

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

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

Juillet 2021

Note de synthèse

Avec le soutien de

Contexte de programmation et de réalisation

Cette synthèse a été réalisée dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2020, au titre du thème « 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 :

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 2020 - 8 p

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>

1. Contexte

Depuis 2015, AQUAREF réalise un inventaire des circuits de Comparaisons InterLaboratoires (CILs) de type Essais d'Aptitude (EA) proposés par les Organismes de Comparaisons InterLaboratoires (OCILs) 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 OCILs français (AGLAE et BIPEA) 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 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 sont de qualité variable. De fait, il ne doit pas être considéré comme un document opposable, mais comme un outil pour les laboratoires, les auditeurs qualité 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. Disponibilité des CIL de type EA pour les substances réglementées dans la matrice eau

Une première analyse met en avant que l'offre d'EA disponibles pour les substances/paramètres de la surveillance eau ne s'est pas étoffée depuis la dernière mise à jour, en 2019. En effet, d'après l'analyse réalisée, seuls 9 paramètres (un paramètre de moins qu'en 2019) 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 hydrogénécarbonates, des essais d'aptitude sur le TAC (Titre alcalimétrique complet) existent et permettent d'évaluer de manière indirecte l'aptitude des laboratoires.

Il est à noter que dans le cadre de ce travail, la distinction entre eaux douces et eaux marines a été effectuée même si à l'heure actuelle il n'est pas recommandé pas d'effectuer une surveillance sur cette matrice mais plutôt d'avoir recours à des matrices intégratives comme les sédiments et le biote) faisant l'objet d'une surveillance annuelle. La deuxième raison est que très peu de laboratoires se sont engagés sur des démarches d'agrément sur cette matrice et donc de fait il n'existe pas de circuits spécifiques en France sur cette dernière. 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 (dont mercure), composés organiques volatiles, composés halogénés, pentachlorophénol, triazines, composés organophosphorés, chlorophylle et phéopigments, organoétains, 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
7141	1,3,5-benzènetriol

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

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

3. Disponibilité des CIL de type EA pour les substances réglementées dans la matrice sédiment

Concernant les sédiments marins, la couverture est complète. La surveillance en milieu marin est centrée sur des 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 dits SPAS (substances pertinentes à surveiller) issus des campagnes de surveillance prospective : phtalates, pesticides, hormones et résidus médicamenteux pour lesquels le nombre de laboratoires ayant 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	Tetrabromobisphenol A bis(2,3-dibromopropyl ether)
1631	1,2,4,5-tetrachlorobenzène	6658	Diisodecyl phtalate
2925	Somme Xylène meta+para	6664	Méthyl triclosan
1292	Xylène ortho	6686	Octocrylene
1814	Diflufenicanil	6716	Amiodarone
1924	Butyl benzyl phtalate	6989	Triclocarban
1952	Oxyfluorène	7020	Plomb diethyl
2010	1,2,3,4-Tetrachlorobenzene	7099	2,6-di-tert-butyl-4-phenylphenol
2013	Anthraquinone	7101	4-sec-Butyl-2,6-di-tert-butylphenol
2536	1,2,3,5-Tetrachlorobenzene	7102	Anthanthrène
2547	Fluroxypyr-meptyl	7118	Diosgenin
2610	4-tert-butylphénol	7129	Irganox 1076
3383	Dodécyl phénol	7140	Midazolam
5325	Diisobutyl phthalate		
5360	Clotrimazole		

4. Disponibilité des CIL de type EA pour les substances réglementées 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 (Tableaux 4 et 5). 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 dopés. 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 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.

En 2021, BIPEA a développé un nouvel essai d'aptitude sur la matrice biote suivante : filet de poisson broyé. Les paramètres cibles sélectionnés sont les suivants :

- HAP (les 16 HAP + 2-méthylnaphtalène et 2-méthylfluoranthène)
- Pentachlorobenzène, Hexachlorobenzène, Heptachlore et Heptachlore époxyde, et Dicofol
- PBDE 28, PBDE 47, PBDE 99, PBDE 100, PBDE 153, PBDE 154, PBDE 183, PBDE 209
- Mercure

Cet essai n'est pas mentionné dans le tableau car il est proposé à titre expérimental. Cependant,

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

comme cet essai n'a pas rencontré un vif succès (nombre de participants faible), BIPEA va s'orienter vers des EA sur d'autres matrices biote.

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 manquant n'est mis en avant/disponible dans ce document. Des travaux AQUAREF²³ ont été engagés sur le sujet et la question de leur transfert auprès des organisateurs d'essai d'aptitude et de la poursuite des études pour intégrer d'autres substances, devra être posée dans le cadre des prochains exercices de programmation AQUAREF.

Des CILs 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 programmés. 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

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) gammare 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 « gammare » pour la mise en oeuvre de la surveillance chimique sur biote - résultats d'une comparaison interlaboratoires 2020, Rapport AQUAREF, 29 pages

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	Octachlorodibenzofurane

5. Conclusion 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 compatibles développés dans d'autres pays européens (du moment que les échanges puissent être réalisés 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, les listes ESO, les PSEE (polluants spécifiques de l'état écologique), les substances RSDE. Une importante mise à jour de la liste des substances en lien avec la révision de l'arrêté surveillance sera nécessaire. Une nouvelle analyse des manques et besoins devra donc être réalisée en 2022. Cette analyse sera réalisée dans les prochains programmes d'actions d'Aquaref et elle pourrait également impliquer à terme des réflexions communes avec les acteurs de la santé notamment le LHN de Nancy. 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.