (µg/l) 2008	NQE eau de surface cont. (µg/l) révision DCE
1959	4-tert-Octylphénol	0,1579	47	0,3272	37	0,742	31	0,1	non
	4-Nonylphénol	0,0679	22	0,1725	24	0,6556	21	0,3	non
2766	Bisphénol A	0,0815	28	0,4682	20	0,3594	19	non	non

Tableau 14: PT-WFD on pharmaceuticals relevant for the WFD, PT-WFD programme 2011

Paramètres		Observations								Seuil réglementaire	
SANDRE	Substance	Assig value EIL (ng/l)	Std dev calc/assig value %	Assig value EIL (ng/l)	Std dev calc/assig value %	Assig value EIL (ng/l)	Std dev calc/assig value %	Assig value EIL (ng/l)	Std dev calc/assig value %	NQE eau de surface cont. (µg/l) 2008	NQE eau de surface cont. (µg/l) révision DCE
6453	Bisoprolol	0,701	22,9	0,201	23	0,205	25	0,371	30,2	non	non
5296	Carbamazépine	0,230	10,3	0,34	14	0,337	13	0,126	9,8	non	non
6968	Clenbutérol	0,277	13,1	0,113	19	0,102	17	0,162	9,6	non	non
5372	Diazépam	0,181	15,8	0,319	15,4	0,292	15,2	0,131	23,4	non	non
5279	Diclofénac	0,481	23,2	0,598	19,7	0,572	20,8	0,311	20,4	non	oui
5365	Gemfibrozil	0,128	11,7	0,181	34,2	0,168	26,4	0,329	17,8	non	non
5350	Ibuprofène	0,369	17,4	0,114	18,7	0,139	20,8	0,281	11,7	non	non
7049 (RS)	Iopamidol	0,246	22,6	0,359	28,5	0,361	32,6	0,14	22,4	non	non
5377	Iopromide	0,128	24,2	0,223	21,9	0,212	32,7	0,354	23,2	non	non
5351	Naproxène	0,121	22	0,191	23,7	0,182	25,5	0,327	20,9	non	non
5356	Sulfaméthoxazole	0,158	18,2	0,312	17,4	0,268	23,2	0,409	19,3	non	non

Légende : si Std dev calc/assig value % < 25% ; si Std dev calc/assig value % > 25%

Annexe 5 : Performances d'Essais d'intercomparaisons organisés par le Bipea

➤ Alkylphénols

Tableau 15 : Alkylphénols en solutions

Solutions en solvant	déc-10		avr-11		déc-11		2012	
	µg/l	CV%	µg/l	CV%	µg/l	CV%	µg/l	CV%
Nonylphénol (mélanges isomères) CAS 25154-52-3	2000	60	2000	60	3500	77	3500	40
4-n-Octylphénol CAS 1806-26-4	1000	31	1000	38	1400	35	1400	39
4-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)-phénol CAS 140-66-9	1000	27	1000	55	1600	34	1600	40

Tableau 16 : Alkylphénols en matrices environnementales

Matrices environnementales	déc-10		avr-11		déc-11		2012	
	Rejet industriel		Eau superficielle		Rejet		Eau superficielle	
	µg/l	CV%	µg/l	CV%	µg/l	CV%	µg/l	CV%
Nonylphénol (mélanges isomères) CAS 25154-52-3	2,43	43	0,2	53	1,05	50	0,7	35
4-n-Octylphénol CAS 1806-26-4	1,215	36	0,1	24	0,42	34	0,28	24
4-(1,1,3,3-tetraméthylbutyl)-phénol AS 140-66-9	1,215	30	0,1	49	0,48	43	0,2	24

➤ Polybromodiphényléthers PBDE

Tableau 17: PBDE en solutions

Solutions en solvant	déc-10		avr-11		déc-11		2012	
	µg/l	CV%	µg/l	CV%	µg/l	CV%	µg/l	CV%
PBDE 28	550	-	550	42	0	-	0	-
PBDE 47	550	-	550	46	650	20	650	25
PBDE 99	500	-	500	20	700	18	700	31
PBDE 100	450	-	450	18	750	17	750	36
PBDE 153	500	-	500	18	850	25	850	28
PBDE 154	550	-	550	19	0	-	0	-
PBDE 183	500	-	500	-	0	-	0	-
PBDE 209	600	-	600	-	750	103	750	93

Tableau 18 : PBDE en matrices environnementales

Matrices environnementales	déc-10		avr-11		déc-11		2012	
	Rejet industriel		Eau superficielle		Rejet		Eau superficielle	
	µg/l	CV%	µg/l	CV%	µg/l	CV%	µg/l	CV%
PBDE 28	-	-	0,11	46	0,11	41	-	-
PBDE 47	0,193	47	0,11	42	0,24	23	0,033	21
PBDE 99	0,167	47	0,1	44	0,24	29	0,035	18
PBDE 100	0,17	46	0,09	41	0,24	35	0,038	26
PBDE 153	0,163	52	0,1	42	0,27	45	0,043	19
PBDE 154	0,174	43	0,11	44	0,11	29	-	-
PBDE 183	-	-	0,1	-	0,1	53	-	-
PBDE 209	0,152	32	0,12	43	0,27	65	0,038	58

➤ Tributylétain et dérivés

Tableau 19 : TBT et dérivés en solutions

Solutions en solvant	2010		déc 2011		2012	
	µg/l	CV%	µg/l	CV%	µg/l	CV%
Dibutylétain cation	2200	64	1116	73	1116	43
Monobutylétain cation	2000	49	840	41	840	50
Tributylétain cation	1000	61	1069	43	1069	33
Triphénylétain cation	2100	35	1453	63	1453	25

Tableau 20: TBT et dérivés en matrices environnementales

Matrices environnementales	2010		dec 2011		2012	
	Rejet industriel		Rejet industriel		Eau superficielle	
	µg/l	CV%	µg/l	CV%	µg/l	CV%
Dibutylétain cation	0,22	63	0,223	79	0,112	44
Monobutylétain cation	0,2	-	0,168	41	0,084	50
Tributylétain cation	0,1	30	0,214	48	0,107	31
Triphénylétain cation	0,21	19	0,291	51	0,145	24

➤ Chlrooanilines

Tableau 21 : Chloroanilines en solutions

Solutions en solvant	déc 2010		2011		2011		2012	
	µg/l	CV%	µg/l	CV%	µg/l	CV%	µg/l	CV%
2-chloroaniline	1100	13	1100	27	1300	41	1300	33
3,4-dichloroaniline	1000	-	1000	35	1400	25	1400	45
3-chloroaniline	1000	-	1000	-	1500	82	1500	31
4-chloroaniline	1100	-	1100	12	1350	62	1350	37
4-chloro-2 nitroaniline	900	-	900	32	1200	49	1200	36
2,4,5 trichlorophénol	1000	-	1000	15	1200	13	1200	17
2,4,6 trichlorophénol	900	-	900	51	1150	23	1150	16
2,4 dichlorophénol	900	-	900	48	1250	29	1250	13
2 chlorophénol	1100	-	1100	55	1100	22	1100	21
3 chlorophénol	1000	-	1000	45	1350	29	1350	20
4 chlorophénol	1200	-	1200	38	1300	16	1300	23
pentachlorophénol	900	-	900	31	1150	19	1150	23

Tableau 22: Chloroanilines en matrices environnementales

Matrices environnementales	déc 2010		2011		2011		2012	
	Eau superficielle		Rejet		Eau superficielle		Rejet	
	µg/l	CV%	µg/l	CV%	µg/l	CV%	µg/l	CV%
2-chloroaniline	0,22	34	1,1	22	0,39	29	0,26	23
3,4-dichloroaniline	0,2		1	14	0,42	38	0,28	40
3-chloroaniline	0,2		1	-	0,45	31	0,3	29
4-chloroaniline	0,2		0,9	39	0,405	63	0,27	38
4-chloro-2 nitroaniline	0,18		1,1	70	0,36	77	0,24	28
2,4,5 trichlorophénol	0,22	18	0,5	29	0,36	19	0,24	35
2,4,6 trichlorophénol	0,2	18	0,45	48	0,345	22	0,23	26
2,4 dichlorophénol	0,2	9	0,45	28	0,375	3	0,25	57

Dossier N030919 -Document DMSI/2 - page 28/28

2 chlorophénol	0,22	14	0,55	17	0,33	31	0,22	31
3 chlorophénol	0,1	-	0,5	30	0,405	37	0,27	40
4 chlorophénol	0,36	-	0,6	22	0,39	24	0,26	45
pentachlorophenol	0,2	30	0,45	24	0,345	18	0,23	39

➤ Chloroalcanes

Tableau 23 : Chloroalcanes en solutions

Solutions en solvant	2010		2011		2012	
	mg/l	CV%	mg/l	CV%	mg/l	CV%
C10-C13 chloroalcanes	20	34	10	38	20	79

Tableau 24: Chloroalcanes en matrices environnementales

Matrices environnementales	2010		2011		2012	
	Rejet industriel		Eau superficielle		Eau superficielle	
	µg/l	CV%	µg/l	CV%	µg/l	CV%
C10-C13 chloroalcanes	10	70	5	-	4	31

Fréquence de non respect des performances (LQ, incertitudes)	
Fréquence non respect Performances <15%	
15%< Fréquence non respect Performances <30%	
30%< Fréquence non respect Performances <50%	
Fréquence non respect Performances >75%	