

Note sur l'identification des substances orphelines de Comparaisons InterLaboratoires (CILs)

S. Raveau, N. Guigues

Janvier 2023

Note

Avec le soutien de

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2022-2023, au titre de l'action « E » « Garantir la qualité des données bancarisées ».

Auteur (s) :
Sandrine Raveau
LNE
sandrine.raveau@lne.fr

Nathalie Guigues
LNE
nathalie.guigues@lne.fr

Vérification du document :

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

Les correspondants

OFB : Nicolas Gaury, nicolas.gaury@ofb.gouv.fr

LNE: Nathalie Guigues, nathalie.guigues@lne.fr

Référence du document : S. Raveau et N. Guigues. Note sur l'identification des substances orphelines de Comparaisons InterLaboratoires (CILs) Rapport Aquaref 2023, 12 pages

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

SOMMAIRE

1. CONTEXTE	5
2. DISPONIBILITE DES CIL DE TYPE EA POUR LES SUBSTANCES REGLEMENTEES DANS LA MATRICE EAU	5
3. DISPONIBILITE DES CIL DE TYPE EA POUR LES SUBSTANCES REGLEMENTEES DANS LA MATRICE SEDIMENT	7
4. DISPONIBILITE DES CILS DE TYPE EA POUR LES SUBSTANCES REGLEMENTEES DANS LA MATRICE BIOTE	9
5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	12

Liste des tableaux :

Tableau 1 : Couples [paramètres/Eaux de surface] orphelins de CIL (EA)	5
Tableau 2 : Couples [paramètres/EDCH] orphelins de CIL (EA)	6
Tableau 3 : Couples [paramètres/sédiments continentaux] orphelins de CIL (EA).	8
Tableau 4 : Couples [substances / poisson (chair)] orphelins de CIL (EA).....	10
Tableau 5 : Couples [paramètres/crustacés] orphelins de CIL (EA)	11
Tableau 6 : Couples [paramètres/bivalves] orphelins de CIL (EA)	11

1. CONTEXTE

Depuis 2015, AQUAREF réalise un inventaire des circuits de comparaisons inter laboratoires (CILs) de type essais d'aptitude (EA) proposés par les organisateurs de comparaisons inter laboratoires (OCIL) pour les substances inscrites dans la réglementation. Ce suivi est matérialisé sous la forme d'un tableau Excel mis à jour annuellement selon les informations transmises par les OCILs français et la consultation de la base de données Eptis (www.eptis.com).

Cet inventaire ne revendique en aucun un caractère d'exhaustivité, car il est fondé sur la disponibilité d'informations sur les sites internet des OCILs ou le transfert de ces dernières à un instant donné. De même, il ne préjuge pas de la complète représentativité des matrices d'essais : description exhaustive de la matrice, niveaux de concentrations du matériau d'essai qui sont utilisés dans ces circuits, car les informations ne sont pas toujours disponibles ou plus ou moins complètes. De fait, il ne doit pas être considéré comme un document opposable, mais comme un outil utile pour les laboratoires, les auditeurs et l'OFB dans le cadre des besoins de l'agrément.

L'objet de cette note est de fournir quelques éléments d'analyses complémentaires au tableau mis à jour sur les substances/paramètres pour lesquels des essais d'aptitude ne sont pas disponibles et de proposer quelques pistes d'amélioration et des perspectives.

2. DISPONIBILITE DES CIL DE TYPE EA POUR LES SUBSTANCES REGLEMENTEES DANS LA MATRICE EAU

En avril 2022, un nouvel arrêté surveillance¹ a été publié au Journal Officiel, modifiant l'arrêté de janvier 2010. L'offre d'essais d'aptitude disponibles pour les substances/paramètres de la surveillance eau s'était étoffée ces dernières années (depuis 2018) mais avec l'apparition de nouvelles substances réglementées, les OCILs doivent développer des essais répondant au nouvel arrêté. A ce jour, d'après l'analyse réalisée, de nombreux nouveaux paramètres (24 substances) ne sont pas couverts par un EA pour les eaux de surface (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). A ce jour, les substances de la catégorie C de l'arrêté n'ont pas été prises en compte, mais le seront pour dans les futurs bilans à partir de la date de mise en application de la surveillance de ces substances (2025).

Tableau 1 : Couples [paramètres/Eaux de surface]] orphelins de CIL (EA)

SANDRE	Paramètre
1327	hydrogénocarbonates
1738	dibromoacétonitrile
1774	Sommes des trichlorobenzènes
2566	1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlorodibenzo-p-dioxine
2575	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzo-p-dioxine
2596	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofurane
2597	1,2,3,4,7,8,9-Heptachlorodibenzofurane
5248	Octachlorodibenzofurane

En collaboration avec l'ANSES, la liste des 200 substances réglementées pour l'eau de consommation humaine (EDCH) au niveau des ARS a été intégrée au tableau Excel. Seules 21 de ces substances ne sont pas couvertes par les essais d'aptitude (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Pour les eaux de rejets (Tableau 3), aucune modification au niveau des substances a eu lieu. Par contre certains OCILs ont fait un choix d'enlever quelques éléments de leur offre. Ces paramètres manquants, notamment dioxines et furanes, toxaphène et chlordécone sont des

¹ Arrêté du 26 avril 2022 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement

substances hydrophobes, difficiles à maîtriser d'un point de vue analytique. Peu de laboratoires ont engagé des développements pour demander des accréditations en vue de l'agrément, l'organisation d'EA semble de fait être extrêmement contrainte d'un point de vue technico-économique.

Tableau 2 : Couples [paramètres/EDCH] orphelins de CIL (EA)

SANDRE	Paramètre
1141	2,4-D
1142	2,4-DB
1264	2,4,5-T
1859	Bromadiolone
1930	1-(3,4-dichlorophenyl)-uree
1966	Dithianon
1974	Fluridone
2057	Fénamidone
2546	Dimetachlore
2860	Imazaquine
2983	Difethialone
3159	Atrazine 2-hydroxy-desethyl
3160	Atrazine déisopropyl-2-hydroxy
5355	acide 2-hydroxybenzoïque
5602	Propoxycarbazone
5646	Hymexazol
5648	Ethylenethiouree
6390	Thiamethoxam
7086	Tembotrione
7499	Fluopicolide
7723	Quinoclamine

3. DISPONIBILITE DES CIL DE TYPE EA POUR LES SUBSTANCES REGLEMENTEES DANS LA MATRICE SEDIMENT

Concernant les sédiments marins, la couverture est de 100%. La surveillance en milieu marin est centrée sur les paramètres dits historiques : métaux, HAP, PCB, PBDE, organostanniques qui font partie de la surveillance dans le cadre d'OSPAR. Quasimême a donc développé des EA en lien avec ces besoins.

Pour les sédiments continentaux, 73 nouvelles molécules ont été introduites. La diversité des paramètres à couvrir est beaucoup plus importante avec notamment un grand nombre de paramètres issus des exercices prospectifs : phtalates, pesticides, hormones et résidus médicamenteux pour lesquels le nombre de laboratoires à avoir engagé des développements pour demander des accréditations en vue de l'agrément est faible. L'organisation d'EA semble de fait être extrêmement contrainte d'un point de vue technico-économique entraînant une couverture très incomplète (Tableau 3).

Tableau 3 : Couples [paramètres/sédiments continentaux] orphelins de CIL (EA)

SANDRE	Paramètre	SANDRE	Paramètre
1089	PCB 126	2920	Tri BDE 28
1090	PCB 169	2925	somme meta+para Xylene
1091	PCB 77	3383	Dodécyl phénol
1094	Lambda cyhalothrine	5248	Octachlorodibenzofuranne
1120	Bifenthrin	5282	Lauryl sulfate
1144	DDD'44'	5325	Diisobutyl phthalate
1146	DDE44'	5360	Clotrimazole
1147	DDT24'	5396	Estrone
1149	Deltamethrine	5400	Norethindrone
1172	Dicofol	5432	PCB 81
1194	Flusilazole	5433	PCB 114
1234	Pendimethaline	5434	PCB123
1278	Toluene	5435	PCB 157
1292	Xylene-ortho	5436	PCB 167
1359	Cyprodinil	5437	PCB189
1462	n-Butyl Phtalate	5921	Tetramethrin
1523	Perméthrine	6215	Diisononyl phtalate
1584	Biphenyle	6366	NP1OE
1627	PCB 105	6369	NP2OE
1631	1,2,4,5-tetrachlorobenzene	6536	4-Methylbenzylidene camphor
1652	Hexachlorobutadiène	6561	Acide sulfonique de perfluorooctane
1748	Heptachlore époxyde exo cis	6616	Di(2-ethylhexyl)phtalate
1749	Heptachlore époxyde endo trans	6618	Galaxolide
1780	Xylène	6636	Didecyldimethylammonium
1814	Diflufenicanil	6651	alpha-Hexabromocyclododecane
1888	Pentachlorobenzène	6652	beta-Hexabromocyclododecane
1924	Butyl benzyl phtalate	6653	gamma-Hexabromocyclododecane
1952	Oxyfluorène	6657	Tetrabromobisphenol A bis(2,3-dibromopropyl ether)
1955	Alcanes en C10-13, chloro-	6658	Diisodécyl phtalate
2009	Fipronil	6664	Methyl triclosan
2010	1,2,3,4-Tetrachlorobenzene	6686	Octocrylene
2013	Anthraquinone	6716	Amiodarone
2028	Quinoxyfen	6989	Triclocarban
2032	PCB 156	7020	Plomb diethyl
2536	1,2,3,5-Tetrachlorobenzene	7099	2,6-di-tert-butyl-4-phenylphenol
2547	Fluroxypyr-meptyl	7101	4-sec-Butyl-2,6-di-tert-butylphenol
2562	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxine	7102	Anthanthrene
2566	1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlorodibenzo-p-dioxine	7118	Diosgenin
2569	1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo-p-dioxine	7129	Irganox 1076
2571	1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzo[b,e] [1,4]dioxine	7140	Midazolam
2572	1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxine	7497	Monophenyletain cation
2573	1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzo-p-dioxine	8297	Dodécyl diméthyl benzyl ammonium
2575	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzo-p-dioxine	8298	Tétradécyl diméthyl benzyl ammonium
2586	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofurane	8299	Hexadécyl diméthyl benzyl ammonium
2588	1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzofurane	8300	Octadécyl diméthyl benzyl ammonium
2589	2,3,4,7,8-Pentachlorodibenzofurane	8301	4,5-dichloro-2-octyl-1,2-thiazol-3(2H)-one
2591	1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzofurane	8302	Octylisothiazolinone
2592	1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzofurane	8315	Méthyl nonyl cétone
2593	2,3,4,6,7,8-Hexachlorodibenzofurane	8316	Acide benzène décyl sulfonique (LAS C10)
2594	1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzofurane	8317	Acide benzène undécyl sulfonique (LAS C11)
2596	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofurane	8318	Acide benzène dodécyl sulfonique (LAS C12)
2597	1,2,3,4,7,8,9-Heptachlorodibenzofurane	8319	Acide benzène tridécyl sulfonique (LAS C13)
2610	4-tert-butylphénol	8320	Acide benzène tétradécyl sulfonique (LAS C14)
2911	Hexa BDE 154	8326	Incromine sd
2912	Hexa BDE 153	8327	Ethylhexyl sulfate
2915	Penta BDE 100	8328	Stepanquat GA 90 (C16)
2916	Penta BDE 99	8329	Stepanquat GA 90 (C18)
2919	Tétra BDE 47	8331	Hexadécylbétaine

4. DISPONIBILITE DES CILS DE TYPE EA POUR LES SUBSTANCES REGLEMENTEES DANS LA MATRICE BIOTE

La disponibilité de CIL pour les substances règlementées dans la matrice biote reste très faible. A l'exception des essais organisés par QUASIMEME qui sont orientés pour répondre à des besoins de l'environnement marin, l'offre est très peu pertinente (représentativité des matrices et niveaux ciblés) car essentiellement orientée pour répondre aux besoins de l'agroalimentaire. Concernant les circuits des deux principaux OCILs français (BIPEA et AGLAE), il est à noter que BIPEA a restreint son offre en arrêtant de proposer des EA sur les filets de poissons. En 2019, AGLAE a indiqué qu'il ne développait pas EA pour ce type de matrice.

Le Tableau 4, le Tableau 5 et le Tableau 6 Tableau 6 : Couples [paramètres/bivalves]) orphelins de CIL (EA) présentent les couples [paramètres/poissons (chair)], [paramètres/crustacés] et [paramètres/bivalves] pour lesquels aucune CIL n'a été trouvée.

Il n'existe aucun circuit répondant aux enjeux de la démonstration de la capacité à conduire des analyses règlementaires sur la matrice gammare, de fait aucun tableau listant les paramètres manquants n'est mis en avant dans ce document. Des travaux AQUAREF^{2,3} ont été engagés sur le sujet et la question de leur transfert ou poursuite devra être posée dans le cadre des prochains exercices de programmation AQUAREF.

² B. Lalere, C. Oster, C. Fallot, J. Cabillic, E. Alasonati, P. Fiscaro, O. Geffard, M. Coquery - Développement d'un outil de traçabilité chimique MRC (matériau de référence certifié) gammares pour la mise en oeuvre de la surveillance chimique sur biote – Rapport AQUAREF 2018 – 22 pages

³ P. Fiscaro, C. Fallot, C. Oster, E. Alasonati, B. Lalere, M. Desenfant, O. Geffard et M. Coquery. Développement d'un matériau de référence « gammares » pour la mise en oeuvre de la surveillance chimique sur biote – résultats d'une comparaison interlaboratoires 2020, Rapport AQUAREF, 29 pages

Tableau 4 : Couples [substances / poisson (chair)] orphelins de CIL (EA)

SANDRE	Paramètre	SANDRE	Paramètre
1083	chlорpyrifos (éthylchlорpyrifos)	1959	Octylphénols (4-1,1',3,3'-tétraméthylbutylphénol)
1089	PCB 126 (3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl)	2028	Quinoxifène
1090	PCB 169 (3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl)	2562	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxine
1091	PCB 77 (3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl)	2566	1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlorodibenzo-p-dioxine
1115	Benzo(a)pyrene	2569	1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo-p-dioxine
1144	DDD44'	2571	1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzo[b,e][1,4]dioxine
1146	DDE44'	2572	1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxine
1147	DDT24'	2573	1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzo-p-dioxine
1148	DDT44'	2575	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzo-p-dioxine
1173	Dieldrine	2586	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofurane
1181	Endrine	2588	1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzofurane
1191	Fluoranthène	2589	2,3,4,7,8-Pentachlorodibenzofurane
1200	Hexachlorocyclohexane alpha	2591	1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzofurane
1201	hexachlorocyclohexane bêta	2592	1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzofurane
1202	hexachlorocyclohexane delta	2593	2,3,4,6,7,8-Hexachlorodibenzofurane
1203	hexachlorocyclohexane gamma	2594	1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzofurane
1235	Pentachlorophénol	2596	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofurane
1269	Terbutryne	2597	1,2,3,4,7,8,9-Heptachlorodibenzofurane
1283	Trichlorobenzène -1,2,4	2879	composés de tributylétain (Tributylétain cation)
1289	Trifluraline	5248	Octachlorodibenzofuranne
1464	Chlorfenvinphos	5432	PCB 81 (3,4,4',5-Tetrachlorobiphenyl)
1517	Naphtalène	5433	PCB 114 (2,3,4,4',5-pentachlorobiphényl)
1629	Trichlorobenzène -1,3,5	5434	PCB123 (2',3,4,4',5-pentachlorobiphényl)
1630	Trichlorobenzène -1,2,3	5435	PCB 157 (2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphenyl)
1688	Aclonifène	5436	PCB 167 (2,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl)
1749	Heptachlore époxyde endo trans	5437	PCB189 (2,3,3',4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl)
1888	Pentachlorobenzène	6616	Di(2-ethylhexyl)phtalate
1935	Cybutyne	6651	Alpha 1,2,5,6,9,10-HBCDD
1955	chlорalcanes C10-C13	6652	Beta 1,2,5,6,9,10-HBCDD
1958	Nonylphénols (4-nonylphénol)	6653	Gamma 1,2,5,6,9,10-HBCDD

Tableau 5 : Couples [paramètres/crustacés] orphelins de CIL (EA)

SANDRE	Paramètre	SANDRE	Paramètre
1089	PCB 126 (3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl)	2589	2,3,4,7,8-Pentachlorodibenzofurane
1090	PCB 169 (3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl)	2591	1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzofurane
1091	PCB 77 (3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl)	2592	1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzofurane
1115	Benzo(a)pyrene	2593	2,3,4,6,7,8-Hexachlorodibenzofurane
1172	Dicofol	2594	1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzofurane
1191	Fluoranthène	2596	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofurane
1197	Heptachlore	2597	1,2,3,4,7,8,9-Heptachlorodibenzofurane
1199	Hexachlorobenzene	2911	Hexa BDE 154
1243	PCB 118 (2,3',4,4',5-pentachlorobiphényl)	2912	Hexa BDE 153
1387	Mercuré	2915	Penta BDE 100
1627	PCB 105 (2,3,3',4,4'-pentachlorobiphényl)	2916	Penta BDE 99
1652	Hexachlorobutadiène	2919	Tétra BDE 47
1748	Heptachlore epoxyde (exo cis)	2920	Tri BDE 28
1888	Pentachlorobenzène	5248	Octachlorodibenzofuranne
2032	PCB 156 (2,3,3',4,4',5-Hexachlorobiphenyl)	5432	PCB 81 (3,4,4',5-Tetrachlorobiphenyl)
2562	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxine	5433	PCB 114 (2,3,4,4',5-pentachlorobiphényl)
2566	1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlorodibenzo-p-dioxine	5434	PCB123 (2',3,4,4',5-pentachlorobiphényl)
2569	1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo-p-dioxine	5435	PCB 157 (2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphenyl)
2571	1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzo[b,e][1,4]dioxine	5436	PCB 167 (2,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl)
2572	1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxine	5437	PCB189 (2,3,3',4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl)
2573	1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzo-p-dioxine	6561	Acide sulfonique de perfluorooctane
2575	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzo-p-dioxine	6616	Di(2-ethylhexyl)phtalate
2586	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofurane	7128	Somme de 3 Hexabromocyclododécane (HBCDDs)
2588	1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzofurane	7705	Somme des 6 diphenyléthers bromés (PBDE)

Tableau 6 : Couples [paramètres/bivalves] orphelins de CIL (EA)

SANDRE	Paramètre	SANDRE	Paramètre
1089	PCB 126 (3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl)	2591	1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzofurane
1090	PCB 169 (3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl)	2592	1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzofurane
1091	PCB 77 (3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl)	2593	2,3,4,6,7,8-Hexachlorodibenzofurane
1888	Pentachlorobenzène	2594	1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzofurane
2562	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxine	2596	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofurane
2566	1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlorodibenzo-p-dioxine	2597	1,2,3,4,7,8,9-Heptachlorodibenzofurane
2569	1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo-p-dioxine	5248	Octachlorodibenzofuranne
2571	1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzo[b,e][1,4]dioxine	5432	PCB 81 (3,4,4',5-Tetrachlorobiphenyl)
2572	1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxine	5433	PCB 114 (2,3,4,4',5-pentachlorobiphényl)
2573	1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzo-p-dioxine	5434	PCB123 (2',3,4,4',5-pentachlorobiphényl)
2575	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzo-p-dioxine	5435	PCB 157 (2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphenyl)
2586	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofurane	5436	PCB 167 (2,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl)
2588	1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzofurane	5437	PCB189 (2,3,3',4,4',5,5'-heptachlorobiphenyl)
2589	2,3,4,7,8-Pentachlorodibenzofurane	6616	Di(2-ethylhexyl)phtalate

5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

De manière globale, la situation de couverture des EA pour les substances de la réglementation s'est grandement améliorée depuis ces dernières années y compris pour des substances d'intérêt émergent. A ce jour, les OCILs ont pour mission de parfaire l'offre des EA pour les nouvelles molécules dans l'eau définies dans l'Arrêté de surveillance d'avril 2022. Sur ce sujet, le rôle d'AQUAREF pour développer, mettre en œuvre et/ou transférer des CILs de type EA est attendu par les utilisateurs.

Pour les paramètres soumis au rapportage à la Commission Européenne, le point très critique reste le manque d'EA pour la matrice biote. Des leviers, notamment financiers, pour soutenir la mise en place d'EA à court terme doivent être mis en place notamment au travers de la programmation AQUAREF.