

Substances orphelines de Comparaisons InterLaboratoires (CILs) de type essais d'aptitude dans le contexte de l'agrément du ministère de l'environnement

S. Raveau, S. Lardy-Fontan, N. Guigues

Septembre 2020

Note de synthèse

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2019, au titre de l'action « E » « Garantir la qualité des données bancarisées ».

Auteur (s) :

Sandrine Raveau

LNE

sandrine.raveau@lne.fr

Sophie Lardy-Fontan

LNE

sophie.lardy-fontan@lne.fr

Nathalie Guigues

LNE

nathalie.guigues@lne.fr

Approbateur :

Sophie Vaslin-Reimann

LNE

sophie.vaslin-reimann@lne.fr

Vérification du document :

Marie-Pierre Strub

INERIS

marie-pierre.strub@ineris.fr

Jean-Philippe Ghestem

BRGM

jp.ghestim@brgm.fr

Les correspondants

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

LNE : Sophie Vaslin-Reimann, sophie.vaslin-reimann@lne.fr

Référence du document : S. Raveau, S. Lardy-Fontan et N. Guigues - Substances orphelines de Comparaisons InterLaboratoires (CILs) de type essais d'aptitude dans le contexte de l'agrément du ministère de l'environnement Rapport Aquaref 2019, 9 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.....	6
4. DISPONIBILITE DES CIL DE TYPE EA POUR LES SUBSTANCES REGLEMENTEES DANS LA MATRICE BIOTE	7
5. CONCLUSIION ET PERSPECTIVES.....	9

Liste des tableaux :

Tableau 1 : Couples [paramètres/Eaux de surface] orphelins de CIL (EA)	6
Tableau 2 : Couples [paramètres/Eaux de rejets] orphelins de CIL (EA)	6
Tableau 3 : Couples [paramètres/sédiments continentaux] orphelins de CIL (EA)	7
Tableau 4 : Couples [substances / poisson (chair)] orphelins de CIL (EA).....	8
Tableau 5 : Couples [paramètres/bivalves] orphelins de CIL (EA)	9

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 disponible sur le site Aquaref selon les informations transmises par les OCIL français avec lesquels des interactions particulières ont pu être mises en place (BIPEA) et la consultation de la base de données Eptis (www.eptis.com).

Cet inventaire ne revendique aucun caractère d'exhaustivité, car il est fondé sur la disponibilité d'informations sur les sites internet des OCIL 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 de qualité variable. 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

Une première analyse met en avant que l'offre d'essais d'aptitude disponibles pour les substances/paramètres de la surveillance eau s'est étoffée depuis la dernière mise à jour, en 2018. En effet, d'après l'analyse réalisée, seuls 10 paramètres ne semblent pas être couverts par un EA pour les eaux de surface (Tableau 1) et 4 pour les eaux de rejets (Tableau 2). Ces paramètres manquants, notamment dioxines et furanes, toxaphène et chlordécone sont des substances hydrophobes, difficiles à maîtriser d'un point de vue analytique. Peu de laboratoires ont engagé des démarches 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.

Pour les hydrogencarbonates, des essais d'aptitude sur le TAC existent et permettent d'évaluer de manière indirecte la capacité des laboratoires.

Il est à noter que dans le cadre de ce travail, la distinction entre eaux douces et eaux marines n'a pas été effectuée. Plusieurs raisons peuvent être avancées : la première est que, à l'heure actuelle, l'Ifremer ne recommande pas d'effectuer une surveillance sur cette matrice et recommande le recours à des matrices intégratives faisant l'objet d'une surveillance intégrative (biote, sédiments). La deuxième est que très peu de laboratoires se sont engagés sur des démarches de manque d'agrément sur cette matrice et donc de fait il n'existe pas de circuits spécifiques en France sur cette matrice. En Europe, Quasimeme organise des essais d'aptitude sur cette matrice pour les paramètres appartenant aux classes chimiques suivantes, notamment substances prioritaires et substances dangereuses prioritaires : nutriments, métaux, mercure, composés organiques volatiles, composés halogénés, pentachlorophénol, triazines, composés organophosphorés, chlorophylle et phéopigments, organolétains, hydrocarbures aromatiques polycycliques.

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

SANDRE	Paramètre
1327	Hydrogénocarbonates
1738	Dibromoacétonitrile
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
2773	Diméthylamine
5248	Octachlorodibenzofuranne
5597	Daminozide
7141	1,3,5-benzèneetriol

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

SANDRE	Paramètre
1279	Toxaphène
1866	Chordécone
2611	2chlorobuta1,3diène
2612	Hexachlorocyclopentadiène

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

Concernant les sédiments marins, la couverture est quasi de 100% avec un seul paramètre non couvert : le monophénylétain cation [7497]. 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, la diversité des paramètres à couvrir est beaucoup plus importante avec notamment un nombre important de paramètres issus des campagnes de surveillance prospective : phtalates, pesticides, hormones et résidus médicamenteux pour lesquels le nombre de laboratoires à avoir engagé des démarches 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
1094	Lambda cyhalothrine	5396	Estrone
1149	Deltaméthrine	5400	Noréthindrone
1194	Flusilazole	5921	Tetraméthrine
1234	Pendiméthaline	6215	Diisononyl phtalate
1278	Toluène	6366	NP1OE
1359	Cyprodinil	6369	NP2OE
1462	n-Butyl Phtalate	6536	4-Méthylbenzylidène camphor
1523	Perméthrine	6618	Galaxolide
1584	Biphényle	6657	Tetrabromobisphénol A bis(2,3-dibromopropyl ether)
1631	1,2,4,5-tetrachlorobenzène	6658	Diisodecyl phtalate
2925	Somme Xylène meta+para		
1292	Xylène ortho	6664	Méthyl triclosan
1814	Diflufenicanil	6686	Octocrylene
1924	Butyl benzyl phtalate	6716	Amiodarone
1952	Oxyfluorène	6989	Triclocarban
2010	1,2,3,4-Tetrachlorobenzene	7020	Plomb diethyl
2013	Anthraquinone	7099	2,6-di-tert-butyl-4-phenylphenol
2536	1,2,3,5-Tetrachlorobenzene	7101	4-sec-Butyl-2,6-di-tert-butylphenol
2547	Fluroxypyr-meptyl	7102	Anthanthrène
2610	4-tert-butylphénol	7118	Diosgenin
3383	Dodécyl phénol	7129	Irganox 1076
5325	Diisobutyl phthalate	7140	Midazolam
5360	Clotrimazole		

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

La disponibilité de CILs 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, l'offre est peu adaptée au besoin réglementaire de la surveillance environnementale (représentativité des matrices et niveaux ciblés) car essentiellement orientée pour répondre aux besoins de l'agroalimentaire. Concernant les circuits des deux principaux OCIL 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. De plus, à l'occasion du workshop organisé par AQUAREF en 2019, AGLAE a confirmé qu'il n'engagerait aucun développement de circuits d'EA sur ces matrices¹. En effet, AGLAE est donc en attente de directives des autorités sur la question du choix entre matériaux naturellement contaminés et matrices dopées. Dans cette attente, AGLAE ne prévoit pas de proposer des essais sur matrices dopées, qu'elle juge non représentatives.

Les tableaux 4 et 5 présentent les couples [paramètres/poissons (chair)] 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 réglementaires sur la matrice gammare, de fait aucun tableau listant les paramètres manquants n'est mis en avant dans ce document. Des travaux AQUAREF²³ ont été engagés sur le

¹ https://www.aquaref.fr/system/files/Aquaref_E1h2_2018_Workshop_Biote_materiau_EIL_0.pdf

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

sujet et la question de leur transfert ou poursuite devra être posée dans le cadre des prochains exercices de programmation AQUAREF.

Des comparaisons interlaboratoires sont organisées par le LABERCA (dioxines et HAP notamment) et l'ANSES (pesticides, métaux) dans le cadre de leurs missions de laboratoires nationaux de référence dans le(s) domaine(s) de l'agroalimentaire. De même les laboratoires de référence européens organisent de tels EA. Cependant, la possibilité que ces exercices puissent s'ouvrir aux laboratoires officiant dans le domaine de la surveillance de l'environnement n'est pas assurée de même que la garantie que les matériaux d'essais qui sont proposés dans ces circuits répondent aux besoins de l'environnement. Ces CILs/EA ne sont pas référencés sur Eptis.

Dans le cadre d'autres travaux connexes du programme AQUAREF 2020 thème A, des échanges avec les parties prenantes : laboratoires de référence LABERCA, ANSES, Cofrac, auditeurs experts du domaine agroalimentaire, AQUAREF et OFB sont programmées. Ces points seront à l'ordre du jour de ces échanges et des propositions devraient émerger.

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

SANDRE	Paramètre	SANDRE	Paramètre
1191	Fluoranthène	2562	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxine
1115	Benzo(a)pyrène	5248	Octachlorodibenzofurane
6616	Di(2-ethylhexyl)phtalate	5433	PCB 114
1888	Pentachlorobenzène	1089	PCB 126
2566	1,2,3,4,6,7,8,9-Octachlorodibenzo-p-dioxine	5435	PCB 157
2575	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzo-p-dioxine	5436	PCB 167
2596	1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzofurane	1090	PCB 169
2597	1,2,3,4,7,8,9-Heptachlorodibenzofurane	1091	PCB 77
2571	1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzo[b,e][1,4]dioxine	5432	PCB 81
2591	1,2,3,4,7,8-hexachlorodibenzofurane	5434	PCB123
2592	1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzofurane	5437	PCB189
2572	1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzo-p-dioxine	2569	1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo-p-dioxine
2594	1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzofurane	2593	2,3,4,6,7,8-Hexachlorodibenzofurane
2573	1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzo-p-dioxine	2589	2,3,4,7,8-Pentachlorodibenzofurane
2588	1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzofurane	2586	2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofurane

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

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

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 notamment pour la matrice eaux y compris pour des substances d'intérêt émergent. 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 techniques et financiers, pour soutenir la mise en place d'EA à court terme doivent être mis en place notamment au travers de la programmation AQUAREF (par exemple études de faisabilité, transfert aux OCILs). Par ailleurs, une veille au niveau européen a aussi été réalisée afin de pouvoir intégrer des essais DCE compatible développés dans d'autres pays européens (du moment que les échanges puissent se passer en français ou en anglais).

La révision de l'arrêté de surveillance, notamment concernant les substances pertinentes à surveiller (SPAS), basée sur les données de surveillance acquises au cours du précédent exercice et l'exercice de priorisation à la suite de la campagne émergents nationaux du réseau de surveillance prospectif (EMNAT-RSP) est en cours. Une nouvelle analyse des manques et besoins devra donc de fait être réalisée à nouveau en 2021. Sur ce sujet, le rôle d'AQUAREF pour développer, mettre en œuvre et/ou transférer des CILs de type EA est attendu par à la fois les prescripteurs et les participants potentiels.