

Réalisation de sommes de résultats dans un contexte de surveillance environnementale DCE et de surveillance des rejets

JP" Ghestem, P" Moreau (BRGM)ž S" Lardy Fontan, B" Lalere
(LNE)ž F" Lestremau (INERIS)ž A" Yari (IRSTEA)ž A" Grouhel
(IFREMER)

Avril 2019

Note de position

En partenariat avec



Avec le soutien de

Contexte de programmation et de réalisation

Cette note a été rédigée dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2017, dans le cadre du thème « Recommandations, aide à la décision ». Elle a été transmise à l'AFB le 3/4/2018. Elle a ensuite été discutée lors de la réunion annuelle AQUAREF AE DEB AFB du 24/11/2018. Suite à cette réunion il a été décidé de la réviser pour tenir compte des échanges et de la position des AE sur la prise en compte des codes remarque associés aux résultats. La référence à cette réunion est ajoutée au document le cas échéant.

Auteur (s) :

JP Ghestem, jp.ghestim@brgm.fr

P Moreau p.moreau@brgm.fr

BRGM

S Lardy Fontan sophie.lardy-fontan@lne.fr

B Lalere Beatrice.Lalere@lne.fr

LNE

F Lestremau Francois.LESTREMAU@ineris.fr

INERIS

A Yari anice.yari@irstea.fr

IRSTEA

A Grouhel Anne.Grouhel@ifremer.fr

IFREMER

Vérification du document :

C Feray christine.feray@ineris.fr

AQUAREF

Les correspondants

AFB : G Deronzier, N. Gaury, gaelle.deronzier@afbiodiversite.fr, nicolas.gaury@afbiodiversite.fr

BRGM : Jean Philippe GHESTEM, Direction des Laboratoires, jp.ghestim@brgm.fr

Référence du document : GHESTEM JP, MOREAU P, LARDY-FONTAN S., LALERE B, LESTREMAU F, YARI A., GROUHEL - Réalisation de sommes de résultats dans un contexte de surveillance environnementale DCE et de surveillance des rejets - Rapport AQUAREF 2017 - 8 p

Droits d'usage :	<i>Accès restreint</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>

1. Contexte

Les substances priorisées dans un objectif de surveillance environnementale sont pour la plupart des produits industriels identifiés par un numéro CAS (Chemical Abstracts Service). Certains de ces produits industriels sont en réalité des « mélanges » regroupant des substances qui, suivant les conditions analytiques, peuvent être séparées et donc identifiées et quantifiées de façon individuelle par les laboratoires.

Dans un objectif d'évaluation et de gestion, il est parfois demandé aux laboratoires de réaliser la « somme » de ces composés individuels afin de rendre compte du « mélange » identifié initialement et souvent plus « concret » ou « signifiant » du point de vue de la gestion car plus proche du produit commercial. Si elle n'est pas demandée aux laboratoires, la réalisation de ces sommes est faite par les gestionnaires.

Lors de la préparation de l'arrêté « surveillance » 2015 [1] et de l'avis relatif aux limites de quantification des couples « paramètre-matrice » de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques (version 2015 [2] révisée en 2017) , ce sont en grande majorité les substances individuelles de ces « mélanges » qui ont été référencées et qui font l'objet des listes de surveillance limitant ainsi pour les laboratoires le besoin de réaliser des « sommes ». Il reste cependant dans ces textes réglementaires quelques cas de substances pouvant être considérées comme des « sommes » compte tenu de l'identification par les laboratoires, dans leur processus analytique, des substances individuelles constituant la somme. L'arrêté « évaluation » [3] prescrit la réalisation de sommes de certains composés individuels cités dans l'arrêté surveillance (endosulfan, hexachlorocyclohexane, trichlorobenzène, ...).

Dans certains cas, les capacités analytiques des laboratoires ne sont pas suffisantes pour séparer des substances. C'est le cas par exemple des formes m-xylène et p-xylène qui ne sont pas séparées la plupart du temps par les laboratoires (coélution). Dans ce cas, le résultat rendu correspond à l'ensemble des formes m et p xylène mais sans que ce résultat soit issu d'un calcul (somme). Dans le tableau ci-dessous, ce résultat est considéré comme un résultat « individuel ».

Les tableaux ci-dessous rassemblent quelques exemples de substances faisant partie de listes de substances à surveiller au niveau national. Dans ces tableaux les codes CAS et SANDRE sont indiqués sous la forme : Substance (SANDRE, CAS).

Exemple de « composés somme » cités dans l'arrêté évaluation mais non cités dans les arrêtés surveillance/avis agrément	Composés individuels cités dans les arrêté surveillance et avis agrément (correspondant aux « composés somme » de la colonne 1)
Endosulfan (1743, 115-29-7)	Endosulfan alpha (1178, 959-98-8) Endosulfan beta (1179, 33213-65-9)
Heptachlore époxyde (1197, 76-44-8) Somme Heptachlore époxyde cis/trans (7706)	Heptachlore époxyde exo cis (1748, 1024-57-3) Heptachlore époxyde endo trans (1749, 28044-83-9)
Somme des Hexachlorocyclohexane (5537) <i>Hexachlorocyclohexane (codes SANDRE 1956 et 7990 gelés)</i>	Hexachlorocyclohexane alpha (1200, 319-84-6) Hexachlorocyclohexane beta (1201, 318-85-7) Hexachlorocyclohexane delta (1202, 319-86-8) Hexachlorocyclohexane gamma (1203, 58-89-9)
Hexabromocyclododécane ou HBCDD (7128; 3194-55-6)	Alpha-Hexabromocyclododecane (6651, 134237-50-6) Bêta-Hexabromocyclododecane (6652, 134237-51-7) Gamma-Hexabromocyclododecane (6653, 134237-52-8)

Exemple de « composés somme » cités dans l'arrêté évaluation et cités dans les arrêtés surveillance/avis agrément	Composés individuels non cités dans les arrêté surveillance et avis agrément (correspondant aux « composés somme » de la colonne 1)
Xylène (1780, 1330-20-7) <i>Xylène Ortho + Méta + Para (code 5431 gelé <u>non cité dans les arrêtés</u>)</i>	Ortho xylène (1292, 95-47-6) Para xylène (1294, 106-42-3) Méta xylène (1293, 108-38-3) Somme Méta/Para xylène (2925) (coélution : cf texte)
Cyperméthrine (1140, 52315-07-8)	8 isomères dont alphacyperméthrine (1812, 67375-30-8), zetacyperméthrine (7521, 97955-44-7)

Par ailleurs, pour des besoins de gestion, certains paramètres « sommes » ne pouvant pas être identifiés sous un numéro CAS commun ont été créés au niveau national ou européen à partir de l'agrégation de composés individuels de la même « famille chimique » ou de la même famille « d'usage ».

Exemples :

- Somme pesticides et métabolites
- Somme PBDE
- Somme dioxines
- Somme métaux
- Somme Heptachlore et heptachlore époxyde

La réalisation de ces différents types de sommes est pour l'instant peu harmonisée au sein des laboratoires et des gestionnaires. Cette note a pour objet de faire des recommandations pour harmoniser les pratiques et contribuer à améliorer la comparabilité des résultats pour les paramètres concernés.

Concernant l'accréditation, la position du COFRAC est maintenant de ne plus accréditer un laboratoire pour la réalisation d'une somme, sauf dans le cas où une disposition réglementaire ou normative explicite les conditions de réalisation de cette somme.

Cette note et les recommandations qui sont proposées n'ont pas de portée réglementaire. Elles constituent le bilan de réflexions menées au sein d'AQUAREF dans le cadre de l'appui apporté aux politiques publiques.

Dans la suite de ce document, des paramètres comme le xylène ou l'heptachlore époxyde sont considérés comme des « composés somme » compte tenu du fait qu'ils peuvent être analysés comme une somme de « composés individuels ».

2. Cadre réglementaire

La directive européenne 2009/90/CE sur l'assurance et le contrôle qualité [4] mentionne les exigences suivantes dans son article 5 sur le calcul des valeurs moyennes annuelles.

- *Lorsque les valeurs des mesurandes physicochimiques ou chimiques d'un échantillon donné sont inférieures à la limite de quantification, on indique comme résultat de la mesure la moitié de la valeur de la limite de quantification concernée pour le calcul des valeurs moyennes.*
- *Lorsque la valeur moyenne calculée des résultats de mesure visés au paragraphe 1 est inférieure à la limite de quantification, il est fait référence à la valeur en indiquant « inférieure à la limite de quantification ».*

- *Le paragraphe 1 ne s'applique pas aux mesurandes qui correspondent à la somme d'un groupe donné de paramètres physicochimiques ou de mesurandes chimiques, y compris leurs métabolites et produits de dégradation et de réaction. En pareil cas, les résultats inférieurs à la limite de quantification des substances individuelles sont remplacés par zéro.*

Dans cette note, ce dernier paragraphe a été pris en référence afin de définir un des principes de base des recommandations, à savoir un remplacement des valeurs inférieures à la LQ par zéro. Ce paragraphe peut s'appliquer à la réalisation d'une somme pour une station et une date donnée. Mais on peut aussi considérer qu'il s'applique dans le cas d'une moyenne annuelle pour ce type de paramètre « somme » et donc que la règle de remplacer les données non quantifiées par LQ/2 ne s'applique pas.

3. Recommandations

La notion de « somme » sur des paramètres de surveillance est complexe, notamment si l'on souhaite y associer une notion de limite de quantification. Aucune solution ou recommandation en termes de pratiques de réalisation de ces « sommes » n'est idéale. Elles sont toutes issues de compromis. Dans ce contexte, AQUAREF recommande les pratiques et orientations suivantes :

Liste de surveillance

- Eliminer au maximum des listes de surveillance les paramètres qui sont considérés comme une somme par les laboratoires en raison des possibilités analytiques de séparation de composés individuels au sein du paramètre considéré. A titre d'exemple, remplacer dans l'avis agrément le paramètre « Xylène » par les paramètres o-xylène et m/p xylène (les formes m et p xylène ne sont pas séparées dans les conditions usuelles de laboratoire).
- Afin de limiter les difficultés liées aux paramètres de type « somme » (hors paramètre de gestion comme les sommes pesticides, métaux, PBDE, dioxines, ...) et dans un objectif de surveillance, soit définir un seul paramètre « individuel » représentatif du « paramètre somme » soit surveiller tous les paramètres individuels.

Règles de calcul et règles pour les Limites de quantification

- Ne plus définir de LQ pour une somme, et donc ne plus considérer comme cela est parfois le cas, que la LQ de la somme est la somme des LQ des composés constitutifs de cette somme.
- Quand au moins une valeur est quantifiée sur un composé individuel, faire la somme des valeurs quantifiées (remplacer les valeurs <LQ par 0) et restituer cette valeur.
- Quand, pour tous les composés individuels, les valeurs sont inférieures à la LQ, il faudra indiquer que le résultat de la somme est « Non quantifié ». Afin de différencier ce résultat « Non quantifié » pour une somme, d'un résultat « Inférieur à la limite de quantification » pour un paramètre individuel (code remarque 10 dans la système SANDRE), AQUAREF propose de créer un code remarque spécifique « Somme non quantifiée » différent du code remarque 10. Les agences de l'eau ne sont pas favorables à cette option (réunion AQUAREF AE DEB AFB du 27/11/18) et privilégient le maintien de la codification actuelle et donc l'attribution du code remarque 10 à un résultat « non quantifié » d'une somme. AQUAREF rappelle que dans ce cas, il ne faudra pas tirer la conclusion que le résultat est inférieur à une LQ (à l'inverse de ce qui est fait pour une résultat sur un paramètre individuel). Par ailleurs, AQUAREF insiste sur la nécessité que la traçabilité soit parfaite (via un code méthode « somme ») sur le fait que ces résultats sont issus d'une somme.

- Fixer des règles pour les LQ des paramètres individuels d'une somme utilisée pour l'évaluation de l'état chimique ou écologique, notamment dans le contexte de la directive européenne QAQC : sur ce point la recommandation serait d'exiger que la LQ de chaque paramètre de la somme soit au maximum égale au tiers de la NQ(E) associée au paramètre « somme ». Les conséquences de cette recommandation en termes de conformité des données avec la directive européenne 2009/90/CE devront être étudiées notamment avec le ministère et l'AFB dans le cadre de l'arrêté et de l'avis agrément. Cette règle aurait la conséquence indirecte d'assouplir pour les laboratoires les exigences concernant les substances de la directive qui sont du type « somme » (ex : HCH, PBDE, ...). En effet, pour l'instant, les LQ pour les composés individuels de ces sommes ont été établies en France en divisant le tiers de la NQ(E) par le nombre de substances de la somme.
- A terme, ne plus définir de LQ pour les paramètres de type « somme » notamment dans le cadre de l'avis agrément.

Analyse

- Si les solutions étalons sont disponibles commercialement, recommander pour l'analyse la détermination des composés individuels et non des composés « mélange ».

Bancarisation

- Associer au résultat d'une somme (pour lequel il ne serait plus fourni de LQ), une information sur les LQ des méthodes utilisées pour l'analyse des paramètres individuels (ex : min ou max des LQ individuelles à fournir par exemple dans le champ LQ des scénarios EDILABO. AQUAREF recommande la valeur max des LQ individuelles. Cette valeur semble plus pertinente que la valeur min, car elle renseigne notamment sur d'éventuelles substances non quantifiées mais qui auraient été analysées avec des LQ élevées. Cette position d'utiliser la LQ max est validée par les AE lors de la réunion AQUAREF AE DEB AFB du 24/11/2018. Dans le cas de paramètres comme les dioxines pour lesquels les facteurs multiplicatifs des paramètres de la somme sont différents de 1, l'information qui devrait être associée au résultat de la somme devrait être la valeur max des ($LQ_{\text{paramètre } i} * \text{facteur multiplicatif}_{\text{paramètre } i}$) et non la LQ_{max} .
- Identifier les résultats issus d'un calcul « somme » dans les bases de données
 - via le code méthode (qui devrait être rendu obligatoire)
 - au niveau du code remarque sur l'analyse, AQUAREF recommande de tracer que l'information dans le champ LQ ne correspond pas à une « vraie LQ » sur le paramètre mais correspond à une information qualitative sur les LQ des substances individuelles de la somme (par exemple via la création de codes remarques correspondant aux situations de « Somme non quantifiée » et « Somme quantifiée ». Comme indiqué précédemment, les AE ne sont pas favorables à cette recommandation. Elles privilégient le maintien de la structure actuelle, à savoir l'application des codes remarque 1 (quantifié) ou 10 (non quantifié).

Sur la base de ces recommandations, il faut noter que dans les bases de données, certains résultats « quantifiés » pourraient être inférieurs à l'information sur la LQ qu'il est proposé d'associer au résultat de la somme (et qu'AQUAREF recommande de fixer au niveau de la LQ la plus forte des composés individuels). Il a été vérifié auprès de la cellule SANDRE que cette situation n'entraîne pas en conflit avec des règles de cohérence établies au niveau des échanges EDILABO.

Enfin, AQUAREF s'interroge sur l'intérêt de tracer et de bancariser le nombre de résultats quantifiés dans la somme. Il est également proposé que des travaux soient menés afin de fournir aux laboratoires des méthodes simples d'estimation des incertitudes sur les résultats issus de somme.

4. Conclusion

Toutes ces recommandations et le choix éventuels qui seront faits ne sont pas neutres en termes d'évolution soit des bases de données, soit des pratiques des laboratoires et des gestionnaires quant aux formats d'échanges. Toutefois, ils semblent nécessaires afin d'harmoniser les pratiques. Dans leur principe, elles sont par ailleurs en phase avec le domaine des eaux de consommation. En effet, l'ANSES (Laboratoire d'Hydrologie de Nancy) avait déjà proposé en 2013 quelques recommandations dont certaines ont été reprises dans les recommandations ci-dessus (notion de « résultat non quantifié » pour une somme sans notion de LQ). Des documents référentiels en cours de préparation et à destination des laboratoires opérant dans le cadre du contrôle sanitaire des eaux devraient confirmer ces recommandations de l'ANSES.

5. Bibliographie

[1] Arrêté du 7 août 2015 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

[2] Avis relatif aux limites de quantification des couples «paramètre-matrice» de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques – 8/11/2015

[3] Arrêté du 27 juillet 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface

[4] Directive 2009/90/CE de la commission du 31 juillet 2009 établissant, conformément à la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux