



# MERS REGIONALES

PROGRAMME DES NATIONS UNIES POUR L'ENVIRONNEMENT

JUILLET 1994

*Programmes de  
surveillance continue des  
contaminants utilisant des  
organismes marin :  
Assurance de la Qualité et  
Bonne Pratiques de Laboratoire*

*Méthodes de référence pour les études de la pollution marine, No. 57*

Préparé en coopération avec



FAO

---

PNUE 1994

NOTE: Le présent document a été préparé conjointement par la Commission océanographique intergouvernementale (COI), l'Agence internationale de l'énergie atomique (AIEA), l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) et le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE) dans le cadre du projet FP 5102-88-03.

La référence bibliographique de ce document peut être donnée comme suit:

PNUE/COI/AIEA/FAO: Programmes de surveillance continue des contaminants utilisant des organismes marins: Assurance de la qualité et bonnes pratiques de laboratoire. Méthodes de référence pour les études de la pollution marine, No. 57, PNUE 1994.

## PREFACE

Le Programme pour les mers régionales a été entrepris par le PNUE en 1974. Depuis cette époque, le Conseil d'administration du PNUE a appuyé à plusieurs reprises une approche régionale de la lutte contre la pollution des mers et de l'aménagement des ressources marines et côtières, et il a invité à élaborer des plans d'action régionaux. Le Programme pour les mers régionales couvre actuellement dix régions et plus de 120 Etats côtiers y participent <sup>1, 2</sup>.

L'un des éléments de base des plans d'action parrainés par le PNUE dans le cadre du Programme pour les mers régionales concerne l'évaluation de l'état de l'environnement marin et de ses ressources, et des sources et des tendances de la pollution, ainsi que des effets de la pollution sur la santé humaine, les écosystèmes marins et les agréments de la mer. Pour aider ceux qui participent à cette activité et pour assurer que les données fournies par cette évaluation soient comparables à l'échelle mondiale et contribuent ainsi au Système mondial PNUE de surveillance continue de l'environnement (GMS), une série de méthodes de référence et de lignes directrices pour les études sur la pollution marine est en cours de préparation dans le cadre d'un programme de soutien technique d'ensemble prévoyant la fourniture d'avis d'experts, la préparation de méthodes et matériels de référence, des activités de formation et l'assurance de la qualité des données <sup>3</sup>. Les méthodes sont recommandées pour adoption aux gouvernements participant au Programme pour les mers régionales.

Les méthodes et lignes directrices sont préparées en coopération avec les organes spécialisés appropriés du système des Nations Unies ainsi qu'avec d'autres organisations, et sont testées par un certain nombre d'experts compétents dans les domaines correspondant aux méthodes décrites.

Les méthodes et lignes directrices sont décrites autant que possible dans le style utilisé par l'Organisation internationale de normalisation (ISO).

Les méthodes et lignes directrices publiées dans la série PNUE de Méthodes de référence pour les études de la pollution marine ne sont pas considérées comme finales. Il est prévu de les réviser périodiquement compte tenu de l'évolution de notre connaissance des problèmes, de celle de l'instrumentation disponible pour l'analyse et des besoins effectifs des utilisateurs. Pour faciliter ces révisions, ces derniers sont invités à faire parvenir leurs observations et suggestions au:

Laboratoire d'Etude de l'Environnement Marin  
 Agence Internationale de l'Energie Atomique  
 Laboratoire International de Radioactivité Marine  
 BP No. 800  
 MC 98012, MONACO

qui assume la coordination technique de l'élaboration, du contrôle et de l'interétalonnage des Méthodes de référence.

---

<sup>1</sup> PNUE: Réalisations et projets d'extension du programme du PNUE pour les mers régionales et des programmes comparables relevant d'autres organismes. PNUE: Rapports et études des mers régionales No. 1. PNUE, 1982

<sup>2</sup> P. HULM: Une stratégie pour les mers. Le Programme pour les mers régionales: Passé et avenir. PNUE, 1983

<sup>3</sup> PNUE/IAEA/COI: Méthodes et matériels de référence: un programme d'aide étendue pour l'évaluation de la pollution marine régionale et globale. PNUE 1990

La présente méthode de référence offre des lignes directrices pour l'instauration de procédures d'assurance de la qualité (AQ) et de bonnes pratiques de laboratoire (BPL) dans les laboratoires se consacrant à la surveillance continue des contaminants dans les organismes marins. Les lignes directrices se fondent sur l'expérience de laboratoires participant à d'importants programmes internationaux de surveillance, notamment ceux du Programme PNUE pour les mers régionales, le Conseil international pour l'exploration de la mer (CIEM) et les divers programmes régionaux de la COI. L'assurance de la qualité est un volet essentiel de tout programme de surveillance continue et elle constitue le seul moyen de garantir la comparabilité des données - faute de telles procédures, les notifications de données seraient dénuées de sens.

La première édition de la Méthode de référence pour les études de la pollution marine n° 57 a été établie en coopération avec la Commission océanographique intergouvernementale (COI), l'Agence internationale de l'énergie atomique (AIEA) et l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO). Elle intègre des observations reçues du Groupe conjoint COI/PNUE d'experts sur les méthodes, les normes et l'interétalonnage (GEMSI) du GIPME qui a revu les lignes directrices. Hommage est rendu avec gratitude à tous ceux qui ont contribué à l'élaboration de cette méthode de référence.

## Table des matières

	<b>Page:</b>
1. Objet et champ d'application	1
2. Références	1
3. Introduction	2
4. Buts des programmes de surveillance continue	3
5. Stratégie d'échantillonnage	4
6. Santé publique	4
7. Points chauds	5
8. Etudes de base et études des tendances	6
9. Stockage et pré-traitement des échantillons	8
10. Assurance de la qualité des analyses	9
11. Documentation et notification des données	11
12. Appendice 1 - Sélection d'organismes aux fins de la surveillance	13
13. Appendice 2 - Exactitude, précision et limite de détection des mesures analytiques	14
14. Appendice 3 - Matériaux de référence	18
15. Appendice 4 - Exercices d'intercomparaison	21
16. Appendice 5 - Courbes de contrôle de la qualité des analyses	24



## 1. OBJET ET CHAMP D'APPLICATION

La présente publication énonce des lignes directrices en vue d'obtenir des données fiables et pertinentes lors des programmes de surveillance continue où des contaminants sont mesurés dans des organismes marins. Elle expose les précautions à prendre à chacune des étapes de la procédure, depuis la planification et l'échantillonnage jusqu'à la publication des relevés de données.

## 2. REFERENCES

- GORDON, M., KNAUER, G.A. and MARTIN, J.H. (1980). Mytilus californianus as a bio-indicator of trace metal pollution: Variability and statistical considerations. *Marine Pollution Bulletin* 11:195-198.
- ISO (1981). Terms and definitions used in connection with reference materials. International Standards Organization Guide 30, ISO Geneva, 5pp.
- ISO (1989). Uses of certified reference materials. International Standards Organization Guide 33, ISO Geneva, 12pp. (obtainable from ISO, Case Postale 56, CH-1211 Geneve 20, Switzerland).
- KEITH, L.H., CRUMMETT, W., DEGAN, J., LIBBY, R.A., TAYLOR, J.K. and WENTLER, G. (1983). Principles of environmental analysis. *Analytical chemistry* 55:2210-2218.
- STANDING COMMITTEE OF ANALYSTS (1980). General principles of sampling and accuracy of results. Standing Committee of Analysts, Methods for the examination of waters and associated materials. U.K. Dept. of the Environment, London. (obtainable from HMSO, 49 High Holborn, London WC1V 6HB, UK).
- TAYLOR, J.K. (1985). Standard Reference Materials: Handbook for SRM Users. NBS Special Publication 260-100, U.S. Dept. of Commerce, Washington D.C., USA. (Obtainable from National Institute of Science and Technology (formerly NBS), Office of Standard Reference Materials, Gaithersburg, MD 20899, USA).
- UNEP/FAO/IAEA/IOC (1984). Sampling of selected marine organisms and sample preparation for trace metal analysis. Reference Methods for Marine Pollution Studies No. 7, Rev. 2, UNEP, Nairobi.
- UNEP/FAO/IAEA (1984). Sampling of selected marine organisms and sample Preparation for the analysis of chlorinated hydrocarbons. Reference Methods for Marine Pollution Studies No. 12, Rev. 1, UNEP, Nairobi.
- VIJVERBERG, F.A.J.M. and W.P. COFINO (1988). Good Laboratory Practice and Quality Assurance. ICES Techniques in Marine Environmental Sciences No. 6, Copenhagen. (Obtainable from the International Council for the Exploration of the Seas, Paelgade 2-4, DK-1216, Copenhagen K. Denmark).

### 3. INTRODUCTION

Nombreux sont les laboratoires qui participent activement à des programmes de surveillance continue de la pollution marine sous les auspices du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE), de la Commission océanographique intergouvernementale (COI), de l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO). Ces organisations ont fait part de leurs préoccupations concernant la qualité des données émanant de tels programmes, et notamment l'exactitude et la comparabilité des données obtenues par les divers laboratoires. Pour s'attaquer à ce problème, elles ont encouragé les laboratoires à participer à des exercices d'intercomparaison, elles ont veillé à ce que les laboratoires moins expérimentés assistent à des ateliers consacrés aux analyses et à ce que des méthodes de référence analytiques soient établies et distribuées aux participants des divers programmes des mers régionales.

Il convient toutefois de souligner que l'acquisition de données fiables et pertinentes de la qualité voulue concernant les contaminants dans les échantillons marins ne dépend pas seulement de la réalisation de mesures analytiques exactes. La qualité globale des données dépend aussi de trois autres facteurs, à savoir:

un programme d'échantillonnage représentatif et valable;

une procédure appropriée de stockage et de pré-traitement des échantillons après prélèvement et avant analyse;

et

une procédure d'évaluation des données.

Faute d'accorder l'attention requise à ces quatre facteurs avant et pendant l'exécution du programme de surveillance, il se peut que les buts du programme ne soient pas atteints et que soient gaspillés, entre autres ressources précieuses, du temps, du personnel et des moyens matériels. Le terme utilisé pour rendre compte de la démarche adoptée pour ce travail est celui d'"assurance de la qualité". On entend par assurance de la qualité l'ensemble des étapes qui sont nécessaires pour garantir l'obtention de données d'une qualité appropriée pour servir les buts définis d'un programme de surveillance.

Le présent document a pour objet de fournir une orientation générale sur l'assurance de la qualité et de tracer à grands traits la démarche que les laboratoires pourraient adopter pour atteindre le ou les buts spécifiques de chaque programme de surveillance continue. Comme la plupart des laboratoires s'attachent actuellement à des programmes utilisant des organismes marins, le présent document se bornera à cet aspect.

Le travail de l'assurance de la qualité démarrant dès que la décision est prise de s'engager dans la surveillance continue de la pollution marine, il convient de commencer par l'examen des différents buts que les laboratoires peuvent souhaiter poursuivre au titre de ce travail.



#### 4. BUTS DES PROGRAMMES DE SURVEILLANCE CONTINUE

Il est possible de recenser quatre grands buts pour les programmes comportant la collecte et l'analyse d'organismes marins pour y déterminer les trois principaux groupes de contaminants (métaux, composés organochlorés et hydrocarbures de pétrole). Ce sont:

- (i) La mesure, à des fins de santé publique, des niveaux de contaminants dans les organismes marins comestibles.
- (ii) L'identification des zones fortement contaminées de la mer ("points chauds") où les niveaux de contaminants sont au moins supérieurs d'un ordre de grandeur à ceux des zones propres ou non contaminées.
- (iii) La détermination des niveaux de contaminants présents dans les organismes marins (autrement dit, une "étude de base").
- (iv) L'évaluation des évolutions en fonction du temps (tendances) des concentrations de contaminants dans les organismes.

Chacun de ces programmes entraîne pour les laboratoires des exigences différentes en ce qui concerne la méthode et les précautions à prendre dans la collecte, le stockage et l'analyse des échantillons. Ces aspects font l'objet ci-après d'un examen détaillé dans le cadre des grands objectifs de chaque programme.

**Il est d'une très grande importance que l'enquêteur énonce d'une façon claire et sans équivoque quels sont les buts et objectifs du travail avant de se lancer dans tout programme de surveillance continue. C'est seulement à cette condition qu'il sera nettement établi quel type d'information sera requis, et par conséquent quels critères seront fixés pour la collecte, le stockage et l'analyse des échantillons. Le temps passé à définir les buts et objectifs et à planifier les divers éléments du travail sur le terrain et en laboratoire sera toujours payé de retour par un surcroît de rentabilité et d'efficacité du programme.**

Une bonne planification permet d'éviter des échantillonnages et analyses inutiles, autrement dit elle répond à la visée première d'un programme qui est de remplir des objectifs essentiels plutôt que des objectifs souhaitables. Il est également facile d'élargir un tel programme si l'on dispose des crédits nécessaires. De plus, si des plans sont établis d'avance quant à la façon d'utiliser les données qui seront recueillies, ils contribueront à concevoir le travail sur le terrain et en laboratoire. Enfin, il incombe de procéder à des examens réguliers du programme de travail afin d'évaluer dans quelle mesure les objectifs sont bien atteints. Ces examens peuvent permettre de réduire les échantillonnages et les analyses, et le temps ainsi gagné peut être utilement employé ailleurs. Ils peuvent également permettre d'apprécier où il convient de redoubler d'effort; l'anticipation précoce du surcroît de travail peut ménager du temps pour prévoir les effectifs et autres ressources nécessaires.

## 5. STRATEGIE D'ECHANTILLONNAGE

Si la stratégie d'échantillonnage n'est pas très soigneusement conçue, les données tirées des mesures peuvent ne pas répondre aux besoins du programme. Etant donné, comme le montre l'expérience passée, qu'il convient de consacrer des efforts considérables à la surveillance à long terme, il importe donc de veiller à ce que cela soit fait de la manière la plus rentable et la plus efficace.

Une bonne planification nécessite un temps et une réflexion considérables; il ne faut jamais se laisser convaincre d'expédier cet aspect du travail et s'assurer que toutes les disciplines concernées ont été consultées avant qu'une dernière main ne soit mise aux plans.

Lors de la conception d'un programme représentatif et valable d'échantillonnage recourant à des organismes marins, il est un certain nombre de points qui sont à examiner:

- a) où les échantillons doivent-ils être prélevés?
- b) quels organismes sont à sélectionner pour l'analyse?
- c) quand faut-il effectuer l'échantillonnage et quelle fréquence de prélèvement est-elle indiquée?
- d) combien d'organismes faut-il prélever à chaque occasion d'échantillonnage et quelles sont la ou les tailles à inclure dans chaque échantillon?; et
- e) quels sont le ou les tissus du ou des organismes à retenir pour l'analyse?

Chacun de ces points sera abordé ci-dessous pour chacun des grands buts précités, à savoir: santé publique, points chauds, étude de base et étude des tendances.

## 6. SANTE PUBLIQUE

6.1 Comme le programme a pour but d'évaluer le niveau de contaminants dans des espèces comestibles, le mieux serait que les échantillons soient prélevés aux points de vente publics, autrement dit sur les marchés au poisson. Sinon, les scientifiques peuvent recueillir les poissons et mollusques/crustacés dans les principales aires de pêche.

6.2 La sélection des organismes doit être dictée par les habitudes alimentaires de la population. On peut les identifier en se livrant à une enquête sur les espèces vendues sur le marché, en obtenant des renseignements auprès de collègues travaillant dans des administrations qui s'occupent de ces questions ou bien, en l'absence de tels renseignements, en distribuant un questionnaire à une fraction représentative du public.

6.3 A moins que certaines espèces ne relèvent d'une pêche saisonnière, les échantillons peuvent être prélevés à tout moment de l'année. Théoriquement, toutes les espèces devraient être échantillonnées en même temps pour qu'on puisse se forger un tableau synoptique des niveaux de contaminants. Un programme de surveillance caractéristique pourrait consister en une enquête tous les cinq ans. Mais il se peut que les ressources disponibles permettent de mener des enquêtes plus fréquentes, à supposer que les résultats en indiquent la nécessité (autrement dit, si les concentrations de contaminants dans les denrées alimentaires révèlent un dépassement des limites tolérables). Cette fréquence accrue d'échantillonnage devrait se limiter aux espèces "dont les limites tolérables de contaminants sont dépassées".

6.4 La ou les tailles des organismes à échantillonner devraient se fonder sur les renseignements obtenus sur le marché au poisson. Si des spécimens de grande ou petite taille sont vendus au public, il convient d'en tenir compte dans la composition de l'échantillon. Le nombre d'organismes dans chaque échantillon peut être en partie conditionné par l'importance de l'espèce dans l'alimentation de la population, par les disponibilités en personnel scientifique et par la nécessité d'échantillonner une quantité suffisante de chaque espèce et de chaque catégorie de tailles pour couvrir la gamme des valeurs rencontrées dans une population ou une prise de pêche typiques. D'une manière générale, un échantillon de 5 à 10 individus peut être prélevé pour chaque catégorie de tailles de poissons, pour les gros mollusques/crustacés (crabes, homards) et de 50 individus pour les mollusques/crustacés de plus petite taille (moules, crevettes, etc.).

6.5 Seuls les tissus comestibles doivent servir à l'analyse des contaminants - à savoir, en pratique, le tissu musculaire pour le poisson et les gros crustacés et l'intégralité des parties molles (sans les viscères) pour les autres mollusques/crustacés.

6.6 Il convient de saisir toute occasion de recueillir des données sur la taille (ou la longueur) et l'âge des espèces, ce qui peut aider la prise de décision à une date ultérieure si le programme est trop centré sur une zone et/ou une espèce particulières.

## 7. POINTS CHAUDS

7.1 Les points chauds (ou sites critiques) se rencontrent habituellement près des zones estuariennes et côtières où sont rejetés des déchets d'origine humaine. Les seules zones du large où des points chauds soient susceptibles de se rencontrer sont celles qui servent à l'immersion de déchets par les navires (et les sites où se produit un dépôt net de matières fines).

7.2 Bien qu'on puisse théoriquement sélectionner n'importe quel type d'organisme pour surveiller les points chauds, en pratique les organismes les plus utiles à cette fin sont les invertébrés sessiles. Ces espèces, du fait de leur mode de nutrition, peuvent rendre compte des niveaux de contamination dans la phase soluble, dans la phase "matières particulaires en suspension" et dans la phase sédimentaire (voir, à l'appendice 1, la liste des caractéristiques des organismes servant aux études de surveillance continue). Il convient toutefois de noter que les niveaux de composés organiques lipophiles (et de certains composés inorganiques) sont, dans une mesure considérable, influencés par les équilibres de répartition eau/lipides. Pour de tels composés, ce facteur peut être plus important que les habitudes alimentaires.

Il y a lieu de noter qu'aucun organisme ne peut servir à lui seul à surveiller les niveaux dans les trois phases précitées. Il peut être nécessaire de recourir à une algue (macro-algue) pour la phase soluble, à un organisme filtrant (comme les moules) pour la phase particulaire et à un organisme se nourrissant de débris détritiques pour la phase sédimentaire. L'enquêteur devrait donc consulter un biologiste pour déterminer quelles sont les meilleures espèces pour les types de déchet et les phases étudiés.

S'il fallait recourir de préférence à un seul organisme, la moule commune (*Mytilus edulis*, ou l'espèce locale équivalente) serait recommandée.

7.3 On sait que les variations saisonnières des disponibilités alimentaires et le cycle de reproduction induisent des changements du poids corporel total ainsi que de la teneur en lipides, de la composition des tissus et par conséquent des niveaux de contaminants dans les tissus des invertébrés. Il est proposé, pour réduire au minimum ces variations, d'effectuer l'échantillonnage à la période précédant le frai. A condition que l'échantillonnage couvre la zone étudiée d'une manière représentative, une seule enquête suffit normalement à identifier les points chauds.

7.4 L'idéal serait que le nombre d'individus récoltés couvre la gamme de tailles rencontrées au site d'échantillonnage pour permettre d'établir les variations des niveaux de contaminants en fonction de la taille. Bien que cette méthode n'ait pas à être obligatoirement adoptée à chacun des sites d'échantillonnage, elle devrait au moins l'être à un site pour permettre des comparaisons avec d'autres sites où l'échantillonnage devrait être limité à une gamme restreinte de tailles. En fonction des moyens d'analyse dont on dispose, les organismes provenant de chaque site peuvent être analysés individuellement ou en les groupant. Dans ce dernier cas, il ne pourra pas être obtenu de renseignements sur les variations en fonction de la taille mais, eu égard au but du programme, les résultats peuvent servir à comparer les données d'un site à l'autre avec un certain degré de confiance (ce qui présuppose qu'un certain nombre d'analyses soient répétées sur l'échantillon groupé pour permettre de déceler des différences au-delà de celles obtenues par la variation d'échantillons).

7.5 Les parties molles totales, sans les viscères, devraient être prélevées pour analyse. N.B.: pour l'analyse de contaminants lipophiles, il importe de mesurer la teneur en lipides de chaque échantillon (par ex., extrait à n-hexane) pour s'assurer que les comparaisons de données, en ce qui concerne les lipides, puissent être établies pour différentes régions et moments d'échantillonnage (c'est-à-dire en relation avec les variations saisonnières de la teneur en lipides des organismes).

## **8. ETUDES DE BASE ET ETUDES DES TENDANCES**

8.1 Les sites d'échantillonnage devraient englober des zones estuariennes, côtières et du large pour s'assurer que le programme porte aussi bien sur des sites propres que contaminés. Le prélèvement en mer devrait être effectué par du personnel qualifié opérant à partir de navires de recherche ou affrétés plutôt que par des pêcheurs, pour s'assurer que la contamination des échantillons pendant et après prélèvement est maintenue à un niveau acceptable.

8.2 Comme le but consiste à établir l'état présent de contamination des organismes marins en général, les espèces pouvant être incluses dans une telle étude ne sont pas soumises à d'autres restrictions que celles imposées par les ressources dont dispose l'enquêteur. Si le laboratoire compte effectuer une surveillance des tendances ou comparer les niveaux de contaminants à différents sites, il est alors nécessaire d'inclure des organismes qui permettront d'obtenir les données répondant à ces buts, comme des invertébrés par exemple.

8.3 Les prélèvements devraient être réalisés sur de courts laps de temps afin d'assurer un tableau aussi synoptique que possible pour l'enquête de base et de permettre des comparaisons des teneurs en contaminants à différents sites. Cette précaution garantit également que les organismes se trouvent dans le même état physiologique (métabolisme lipidique, cycle reproductif, etc.).

Il convient de répéter l'étude de base tous les 5 ans à moins que ne se produisent ou ne soient prévus entre-temps dans les rejets des modifications importantes dont on estime qu'elles peuvent retentir sur les niveaux de contaminants des organismes dans l'ensemble de la zone étudiée. Dans la plupart des cas, les effets d'une hausse ou d'une baisse des apports de contaminants sont habituellement limités à la zone de proximité immédiate du rejet. Une surveillance plus fréquente à ces emplacements rentrerait dans le cadre de l'étude des tendances.

Pour les études des tendances, la fréquence minimale de la surveillance, pour les poissons et les mollusques/crustacés, est d'un échantillonnage par an, tandis que l'échantillonnage maximal pour les invertébrés pourrait s'élever à 4 - 12 fois par an. Chaque laboratoire établira nettement la fréquence d'échantillonnage répondant aux buts du programme. Cette fréquence traduira à la fois les changements qu'il souhaite mesurer sur une période de temps donnée et les ressources dont il dispose.

8.4 Les études de base s'efforceront de couvrir toutes les gammes de tailles des espèces étudiées de manière à se forger un tableau complet de l'état de l'environnement. Un échantillon de 5 à 10 individus pour chaque gamme de tailles serait un chiffre indiqué pour chaque espèce de poisson et chaque espèce de mollusque/crustacé de taille importante. Pour les mollusques/crustacés de taille plus réduite, un échantillon de 25 à 50 individus est habituellement nécessaire.

Une fois qu'on a établi les corrélations entre les niveaux de contaminants et la taille des organismes, il est d'usage de choisir une taille ou une fourchette de tailles données aux fins de l'étude des tendances afin de réduire la variabilité. Les nombres d'individus requis pour chaque échantillon seront déterminés par les écarts des niveaux de contaminants que l'on souhaite être en mesure d'établir, autrement dit plus l'écart est faible et plus important doit être le nombre d'individus requis pour chaque échantillon. Dans une étude récente de la variabilité des métaux-traces menée parmi deux populations de *Mytilus californianus* au moyen d'un échantillonnage aléatoire d'organismes à deux sites, Gordon *et al.* ont relevé des coefficients de variation de 18 à 40 %. Ils en ont conclu qu'un échantillon de 20 à 100 individus par site était nécessaire pour déceler un écart de concentration de 20% entre les sites. Des écarts de 40% pourraient être décelés en analysant un nombre d'échantillons réduit du tiers.

8.5 Pour le poisson, le muscle est le tissu le plus utile pour toutes les fins. Cependant, des tissus hépatiques et rénaux ont été utilisés pour des études de base et des études des tendances. L'hépatopancréas et le muscle ont été utilisés dans des études portant sur de gros crustacés. En général, pour les mollusques/crustacés de taille plus réduite, on a recours aux parties molles totales.

## 9. STOCKAGE ET PRE-TRAITEMENT DES ECHANTILLONS

### 9.1 Lignes directrices d'ordre pratique

On trouvera dans les Méthodes de référence PNUE pour les études de pollution marine n<sup>OS</sup> 7 et 12 (qui traitent respectivement des métaux et des hydrocarbures halogénés) des lignes directrices et procédures recommandées pour le stockage et le pré-traitement des échantillons après leur prélèvement.

Les lignes directrices portent sur les points suivants:

Les types de récipients de stockage à utiliser pour éviter la contamination des échantillons en transit et la température de stockage recommandée avant dissection et analyse.

Les précautions à prendre lors du retrait des parties molles des organismes et de la préparation du sous-échantillon destiné à l'analyse pour éviter la contamination par les instruments de dissection, les réactifs, le milieu du laboratoire et la personne s'acquittant de ces tâches.

Les analystes devraient veiller à ce qu'un temps et des efforts suffisants soient consacrés à ce travail puisqu'un stockage défectueux et une manipulation incorrecte des échantillons avant analyse peuvent entraîner l'obtention de données inacceptables, quels que soit les soins que l'on apporte à réaliser ensuite les mesures d'analyse.

### 9.2 Planification et gestion

Une bonne planification est essentielle si ce travail doit être effectué d'une manière efficace et valable. On donnera à cet égard les conseils suivants:

#### 9.2.1 Echantillonnage

- Le personnel effectuant l'échantillonnage devrait recevoir des instructions écrites et claires concernant les méthodes de collecte, notamment pour les précautions à prendre afin d'éviter une contamination des échantillons lors du transfert du site au récipient de stockage.
- Du personnel expérimenté devrait accompagner le nouveau personnel lors de la première visite au site et si possible lors des visites ultérieures afin de contrôler son travail.
- Une liste de pointage du matériel d'échantillonnage et de stockage devrait être établie pour chaque type de prélèvement et elle devrait être utilisée avant chaque visite au site.
- Un temps suffisant devrait être consacré à chaque visite au site pour s'assurer que des retards imprévus ne conduisent pas le personnel sur le terrain à accorder moins d'attention à l'échantillonnage et au stockage.
- Des registres devraient être fournis pour y consigner les détails essentiels des échantillons et toutes les caractéristiques du site jugées nécessaires. Ces registres devraient être vérifiés à l'issue de la visite au site.

- A l'arrivée au laboratoire, les échantillons devraient être répertoriés et soigneusement stockés pour éviter des pertes d'échantillons.

### 9.2.2 Dissection des échantillons

- La dissection des échantillons devrait en principe être effectuée sur du matériel frais (réfrigéré mais non congelé). Si ces échantillons ne peuvent être analysés dans un délai d'un à deux jours, ils devraient être congelés jusqu'à l'analyse.

- Si la procédure ci-dessus ne peut être suivie, les échantillons devraient être congelés après collecte, puis ensuite retirés du stockage pour être décongelés et disséqués une fois que les analyses chimiques des parties molles peuvent être réalisées. Des congélations et décongélations répétées des échantillons peuvent entraîner une déperdition des liquides organiques et de la teneur en eau, ce qui risque non seulement de modifier la forme et la concentration des contaminants dans les parties molles mais de rendre aussi très difficile la détermination des facteurs de conversion de poids humide en poids sec.

- La dissection des organismes par du personnel inexpérimenté, dans des conditions de laboratoire mal contrôlées, peut aboutir à l'obtention d'échantillons de parties molles destinés à l'analyse peu représentatifs et contaminés. Le personnel chargé de la dissection doit avoir été correctement formé à cette tâche et à la préparation de sous-échantillons. Il doit être muni des instruments de dissection appropriés et s'acquitter de ses tâches dans un local du laboratoire spécialement réservé à cet effet. Il est d'une bonne pratique d'affecter deux personnes à ce travail - l'une pour disséquer et transférer les tissus dans le récipient du sous-échantillon, l'autre pour répertorier l'échantillon et le poids de tissu prélevé pour chaque sous-échantillon.

**N.B.:** Un temps suffisant doit être alloué à ce travail afin d'éviter que le personnel ne commette des erreurs.

## 10. ASSURANCE DE LA QUALITE DES ANALYSES

La section précédente du présent document a traité de la collecte d'échantillons représentatifs et valables d'organismes marins ainsi que des procédures de pré-traitement et de stockage permettant de veiller à ce que les pertes et adjonctions de contaminants avant l'analyse chimique soit réduites au minimum. La présente section traite de l'aspect "assurance de la qualité" pour la mesure des contaminants dans les tissus biologiques, soit le contrôle et l'évaluation de la qualité des analyses.

Il est supposé que l'analyste a choisi une procédure d'analyse pertinente pour obtenir les résultats appropriés quant à la précision, l'exactitude et la limite de détection (voir appendice 2).

Avant que l'analyste n'ait recours à une procédure d'analyse sur une base régulière pour la mesure des contaminants dans un échantillon de tissu biologique, il est essentiel qu'il vérifie ses résultats pour s'assurer que la méthode donnera des données de la précision et de l'exactitude voulues. Cela est tout aussi valable pour les Méthodes de référence pour les études de la pollution marine publiées par le PNUE (en coopération avec d'autres organisations des Nations Unies) que pour toute méthode mise au point par le laboratoire ou d'autres méthodes publiées et auxquelles le laboratoire a recours.

Cette vérification de l'exactitude et de la précision est effectuée en analysant des matériaux de référence certifiés (MRC) d'une matrice et d'une composition connues. (Une liste de MRC pertinents figure à l'appendice 3). En l'absence de tels matériaux, l'analyste devra vérifier l'exactitude et la précision par la méthode des "ajouts normalisés", autrement dit l'analyse d'échantillons de tissu auxquels des quantités connues des contaminants étudiés ont été ajoutées. La récupération complète des ajouts ne garantit toutefois pas que la méthode produira des données exactes pour les échantillons car la forme chimique de l'analyte dans l'échantillon et dans l'ajout peut ne pas être la même ou bien la procédure de concentration/extraction peut être insuffisante pour libérer le contaminant de son site dans l'échantillon. Il est donc souhaitable, chaque fois que c'est possible, d'utiliser des matériaux de référence certifiés pour l'évaluation des méthodes d'analyse puisque c'est le seul test véritable de l'exactitude d'une méthode pour l'échantillon et le ou les analytes. Les analystes devraient choisir un MRC qui n'est pas seulement d'une matrice similaire à celle de l'échantillon mais qui présente également une concentration analogue de l'analyte. A cet égard, il est souvent nécessaire d'analyser deux MRC pour couvrir les fourchettes supérieure et inférieure de concentrations susceptibles d'être rencontrées. Cette précaution permet de s'assurer que la méthode donnera des données exactes et précises sur la gamme de concentrations escomptée.

Il convient cependant de souligner que l'utilisation d'une méthode validée, d'instruments appropriés, de personnel expérimenté, etc., ne garantit pas l'obtention régulière de données fiables. Tout le travail d'analyse doit être réalisé sous un système de contrôle de la qualité (les mesures prises pour réduire les erreurs au minimum) et un système d'évaluation de la qualité (la procédure adoptée pour vérifier que les erreurs se situent dans les limites acceptables).

#### 10.1 Contrôle de la qualité

Les éléments d'un bon contrôle de la qualité sont les suivants:

- Utilisation suivie d'un personnel qualifié et fiable et d'instruments bien entretenus.
- Etalonnages et normes appropriés.
- Supervision étroite de toutes les opérations par le personnel d'encadrement.
- Utilisation de matériaux de référence certifiés pour la méthodologie d'évaluation.
- Utilisation de matériaux de références de manière suivie tout au long du programme de surveillance continue afin de vérifier que le rendement des analyses est maintenu.
- Participation, encouragée par les cadres administratifs, aux contrôles interlaboratoires des résultats analytiques (il s'agit de la seule méthode indépendante disponible pour vérifier la capacité analytique d'un laboratoire, voir appendice 4).

#### 10.2 Evaluation de la qualité

L'instauration d'un système de courbes de contrôle constitue le principal élément de cette technique d'évaluation. Les courbes de contrôle sont des relevés des résultats des analyses d'un même échantillon sur une période de temps donnée (voir appendice 5). Elles permettent aux analystes de vérifier si leurs résultats se situent dans les limites acceptables d'exactitude et de précision.



Les données destinées aux courbes de contrôle peuvent se composer des analyses de MRC et d'autres matériaux de référence, ces derniers pouvant comprendre des matériaux homogènes à base d'échantillons réels qui ont été préparés par l'analyste (on les appelle alors matériaux de référence internes).

Des analyses régulières aux fins des courbes de contrôle sont essentielles pour éviter de gaspiller un temps et des efforts précieux dans le travail d'analyse. L'idéal serait de procéder à des analyses quotidiennes de ces matériaux de référence internes de manière à ce que seul un lot de données d'analyse soit perdu si l'analyse n'est pas maîtrisée. Nombreux sont les laboratoires qui consacrent environ 10% de l'ensemble de leur temps de travail de routine au contrôle et à l'évaluation de la qualité (voir également la section 9).

## 11. DOCUMENTATION ET NOTIFICATION DES DONNEES

L'adoption par un laboratoire des lignes directrices ci-dessous devrait fournir la documentation adéquate pour étayer toute notification de données ou décision sur les résultats de ses programmes de surveillance et pour lui permettre de remonter la filière des échantillons depuis le stade de la collecte jusqu'à l'achèvement des analyses en fournissant un relevé des données appropriées dans des registres ou dans des fichiers informatiques.

### 11.1 Documentation

La documentation ci-après est indispensable à un laboratoire participant à des activités de surveillance continue des polluants:

- (i) Exposés des stratégies d'échantillonnage, méthodes de collecte des échantillons, procédures de stockage, procédures de pré-traitement et d'analyse.
- (ii) Documentation des échantillons (description des organismes, nombre d'individus récoltés par échantillon, poids de tissu prélevé pour l'analyse (tissu d'un spécimen ou homogénat).
- (iii) Pièces justificatives de l'évaluation et vérification favorables des procédures d'analyse, y compris les détails sur l'exactitude, la précision et le seuil de détection.
- (iv) La démarche adoptée pour le contrôle et l'évaluation de la qualité, et les pièces justificatives de l'emploi de ces procédures avec obtention de résultats acceptables.
- (v) Des détails sur l'étalonnage, une description des solutions de travail utilisées à chaque occasion et du calcul des résultats.
- (vi) Un système sûr de stockage à long terme des données dans des registres ou des fichiers informatiques est essentiel. Il est par conséquent recommandé de garder un double des relevés dans le cas où l'un serait perdu, égaré ou détruit accidentellement.

On devrait solliciter des avis sur la méthode correcte de stockage des bandes et/ou disquettes informatiques pour s'assurer de la stabilité à long terme des fichiers de données.

### 11.2 Evaluation préliminaire, mise en tableaux et stockage des données

Il est avéré que même le personnel le plus expérimenté peut commettre des erreurs arithmétiques élémentaires dans le calcul des données. Il convient donc de rechercher ces erreurs avant de compiler des tableaux des résultats. Une fois cette vérification effectuée, il convient de procéder à une évaluation préliminaire de la qualité des données avant leur évaluation et leur publication, afin de s'assurer qu'aucun résultat erroné ne s'est glissé dans l'ensemble de données. Cette évaluation peut comporter une comparaison des résultats avec des données existantes (c'est-à-dire des données déjà obtenues antérieurement par le laboratoire ou des données publiées dans la littérature scientifique pour le domaine concerné). Avant de consigner les données pour un stockage à long terme, il convient d'effectuer une vérification finale pour s'assurer qu'aucune erreur de transcription n'a été commise lors du transfert des données (ces erreurs peuvent parfois survenir lorsque des ensembles de données sont à nouveau reproduits à la machine à écrire ou de traitement de texte).

### 11.3 Publication des données

Les données consignées dans des registres ou des fichiers informatiques qui ne sont pas publiées sont en fait perdues pour la communauté scientifique. On devrait ne ménager aucun effort pour évaluer et publier ces résultats, serait-ce sous la forme d'un simple compte rendu. En plus des résultats, le contenu des communications de données devrait normalement comporter un exposé des buts du programme, des méthodes utilisées pour collecter et analyser les échantillons, assorti d'une discussion des résultats et de conclusions.

D'une manière générale, il est déconseillé de communiquer à des tiers une copie des données brutes, sauf:

- (a) si elle est accompagnée de renseignements sur leurs exactitude, précision et limites de détection, et de détails sur le relevé de l'échantillonnage;
- (b) si elle est accompagnée d'un compte rendu de l'analyste ou du chercheur responsable comportant une évaluation des résultats.

## APPENDICE 1

### SELECTION DES ORGANISMES AUX FINS DE LA SURVEILLANCE CONTINUE

Les caractéristique idoines des organismes destinés à servir d'indicateurs de la contamination marine sont les suivantes:

- L'organisme accumule le contaminant sans être affecté par les niveaux rencontrés.
- L'organisme est sédentaire pour être représentatif de la zone où est effectuée la collecte.
- L'organisme se trouve en abondance dans la région étudiée.
- L'organisme a une durée de vie suffisante pour permettre, si on le désire, d'échantillonner plus d'une classe d'âge.
- L'organisme est d'une taille raisonnable pour fournir suffisamment de tissu pour l'analyse.
- L'organisme est facile à prélever et assez robuste pour survivre en laboratoire, permettant (s'il y a lieu) la défécation préalable à l'analyse et des études en laboratoire de la fixation de contaminants.
- L'organisme est tolérant à l'eau saumâtre.
- L'organisme présente des facteurs de concentration élevés qui permettent une analyse sans concentration préalable.
- Une relation simple doit exister entre les résidus de contamination dans les organismes et la concentration moyenne dans l'eau de mer environnante.

Ces conditions restreignent les organismes utiles à un éventail d'organismes assez gros, abondants, répandus et intertidaux, principalement des macro-algues et des mollusques.

Les mollusques filtrants sont plus susceptibles de rendre compte des conditions dans la colonne d'eau, tandis que les organismes se nourrissant de dépôts rendent compte de la chimie sédimentaire. Cependant, la concentration des contaminants dans la colonne d'eau reflétera dans une large mesure les rejets d'effluents et les conditions de dispersion au moment de l'échantillonnage. Les organismes filtrants sont par conséquent plus susceptibles de fournir les renseignements requis pour remplir les objectifs du programme de surveillance continue.

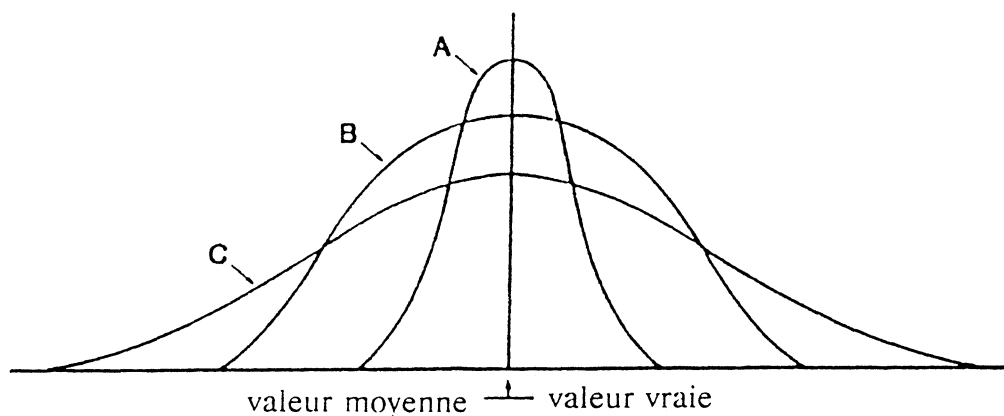
Si l'on devait recourir de préférence à un seul organisme, la moule commune, Mytilus edulis, serait à recommander. D'autres bivalves (moules et huîtres notamment) peuvent aussi répondre aux critères indiqués. On doit soigneusement s'attacher à l'identification des espèces car les facteurs de concentration de certains contaminants varient largement d'une espèce à l'autre.

## APPENDICE 2

### EXACTITUDE, PRECISION ET LIMITES DE DETECTION DES MESURES ANALYTIQUES

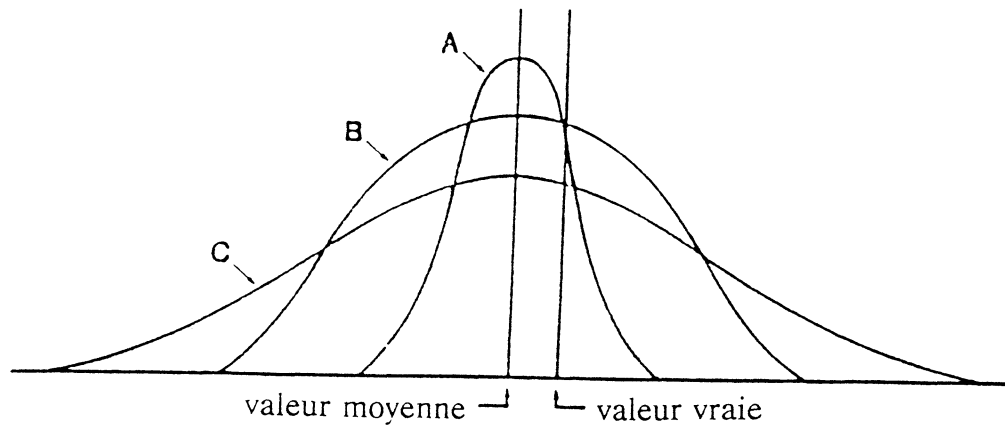
#### 1. Exactitude

L'exactitude peut être définie comme la proximité de la valeur mesurée par rapport à la valeur vraie. L'exactitude est influencée par des erreurs systématiques (biais), inhérentes à la méthode ou occasionnées par un artefact quelconque de la mesure, et par la variabilité aléatoire (précision) de la méthode. Les concepts d'exactitude, de biais et de précision sont illustrés sur les deux diagrammes ci-dessous.



**Fig. 1: Exemples de mesures non biaisées de haute précision (courbe A), de précision intermédiaire (courbe B) et de précision faible ou médiocre (courbe C).**

**N.B.:** Si les résultats de la procédure C peuvent fournir une valeur moyenne qui est identique à la valeur vraie, par comparaison avec la procédure A il s'agit d'une procédure relativement inexacte.



**Fig. 2: Mesures biaisées de différentes précisions.**

Toutes les mesures sont biaisées puisque les valeurs moyennes des trois procédures ne coïncident pas avec la valeur vraie. Toutefois, il convient de noter que la plupart des résultats pour la mesure "A" seront plus exacts que ceux des mesures "B" ou "C" en raison de considérations de précision.

## 2. Biais

Il y a quatre sources possibles de biais dans les mesures analytiques:

- (i) **L'incapacité à déterminer les formes appropriées de l'analyte dans l'échantillon.**
- (ii) **Les effets d'autres substances présentes dans l'échantillon (interférences).**

Ce sont là les deux sources les plus courantes de biais. Mais un laboratoire pratiquant des analyses de routine peut être en mesure de consacrer le temps et les efforts nécessaires à la réalisation de tous les tests requis pour vérifier les sources de variation. A cet effet, les analystes devraient réduire au minimum ces sources d'erreurs en adoptant les procédures d'analyse qui ont été recommandées par un groupe d'experts ou un laboratoire éprouvé.

### **(iii) Etalonnage biaisé**

Si l'on effectue soigneusement la préparation des solutions requises aux fins d'étalonnage, cette source d'erreurs devrait être minime. L'acquisition de solutions auprès d'une société de bonne réputation garantira habituellement l'exactitude des solutions mères. L'exactitude des solutions de travail (dilutions des solutions mères) sera toutefois conditionnée par la capacité de l'analyste à effectuer correctement le travail préparatoire nécessaire, notamment en ce qui concerne la propreté des opérations. A cet égard, le manque d'attention peut entraîner la contamination des solutions et par conséquent l'inexactitude des étalonnages.

**N.B.** Se rappeler de vérifier à deux reprises les dilutions des solutions mères car des erreurs élémentaires (comme d'utiliser un mauvais calibre de pipette ou de commettre une erreur dans le calcul de la dilution requise) peuvent aboutir à des solutions inexacts.

Si les instruments d'analyse ne sont pas bien entretenus et révisés régulièrement, leur réponse peut varier avec le temps et affecter ainsi les étalonnages.

#### **(iv) Correction biaisée de blanc**

En théorie, une correction de blanc implique l'analyse d'un échantillon qui contient des concentrations négligeables des substances analysées dans une matrice similaire aux échantillons en cours d'analyse. Les conditions idéales sont difficiles à réunir en pratique puisque les "blancs de terrain" ne sont pas facilement obtenus. Cependant, chaque fois que c'est possible, de tels blancs devraient être utilisés et traités exactement de la même façon que des échantillons. La réduction ou l'abaissement à un minimum d'une valeur de blanc et de sa variabilité peut être obtenu:

- a. en veillant à ce que seuls des réactifs et de la verrerie de haute qualité soient utilisés dans la procédure d'analyse;

et

- b. en veillant à ce que toutes les opérations soient réalisées avec de la verrerie rigoureusement nettoyée et dans des laboratoires exempts de sources de contamination.

### 3. Précision

La précision, qui est définie comme la variabilité aléatoire de la procédure de mesure, peut varier d'un lot à l'autre et au sein d'un même lot d'analyses. Une estimation de la précision à partir d'un seul lot d'analyses peut donc donner une estimation par trop optimiste des résultats ultérieurs des analyses de routine. La précision devrait être estimée à partir d'une série d'analyses, sur le même matériel, réalisées sur un laps de temps donné. Cette démarche permet de faire la distinction entre l'erreur aléatoire totale et l'erreur due aux variations au sein de même lots et entre les lots d'analyses. Cette information peut être utile lorsqu'on identifie l'emplacement et l'ampleur des sources d'erreurs, par ex. une valeur importante de l'écart-type entre les lots peut indiquer un étalonnage en train de se modifier. De même, une valeur importante de l'écart-type au sein d'un même lot peut être l'indice d'un problème de contamination.

Comme la précision des résultats analytiques dépend souvent de la concentration de l'analyte, il incombe d'analyser les échantillons qui couvrent les limites supérieure et inférieure de la méthode d'analyse. Cela peut être fait en choisissant les matériaux de référence certifiés appropriés (voir appendice 3) pour couvrir la gamme ou en analysant des échantillons ayant reçu des ajouts de différentes concentrations.

4. Limite de détection

La limite de détection (LDD) est la concentration à laquelle la substance analysée peut être quantifiée avec une exactitude donnée et avec un degré de confiance convenu. La LDD d'une procédure d'analyse peut être calculée comme suit:

$$St = Sb + \text{constante. } v = Sb + K v$$

la LDD est basée sur la relation entre le signal analytique grossier ( $St$ ), le blanc de terrain ( $Sb$ ) et la variabilité dans les mesures du blanc de terrain ( $v$ ).

(Les blancs de terrain sont des échantillons qui contiennent le ou les analytes à des niveaux inférieurs à la limite de détection. Ils sont difficiles à obtenir si bien que, dans la plupart des cas, l'analyste les remplace par des blancs de réactif).

En pratique, la plupart des analystes définissent la LDD en utilisant une valeur de  $K$  égale à 3, soit:

$$LDD = Sb + 3v$$

Les mesures en dessous de  $3v$  devraient être notifiées comme "non détecté" (ND) avec la limite de détection donnée entre parenthèses. Dans la région  $3v - 10v$ , les mesures doivent être notifiées comme "détecté", ici encore en donnant la LDD entre parenthèses.

### APPENDICE 3

#### MATERIAUX DE REFERENCE

Une liste complète de matériaux de référence marins peut être obtenue en consultant la dernière édition de "Standard and Reference Materials for Marine Science"(NOAA Technical Memorandum NOS OMA 51)\* qui est établie par l'U.S. National Oceanic and Atmospheric Administration en coopération avec le Groupe d'experts COI/AIEA/PNUE d'experts sur les normes et les matériaux de référence (GESREM). Ce document offre une description de chaque matériau de référence (sa préparation, sa composition et, dans le cas des matériaux certifiés, les valeurs du ou des analytes concernés) avec le nom et l'adresse de l'organisation auprès de laquelle on peut se procurer les matériaux.

Au moment de l'élaboration du présent document, il existait cinq grandes organisations participant activement à la production de matériaux de référence marins pour les contaminants dans les tissus biologiques. Ce sont:

National Institute of Standards, Science and Technology (NIST), Office of Standard Reference Materials, Gaithersburg, MD 20899 USA.

National Research Council of Canada (NRCC): Institute for Environmental Chemistry, Montreal Rd., Ottawa, Canada K1A 0R6; ou Institute for Marine Biosciences, 1411 Oxford St., Halifax, NS, Canada, B3H 3Z1.

National Institute for Environmental Studies (NIES), Yatabe-machi, Tsukuba, Ibarake 305, Japan.

Agence internationale de l'énergie atomique (AIEA), International Laboratory of Marine Radioactivity, Stade Louis II, 19 Avenue des Castellans, MC 98000, Principality of Monaco.

Community Bureau of Reference (BCR), Community of European Communities, 200 rue de la Loi, B-1049 Brussels, Belgium.

Certains matériaux de référence marins couramment utilisés sont énumérés ci-dessous avec l'organisation qui les délivre:

<u>Matériau</u>	<u>Matrice</u>	<u>Analyte(s)</u>	<u>Fournisseur</u>
TORT-1	Homard	Métaux (fortes conc.)	NRCC
LUTS-1	Hépatopancréas		

---

\* On peut se procurer ce document auprès de : Commission océanographique intergouvernementale (COI), 7, Place de Fontenoy, 75700 Paris, France



<u>Matériau</u>	<u>Matrice</u>	<u>Analyte(s)</u>	<u>Fournisseur</u>
DORM-1	Muscle de roussette	Métaux (faibles conc.)	NRCC
DOLT-1	Foie de roussette	Métaux (conc. interm.)	NRCC
	Huile de foie de roussette	Chlorobiphényles (CB)	NRCC
CLB-1-A	Solution iso octane CLB-1-D	Solutions-étalons de chlorobiphényles	NRCC
CRM 279	Laitue de mer	Métaux	BCR
CRM 349	Huile de foie de morue	Chlorobiphényles (IUPAC Nos. 28,52,101,118,138,153,180)	BCR
CRM 350	Huile de maquereau	Chlorobiphényles (voir ci-dessus)	BCR
MA-A-1/TM	Copépode	Métaux	AIEA
MA-A-2/TM	Muscle de poisson	Métaux	AIEA
MA-B-3/TM	Poisson/ Baltique	Métaux	AIEA
IAEA-350	Thon	Métaux	AIEA
MA-A-1/OC	Copépode	PCB (1242 et 1254) et certains pesticides	AIEA
MA-A-2/OC	Muscle de poisson	PCB (1254 et 1260) et certains pesticides	AIEA
MA-M-2/OC	Homogénat de moule	Voir ci-dessus	AIEA
MA-B-3/OC	Poisson/ Baltique	Certains pesticides et congénères de PCB	AIEA
IAEA-351	Thon	Voir ci-dessus	AIEA
SRM 1566	Tissu d'huître	Eléments traces	NIST
NIES No.6	Poudre de moule	Métaux	NIES
NIES No.9	Sargasse	Métaux	NIES

Les analystes qui désirent s'assurer que leurs données analytiques sont exactes et précises devraient se procurer un ou plusieurs de ces matériaux de référence pour les utiliser dans leur évaluation des méthodes d'analyse et leur travail de contrôle de la qualité de routine. Bien que le coût puisse en paraître prohibitif, il est sensé d'allouer des fonds à l'achat de ces matériaux de manière à s'assurer que le temps et les efforts sont dépensés de manière constructive et productive. Le temps consacré au travail d'assurance de la qualité (environ 10% du temps d'un analyste) est une ressource bien investie.

N.B.: Les analystes ne devraient pas utiliser des matériaux de référence non marins pour valider des méthodes d'analyse et un travail de contrôle de la qualité associés à des programmes de surveillance de la pollution marine. Ils devraient choisir des matériaux de référence ayant des matrices identiques ou très similaires à celle des échantillons étudiés et qui couvrent les fourchettes supérieure et inférieure de concentrations des contaminants que l'on est en train de mesurer. De plus amples renseignements sur l'utilisation correcte des matériaux de référence peuvent être tirés de la bibliographie citée à la section 2 du présent document.

## APPENDICE 4

### EXERCICES D'INTERCOMPARAISON

Ces exercices fournissent aux analystes une occasion d'obtenir une évaluation indépendante de la qualité des données analytiques qu'ils ont obtenues. Ils permettent également à d'autres, notamment aux coordonnateurs des programmes de surveillance multi-labos, d'évaluer la comparabilité (et dans certains cas l'exactitude) des données qu'obtiennent les participants à ces programmes. Ils incitent à améliorer la méthodologie et encouragent à adopter la méthodologie qui réponde à l'état actuel des connaissances. Les analystes devraient, chaque fois que c'est possible, participer à ces exercices et être incités à le faire par leurs supérieurs hiérarchiques.

Les exercices sont habituellement réalisés en utilisant des échantillons aveugles -des substances homogènes qui contiennent des concentrations inconnues de l'analyte dans une matrice identique ou similaire à celle normalement examinée dans le programme de surveillance associé. Parfois, les analystes reçoivent des échantillons qui contiennent des concentrations connues (mais qui ne leur sont pas divulguées) du ou des analytes. Dans tous ces cas, ces matériaux sont spécialement préparés pour de tels exercices.

Il est habituellement demandé aux participants à ces exercices d'analyser les matériaux au moyen des méthodes utilisées dans leur travail de surveillance normal. Les coordonnateurs des exercices admettent que les résultats soumis par les participants seront les meilleures données que ceux-ci aient obtenues car l'expérience a montré que les analystes font preuve d'un plus grand soin que de coutume au cours de ces exercices. Les exercices bien conçus comprennent habituellement plusieurs matériaux pour couvrir la gamme de concentration des analytes et les différentes matrices normalement rencontrées dans les programmes de surveillance afin d'évaluer les différences des performances analytiques aux fourchettes supérieure et inférieure de concentrations. Les coordonnateurs d'exercices s'efforceront de veiller à ce qu'un nombre suffisant d'experts y participent pour conférer un certain degré de normalisation ou de validation à l'exercice. L'absence d'experts signifie automatiquement que les résultats obtenus par les participants peuvent être seulement comparés et non évalués pour y rechercher les biais.

Il est essentiel que la qualité du travail d'analyse soit maintenue au cours des exercices et d'un exercice à l'autre. Seul l'analyste peut s'assurer que c'est effectivement le cas.

Pour de plus amples renseignements sur des exercices spécifiques, veuillez contacter les adresses données à l'intérieur du dos de la couverture du présent document.

## APPENDICE 5

### COURBES DE CONTROLE DE LA QUALITE DES ANALYSES

#### 1. Objet des courbes de contrôle

Il est recommandé qu'un matériau de référence soit analysé périodiquement pour fournir une vérification de la qualité des données analytiques. Un moyen rudimentaire d'évaluer les résultats de ces analyses consiste à les examiner à l'issue de la période d'analyse et à décider s'ils sont ou non satisfaisants et, partant, si les résultats obtenus pour les échantillons sont ou non acceptables. Cette approche est très subjective et une meilleure méthode consiste à reporter les résultats de l'analyse des matériaux de référence sur un simple diagramme qui contient des lignes guides permettant de se prononcer avec objectivité sur la qualité des données. Ce diagramme est connu sous le nom de "courbe de contrôle de la qualité des analyses".

#### 2.1 Construction d'une courbe de contrôle

Il convient de rappeler aux analystes qu'avant qu'une méthode soit utilisée sur une base de routine pour les échantillons, elle doit avoir fait l'objet d'une évaluation rigoureuse pour s'assurer qu'elle donnera des données de la qualité requise. Etant admis que c'est à une telle méthode qu'il a recours, l'analyste suivra la procédure suivante pour construire une courbe de contrôle conformément à celle représentée à la figure 1.

#### COURBE DE CONTROLE DE LA QUALITE DES ANALYSES

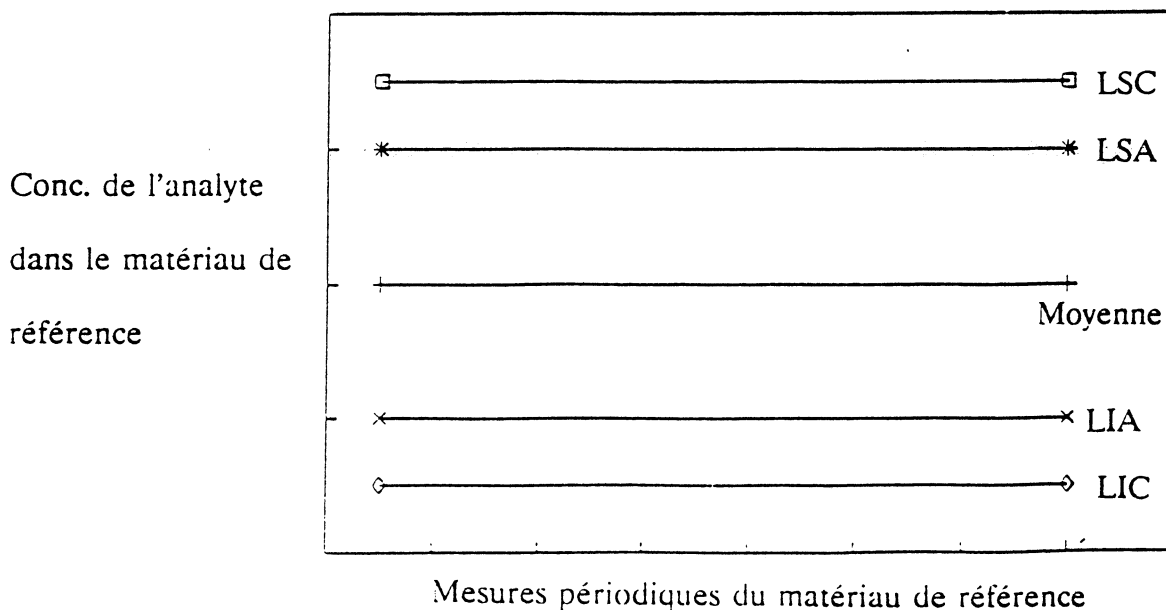


Figure 1. Courbe de contrôle des blancs

- (i) Choisir le matériau de référence à analyser sur une base régulière avec les échantillons.
- (ii) Analyser le matériau de référence au moins 10 fois pour y rechercher le ou les analytes étudiés. Ces analyses ne devraient pas être effectuées le même jour mais être réparties sur un certain délai pour s'efforcer autant que possible à ce que tout l'éventail des erreurs aléatoires au sein d'un même lot analytique et d'un lot à l'autre soit couvert.
- (iii) Calculer la valeur moyenne ( $\bar{X}$ ), et l'écart type ( $s$ ), puis reporter les valeurs suivantes sur une courbe de contrôle des blancs:

$$\bar{X}, \bar{X} + 2s \text{ (LSA)}, \bar{X} + 3s \text{ (LSC)}, \bar{X} - 2s \text{ (LIA)} \text{ et } \bar{X} - 3s \text{ (LIC)}$$

### 3. Utilisation d'une courbe de contrôle

En admettant que les mesures analytiques du ou des matériaux de référence suivent une distribution normale, 95% d'entre elles (19 sur 20) devraient se situer dans la région comprise entre LSA (limite supérieure d'alerte) et LIA (limite inférieure d'alerte). De même, 99,7% des résultats devraient se situer dans la région comprise entre LSC (limite supérieure de contrôle) et LIC (limite inférieure de contrôle).

L'analyste doit reporter les résultats de l'analyse des matériaux de référence après chaque lot d'analyses pour vérifier où les données se situent par rapport à ces limites. L'exemple d'un tel tracé est donné sur la figure 2.

Les lignes directrices ci-après peuvent servir à évaluer si les données pour les matériaux de référence, et par conséquent les données pour les échantillons, sont d'une qualité acceptable, autrement dit si les analyses sont bien maîtrisées.

- (a) Le simple fait qu'un seul résultat se situe en dehors des limites d'alerte ne doit pas conduire l'analyste à douter de ce résultat ou à prendre des dispositions, à condition que le résultat suivant se situe dans les limites.
- (b) Si les résultats se situent trop fréquemment en dehors des limites d'alerte, notamment si la même limite d'alerte a été franchie plus d'une fois à des résultats consécutifs, l'analyste est alors tenu d'évaluer la source de cette erreur systématique.
- (c) Si les résultats, à plus de 10 occasions successives, se situent du même côté de la ligne  $\bar{X}$  (soit entre  $\bar{X}$  et LSA, soit entre  $\bar{X}$  et LIA), l'analyste est alors tenu de vérifier la procédure d'analyse afin de déterminer la cause de cette erreur.
- (d) Si les résultats se situent en dehors des lignes LSC ou LIC, l'analyste doit alors vérifier la procédure d'analyse pour déterminer la cause de cette source d'erreur.

AQ  
Courbe de contrôle de la qualité

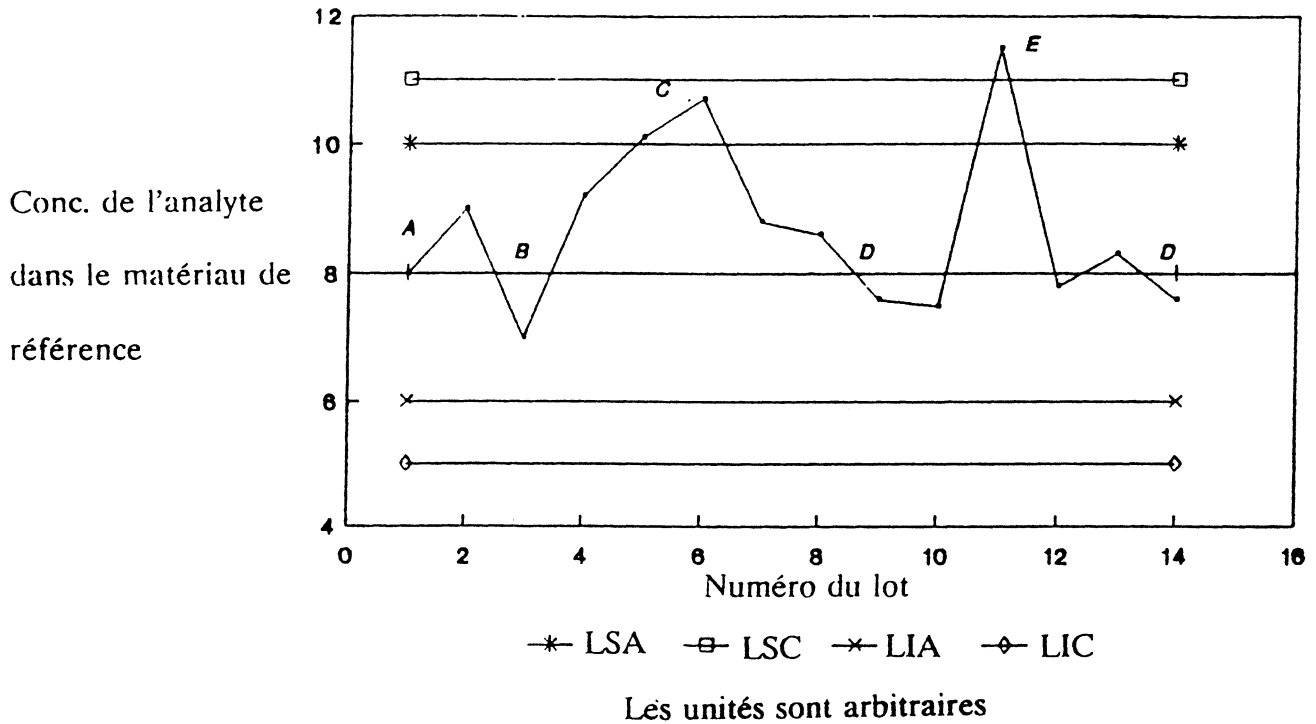


Figure 2. Exemple d'une courbe de contrôle de la qualité

ANNOTATIONS

- A - Une "valeur de consensus" est établie par des analyses répétées d'un matériau de référence. Les limites supérieures et inférieures d'alerte et de contrôle sont déterminées statistiquement à partir de l'écart-type ( $s$ ) des  $n$  mesures effectuées.
- B - Les mesures de routine du matériau de référence se situent bien dans les limites d'alerte. Les mesures sont maîtrisées.
- C - Il semble qu'on ait affaire ici à une contamination des échantillons. Les réactifs ont été vérifiés et un nouveau lot de solvants s'est avéré en cause et a été immédiatement remplacé.
- D - La procédure est à nouveau maîtrisée.
- E - Ici, un problème sérieux est apparu. Les dix données antérieures ont été écartées et toutes les analyses interrompues jusqu'à ce que la faute (une verrerie sale cette fois) ait été décelée et corrigée.

Si l'un des cas précédemment cités se présente, l'analyste doit écarter les résultats de l'analyse du lot d'échantillons concerné et suspendre les analyses jusqu'à ce que la ou les sources des erreurs soient identifiées et qu'il soit assuré que les analyses à venir seront maîtrisées.

#### 4. Utilisation de matériaux de référence internes

L'exactitude d'une méthode ne peut être vérifiée qu'avec un matériau de référence normalisé ou certifié pour lequel les valeurs moyennes et les écarts-types sont bien documentés. Les analystes qui choisissent d'utiliser leur propre matériau de référence qu'ils ont spécialement préparé (autrement dit un "matériau de référence interne") aux fins de contrôle de la qualité devraient noter qu'ils vérifient avant tout la précision des mesures et non leur exactitude. Ces matériaux internes sont cependant très commodes aux fins d'analyses où de grosses quantités de matériaux sont requises pour chaque détermination (par ex., analyses de contaminants organiques) et où le coût de ces matériaux serait prohibitif pour des courbes de contrôle de la qualité. Des instructions complètes pour la préparation et l'étalonnage des matériaux de référence internes seront fournies dans un prochain numéro de la présente série des Méthodes de référence.

#### 5. Renseignements complémentaires

Les publications dont une liste est donnée à la section 2 du présent document contiennent des renseignements précieux pour l'utilisation correcte des matériaux de référence et l'application des courbes de contrôle. Elles devraient, dans chaque laboratoire, figurer parmi son fonds d'ouvrages de référence.

