



Réunion des points focaux du MED POL

Téléconférence, 27-28 mai et 6-7 octobre 2021

Point 12 de l'ordre du jour : Harmonisation et normalisation de la surveillance du cluster IMAP Pollution

- a) **Directives / protocoles de suivi pour les indicateurs communs IMAP 13, 14, 17, 18, 20 et 23**
- b) **Directives / protocoles de surveillance pour l'assurance qualité analytique et la communication des données de surveillance pour les indicateurs communs IMAP 13, 14, 17, 18 et 20**
- c) **Directives / protocoles de surveillance pour les microplastiques flottants**

Lignes directrices et protocoles de surveillance pour l'assurance qualité analytique des indicateurs communs 13, 14, 17, 18 et 20 de l'IMAP

Pour des raisons environnementales et économiques, le tirage du présent document a été restreint. Les participants sont priés d'apporter leur copie à la réunion et de ne pas demander de copies supplémentaires.

Note du Secrétariat

En accord avec le Programme de travail 2020-2021 adopté par la COP 21, le Programme PNUE/PAM-MED POL a élaboré les Lignes directrices/Protocoles pour : i) l'assurance qualité analytique pour les indicateurs communs 13, 14, 17, 18 et 20 de l'IMAP ; ii) la communication des données de surveillance et iii) l'indicateur commun 18 de l'IMAP pour la prise en considération de la réunion prévue du CORMON sur la surveillance de la pollution (26-28 avril 2021). Au même titre que les Lignes directrices de surveillance relatives aux indicateurs communs 13, 14, 17 et 20 de l'IMAP qui ont été convenues lors des réunions intégrées des Groupes de correspondance de l'approche écosystémique sur la surveillance (1-3 décembre 2020), ces Lignes directrices de surveillance constituent un manuel cohérent destiné à guider le personnel technique des laboratoires compétents de l'IMAP des Parties contractantes pour la mise en œuvre de pratiques de surveillance normalisées et harmonisées relatives à un indicateur commun spécifique de l'IMAP (à savoir la méthode d'échantillonnage, la conservation et le transport des échantillons, la préparation et l'analyse des échantillons, ainsi que l'assurance qualité et la communication des données de surveillance).

Pour la première fois, ces lignes directrices présentent un résumé des meilleures pratiques connues disponibles et utilisées dans la surveillance du milieu marin, en exposant des pratiques analytiques globales intégrées qui pourront être appliquées afin de garantir la représentativité et l'exactitude des résultats analytiques nécessaires à la production de données de surveillance de qualité assurée. Conformément à cette approche, les présentes Lignes directrices de surveillance comprennent quatre protocoles regroupés sous la Note technique sur les systèmes d'assurance qualité pour les indicateurs communs 13, 14, 17, 18 et 20 de l'IMAP, comme suit : i) protocole sur l'assurance qualité dans le prélèvement des échantillons ; ii) protocole sur l'assurance qualité dans le traitement des échantillons ; iii) protocole sur l'assurance qualité dans les méthodes analytiques et iv) protocole sur l'assurance qualité dans la communication des données.

À cet égard, il convient de noter qu'une analyse approfondie des pratiques d'HELCOM, d'OSPAR et du Centre commun de recherche de la Commission européenne a été entreprise pour soutenir la préparation des présentes Lignes directrices de surveillance, comme indiqué dans le document UNEP / MED WG.492 / Inf.13 (Annexes I -VI). Cela vise à faciliter l'accès aux meilleures pratiques disponibles qui sont jugées pertinentes pour la mise en œuvre du Cluster Pollution IMAP, complétant ainsi les connaissances et les pratiques acquises au cours de 40 ans de mise en œuvre du suivi MED POL, ainsi que la pratique du PNUE et de l'AIEA.

La réunion des CORMON sur la surveillance de la pollution (26-28 avril 2021) a examiné les documents UNEP/MED WG.492/7 et UNEP/MED WG.492/8, qui traitent des procédures d'assurance de la qualité analytique et de la communication des données de surveillance élaborées dans les protocoles correspondants afin de garantir la représentativité et l'exactitude des résultats analytiques aux fins de la production et de la communication de données de surveillance dont la qualité a été assurée, et a convenu de les soumettre à la réunion des points focaux du MED POL lorsqu'elle a abordé les propositions techniques soumises et convenues lors de la Réunion des CORMON sur la surveillance de la pollution. Comme suite à cette conclusion de la Réunion de la CORMON sur la surveillance de la pollution, le document de réunion UNEP/MED WG. 509/32 a été préparé pour examen par la Réunion des points focaux du MED POL. Le document inclut les changements introduits pour tenir compte des propositions techniques de la France, de l'Espagne et de la Turquie. Les changements sont indiqués en mode de suivi des modifications dans le présent document de réunion, tandis que leur contenu détaillé et les réponses du Secrétariat à cet égard figurent dans le document UNEP/MED WG.509/Inf.18.

Table des matières

1	Introduction	1
2	Note technique sur les systèmes d'assurance qualité	2
2.1	Protocole sur l'assurance qualité dans le prélèvement des échantillons.....	3
2.2	Protocole sur l'assurance qualité dans le traitement des échantillons	4
2.3	Protocole sur l'assurance qualité dans la détermination de paramètres hydrographiques, les déterminations analytiques de l'oxygène dissous, du pH, des nutriments, de la chlorophylle <i>a</i> et des contaminants dans les matrices pertinentes, l'évaluation des biomarqueurs et l'analyse environnementale	6

Annexes:

Annexe I : Liste des matériaux de référence (RM) et des matériaux de référence certifiés (CRM) dressée par l'AIEA (laboratoire pour les études sur le milieu marin) pour les métaux lourds et les contaminants organiques dans les matrices marines (sédiment et biote)

Annexe II : Références

Liste des abréviations / acronymes

CI	Indicateur commun
COP	Conférence des parties
CORMON	Groupe de correspondance sur la surveillance
EcAp	Approche écosystémique
CE	Commission européenne
UE	Union européenne
HELCOM	Commission pour la protection du milieu marin dans la zone de la mer Baltique – Commission d'Helsinki
AIEA	Agence internationale de l'énergie atomique
LD	Limite de détection
LOQ	Limite de quantification
IMAP	Programme de surveillance et d'évaluation intégrées de la mer et des côtes méditerranéennes et critères d'évaluation connexes
PAM	Plan d'action pour la Méditerranée
MED POL	Programme coordonné de surveillance continue et de recherche en matière de pollution dans la Méditerranée
OSPAR	Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du Nord-Est
AQ/CQ	Assurance qualité/Contrôle qualité

1 Introduction

1. Le programme d'assurance qualité des données (DQA), conjointement organisé et mis en œuvre par le MED POL et l'AIEA/MESL depuis 1986, a porté assistance à plusieurs laboratoires méditerranéens afin d'améliorer la qualité de leurs données de surveillance. En conséquence, la génération de données dans le bassin méditerranéen a été grandement améliorée, tant du point de vue quantitatif que qualitatif, et ce dès le début du programme MED POL. Toutefois, des améliorations sont encore possibles, car d'importants écarts persistent en matière de qualité des données entre les différents laboratoires méditerranéens. Si la qualité des données analytiques n'est pas garantie, les informations sur les variations de concentrations en contaminants (dans l'espace et dans le temps) ainsi que sur les effets biologiques des polluants peuvent être trompeuses et donner lieu à des mesures erronées d'amélioration de la qualité du milieu marin. Dès lors, la génération de données de qualité garantie est l'élément clé d'un programme de surveillance de la pollution marine. Par conséquent, le programme d'assurance qualité des données est un élément clé de l'IMAP PNUE/PAM.

2. La composante de qualité des données implique trois groupes d'acteurs classés par ordre croissant : i) les laboratoires nationaux chargés de la collecte, de l'analyse et de la communication des données ; ii) les utilisateurs de l'IMAP (à savoir les Points focaux du MED POL et les laboratoires compétents nationaux de l'IMAP) ; iii) le système d'information de l'IMAP (le PNUE/PAM - INFO/RAC ; MED POL). Les quatre protocoles des présentes Lignes directrices de surveillance élaborent l'assurance qualité analytique pour les indicateurs communs 13, 14, 17, 18 et 20 de l'IMAP concernant les étapes suivantes de la chaîne de procédure analytique : a) prélèvement des échantillons ; b) traitement des échantillons ; c) détermination des paramètres hydrographiques ; d) détermination analytique des principaux nutriments et de la chlorophylle *a* dans la colonne d'eau ; ainsi que les déterminations analytiques de contaminants dans les matrices pertinentes et l'évaluation de leurs effets biologiques et d) communication des données de surveillance.

3. La responsabilité des laboratoires compétents de l'IMAP au sein du système d'assurance qualité consiste à garantir des mesures cohérentes et des données analytiques précises, conformément aux normes internationales en matière d'assurance qualité scientifique/analytique et dans un domaine spécifique (par exemple, chimie et biologie). Dès lors, l'objectif des Protocoles de ces Lignes directrices est d'aider les laboratoires à mettre en œuvre le Cluster Pollution de l'IMAP afin de générer des données analytiques de la qualité requise. Les lignes directrices visent également à contribuer à établir ou améliorer la gestion de l'assurance qualité au sein des laboratoires concernés.

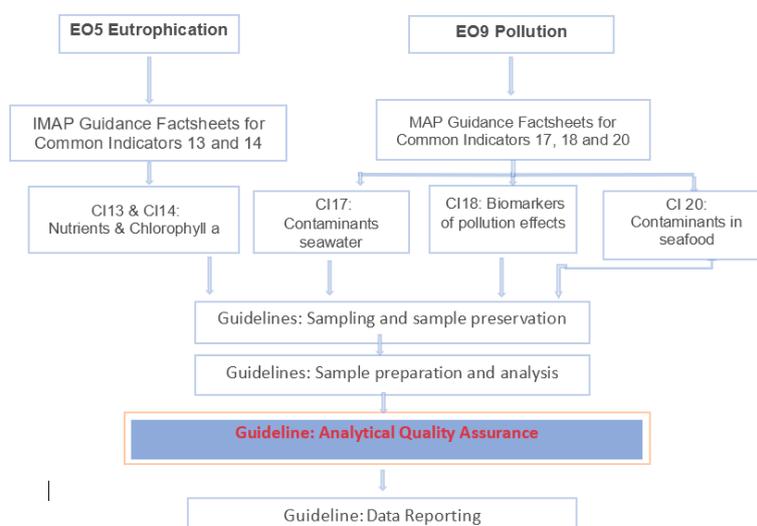


Diagramme : Lignes directrices pour la surveillance des objectifs écologiques 5 et 9 de l'IMAP

2 Note technique sur les systèmes d'assurance qualité

4. Les systèmes d'assurance qualité et de contrôle des données pour la base de données de surveillance MED POL et le système d'information de l'IMAP (pilote) ont été établis sur deux niveaux. Le premier niveau contient l'assurance qualité et le contrôle qualité (AQ/CQ) des données de surveillance de chaque indicateur commun de l'IMAP ; au second niveau se trouvent les systèmes de gestion et de communication de la qualité de la base de données complète. L'assurance qualité concerne les activités entreprises par le laboratoire afin de garantir que les exigences relatives à la qualité seront satisfaites, tandis que le contrôle qualité décrit les mesures individuelles utilisées afin de répondre concrètement aux exigences (EURACHEM, 2014¹).

5. Les principaux critères à respecter pour obtenir des « données de qualité » sont l'exhaustivité, l'exactitude, la cohérence, l'accessibilité, la ponctualité et la validité (PNUE/PAM, 2019a²), EURACHEM, 2014) :

- i) l'exhaustivité désigne le fait que les informations fournies devraient inclure les données (c'est-à-dire le paramètre d'intérêt) et les métadonnées associées (c'est-à-dire les informations environnementales) ;
- ii) l'exactitude désigne le degré auquel le résultat d'une mesure se rapproche d'une valeur de référence et est généralement étudiée sous la forme de deux éléments : justesse et précision. La justesse est exprimée quantitativement en matière de biais et la précision est généralement exprimée par des paramètres statistiques qui décrivent la dispersion des résultats, typiquement l'écart-type ;
- iii) la cohérence désigne le fait d'être capable de produire des résultats avec le même niveau de performance dans le temps, indépendamment des contraintes extérieures, et s'applique à tout type de données (par exemple, données et métadonnées associées) ;
- iv) l'accessibilité désigne l'aptitude d'un utilisateur à accéder ou à récupérer des données enregistrées dans une base de données ;
- v) la ponctualité désigne la nécessité que les données soient communiquées en temps utile, afin d'assurer la maximisation de la valeur des données collectées du point de vue d'un utilisateur ; et
- vi) la validité désigne le fait que le concept de qualité des données est un objectif adapté à l'usage et que certaines conditions devraient être respectées en vue de l'utilisation attendue de ces données. Ces conditions correspondent au contrôle des données, à définir selon chaque paramètre (PNUE/PAM, 2019a).

6. Il convient de souligner que l'assurance qualité (AQ) s'applique à tous les aspects des procédures analytiques (échantillonnage, prétraitement des échantillons, analyse et communication des données) (CIEM, 2004a³) (UNEP/MED WG.492/Inf.13, Annexe I). Dès lors, il est fondamental d'établir un système d'assurance qualité des données intégré pour chaque indicateur commun de l'IMAP.

7. Le système de qualité doit figurer dans un manuel de la qualité, qui doit être tenu à jour. Si le laboratoire est accrédité pour les analyses spécifiques (nutriments, chlorophylle-*a*, éléments en trace, contaminants organiques, biomarqueurs) dans des matrices pertinentes (sédiment/biote/eau de mer, selon le cas), celui-ci est tenu de suivre les procédures décrites dans le manuel de la qualité. Si le laboratoire n'est pas accrédité pour de telles déterminations analytiques, il doit préparer une procédure opérationnelle standard interne (SOP) pour les méthodes analytiques utilisées, qui doit être suivie dans toutes les activités de laboratoire pertinentes, afin d'établir une assurance qualité interne. Une orientation sur les procédures à suivre afin d'établir un système qualité au sein d'un laboratoire

¹ EURACHEM Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, (2nd ed. 2014). B. Magnusson and U. Örnemark (eds.) ISBN 978-91-87461-59-0. Available from www.eurachem.org.”

² UNEP/MAP (2019a) UNEP/MED WG.467/13. Schemes for Database Quality and Quality Assurance and Quality Control (QA/QC) of data related to pollution

³ ICES (2004a). ICES Techniques in Marine Environmental Sciences, No 35. Chemical measurements in the Baltic Sea: Guidelines on quality assurance

d'analyse figure dans la norme ISO 17025 « Exigences générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnages et d'essais » (2017⁴).

8. Un élément très important dans l'organisation du laboratoire est la documentation nécessaire relative aux analyses, qui comprend une description détaillée des méthodes analytiques (indicateurs communs 13, 14, 17, 18 et 20) ; une tenue stricte de registres de laboratoire ; la tenue de registres d'instruments ; des protocoles de laboratoire pour l'identification des échantillons ; et un étiquetage clair des échantillons, matériaux de référence, produits chimiques, réactifs, équipement volumétrique, indiquant la date, l'état d'étalonnage, la concentration ou la teneur, selon le cas, et la signature de la personne chargée des analyses (CIEM, 2004a, CIEM, 2004b⁵).

9. Les systèmes d'assurance qualité incluent la participation de laboratoires dans des exercices de comparaison interlaboratoires (ILC) et/ou des procédures de tests d'aptitude (PT) afin de garantir une stabilité connue à long terme des performances du laboratoire, de l'utilisation de matériaux de référence et de la documentation requise (CIEM/OSPAR, 2018a⁶) (UNEP/MED WG.492/Inf.13, Annexe II).

10. Dès lors, au titre de la Note technique sur les systèmes d'assurance qualité, ces Lignes directrices élaborent les quatre protocoles suivants afin d'appuyer les efforts des laboratoires nationaux qui sont responsables de la mise en œuvre de l'IMAP :

- protocole sur l'assurance qualité dans le prélèvement des échantillons ;
- protocole sur l'assurance qualité dans le traitement des échantillons ;
- protocole sur l'assurance qualité dans les méthodes analytiques ;
- protocole sur l'assurance qualité dans la communication des données.

2.1 Protocole sur l'assurance qualité dans le prélèvement des échantillons

11. L'assurance qualité en matière de prélèvement des échantillons comprend les principaux éléments suivants (CIEM, 2004a) :

- i) la connaissance de l'objectif de l'étude est essentielle afin d'établir la qualité requise des données, qui doit être définie par les Parties contractantes ;
- ii) la fourniture et l'optimisation d'installations et d'équipements d'échantillonnage appropriés ;
- iii) la sélection et la formation du personnel pour la tâche d'échantillonnage en question ;
- iv) l'établissement d'orientations définitives pour des procédures de prélèvement, de conservation, de stockage et de transport appropriées afin de maintenir l'intégrité des échantillons avant l'analyse ;
- v) l'utilisation de procédures opérationnelles standard (SOP) appropriées avec un contrôle qualité adéquat pour le traitement des échantillons afin de prévenir toute contamination involontaire et/ou perte du déterminant dans l'échantillon, ainsi que le prélèvement de blancs de terrain ; les procédures opérationnelles standard sont une série d'instructions étape par étape établies par une organisation afin d'aider les travailleurs à réaliser des opérations de routine. Les SOP visent à atteindre l'efficacité, des résultats de qualité et des performances uniformes, tout en réduisant les problèmes de communication et les non-conformités aux réglementations sectorielles ;
- vi) la préparation et l'utilisation d'instructions écrites, de protocoles d'échantillonnage et de journaux d'échantillonnage, de sorte que les données de prélèvement des échantillons puissent faire l'objet d'un suivi pour les échantillons pertinents et vice versa ;

12. Les blancs de terrain sont utilisés pour estimer la contamination d'un échantillon lors du prélèvement et de la procédure de transport. Un blanc de terrain est un échantillon préparé sur le

⁴ ISO/IEC 17025:2017. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories

⁵ ICES (2004b). Biological monitoring: General guidelines for quality assurance. Ed. by H. Rees. ICES Techniques in Marine Environmental Sciences, No. 32.

⁶ ICES/OSPAR (2018a). CEMP Guidelines for Monitoring Contaminants in Sediments. Technical Annex 6: Determination of metals in sediments – analytical methods.

terrain afin d'évaluer le potentiel de contamination d'un échantillon par les contaminants du site à partir d'une source non associée à l'échantillon prélevé (par exemple, de la poussière en suspension dans l'air ou des vapeurs organiques susceptibles de contaminer un échantillon d'eau de mer, de sédiment ou de biote). De l'eau déionisée et exempte de contaminants organiques est apportée sur le terrain dans des récipients hermétiques. L'eau est versée dans les récipients d'échantillons appropriés aux emplacements prédéfinis sur le site. Les récipients sont préservés conformément aux procédures relatives aux échantillons d'eau de mer, de sédiment et de biote, et sont transportés au laboratoire pour analyse (Agence des États-Unis pour la protection de l'environnement, 2017⁷).

13. Dans le cas où le laboratoire disposerait d'un système de qualité établi pour l'échantillonnage de sédiment/biote/eau de mer, il doit suivre les procédures opérationnelles standard pertinentes. Dans le cas où le laboratoire serait accrédité pour l'échantillonnage, il doit suivre son manuel de la qualité.

14. Avant la croisière/expédition destinée à prélever des échantillons, les préparations suivantes doivent être effectuées :

- i) définition d'une stratégie d'échantillonnage, comprenant les sites d'échantillonnage, les profondeurs de l'eau, le type et le nombre d'échantillons à prélever ;
- ii) décision des méthodes d'échantillonnage à appliquer et garantie qu'elles sont connues du personnel impliqué ;
- iii) nettoyage et purification de l'ensemble de l'équipement, des récipients et des outils à utiliser pour le prélèvement, le prétraitement et le stockage des échantillons ;
- iv) préparation pour le prélèvement de blancs de terrain ;
- v) identification des échantillons : compréhension claire des informations à indiquer sur chaque récipient d'échantillons ;
- vi) préparation des réactifs à utiliser lors de l'échantillonnage ;
- vii) préparation d'un protocole d'échantillonnage détaillé (notamment l'utilisation de l'équipement, le prétraitement, la détermination des blancs, la consigne, le fractionnement d'échantillons si nécessaire, etc.) ;
- viii) répartition des responsabilités au sein du personnel.

15. Lors de l'échantillonnage, les procédures suivantes doivent être appliquées :

- i) mettre en place le protocole d'échantillonnage ;
- ii) maintenir l'intégrité des échantillons grâce à des procédures d'échantillonnage appropriées ;
- iii) prélever des blancs de terrain ;
- iv) consigner toutes les informations pertinentes nécessaires (telles que l'heure, les conditions en mer, les caractéristiques des sédiments, la turbidité de l'eau, la température, etc.) ;
- v) éviter la contamination des échantillons lors de leur manipulation, conformément aux lignes directrices pertinentes de l'IMAP ;
- vi) veiller à ce que tous les échantillons/sous-échantillons soient identifiés de manière appropriée ;
- vii) appliquer un prétraitement approprié aux échantillons, le cas échéant ;
- viii) stocker et préserver les échantillons et les blancs conformément au protocole de conservation et de stockage des échantillons, en veillant à ce que les caractéristiques des échantillons ne soient pas altérées ;
- ix) tenir un registre de toutes les activités qui attestent un contrôle continu de l'échantillon, de son prélèvement à son élimination définitive.

2.2 Protocole sur l'assurance qualité dans le traitement des échantillons

16. L'assurance qualité pour le traitement des échantillons avant analyse comprend les principaux éléments suivants (CIEM, 2004a, UNEP/MED WG.492/Inf.13, Annexe I) :

- i) la connaissance de l'objectif de l'étude est essentielle afin d'établir la qualité requise des données ;

⁷ USEPA (2017). Field sampling quality control: operational procedure. SESDRPROC-011-05.

- ii) la fourniture et l'optimisation d'installations et d'équipements de laboratoire appropriés pour le traitement et le prétraitement des échantillons ;
- iii) la sélection et la formation du personnel pour la tâche de laboratoire en question ;
- iv) l'utilisation de procédures de prétraitement appropriées avant l'analyse des échantillons, afin de prévenir toute contamination involontaire ou perte du déterminant dans les échantillons ;
- v) la validation de méthodes de traitement appropriées afin de veiller à ce que le traitement des échantillons n'altère pas la mesure de l'analyte étudié ;
- vi) la réalisation de contrôles intralaboratoires réguliers de l'exactitude des mesures de routine relatives aux indicateurs communs 13, 14, 17, 18 et 20 de l'IMAP, comprenant le traitement des échantillons en utilisant les matériaux de référence certifiés (CRM), pour évaluer si les méthodes de traitement utilisées restent sous contrôle et documenter les résultats dans des graphiques de contrôle. (Un CRM est un matériau de référence accompagné d'un certificat, dont une ou plusieurs valeurs de propriété sont certifiées par une procédure qui établit leur traçabilité pour une réalisation précise de l'unité dans laquelle les valeurs de propriété sont exprimées, et pour lequel chaque valeur certifiée est assortie d'une incertitude à un niveau de confiance donné) ;
- vii) la préparation et l'utilisation d'instructions écrites, de protocoles de laboratoire, de journaux de laboratoire, etc., de sorte que les données spécifiques puissent faire l'objet d'un suivi pour les échantillons pertinents et vice versa.

17. Le traitement des échantillons tel que présenté dans les lignes directrices pertinentes de l'IMAP inclut :

- i) indicateur commun 13 : eau de mer : stockage (congélation -20 °C) ;
- ii) indicateur commun 14 : eau de mer : - Chlorophylle a (pré-filtration ([taille de maille > 200 µm](#)), filtration (Filtre fibre de verre GF/F), stockage du filtre (congélation -80 °C)); - salinité (stockage) ;
- iii) indicateur commun 17 : échantillons de sédiment : tamisage pour granulométrie (< 2 mm et < 63 µm), lyophilisation (le cas échéant), pesée et stockage ; échantillons de biote : mesure de la longueur, du sexe et du poids (frais), dissection en vue d'un prélèvement de tissu approprié (muscle pour les poissons et corps entier pour les bivalves), lyophilisation (le cas échéant), pesée et stockage ; échantillons d'eau de mer : filtration (filtres en fibre de verre brûlé GF/F de [0,7 µm de contaminants organiques et filtres en polycarbonate de 0,45 µm pour l'analyse des métaux lourds, sauf le mercure](#)), conservation et stockage du filtrat, séchage, pesée et stockage du SPM ;
- iv) indicateur commun 18 : Pour tous les échantillons de biote : mesure de la longueur, du sexe et du poids (frais), [éviscéré](#), [poids du foie](#), [poids des gonades](#) et dissection pour collecter les tissus appropriés. Pour les échantillons de poisson : prélèvement d'échantillons de foie pour l'évaluation de la stabilité de la membrane lysosomale (LMS), de muscle pour l'évaluation de l'activité de l'acétylcholinestérase (AChE) et de cellules sanguines dans la veine caudale pour l'évaluation de la fréquence des micronoyaux. De plus, il est nécessaire de réaliser les mesures suivantes : facteur de condition de Fulton (K), indice gonadosomatique (IGS), indice hépatosomatique (IHS), ainsi qu'un stockage à -80 °C. Pour les bivalves, une dissection est requise afin de retirer les branchies pour l'évaluation de l'activité AChE et la fréquence des micronoyaux, tandis que les cellules de l'hémolymphe et la glande digestive sont requises pour l'évaluation de la stabilité de la membrane lysosomale ;
- v) indicateur commun 20 : pour les échantillons de coquillage : mesure de la longueur, du sexe et du poids (frais), dissection en vue d'un prélèvement de tissu approprié, lyophilisation, pesée et stockage.

18. Dans le cas où le laboratoire serait accrédité pour ces processus, il doit suivre les procédures décrites dans son manuel de la qualité. Si le laboratoire n'est pas accrédité pour de tels processus, il doit préparer une procédure opérationnelle standard interne pour le traitement des échantillons, qui doit être suivie dans toutes les activités de laboratoire pertinentes, afin d'établir une assurance qualité interne.

19. Toutes les procédures de traitement des échantillons de sédiment, biote, coquillage et eau de mer devraient être réalisées au titre de la même assurance qualité et selon les mêmes exigences que pour d'autres parties de la chaîne analytique. Dès lors, les méthodes de tamisage, de séchage, de pesée et de stockage utilisées au sein du laboratoire doivent être validées selon la méthodologie appropriée présentée dans la norme ISO 17025 (2017).

2.3 Protocole sur l'assurance qualité dans la détermination de paramètres hydrographiques, les déterminations analytiques de l'oxygène dissous, du pH, des nutriments, de la chlorophylle *a* et des contaminants dans les matrices pertinentes, l'évaluation des biomarqueurs et l'analyse environnementale

20. L'assurance qualité pour la détermination des paramètres hydrographiques, l'analyse de l'oxygène dissous, du pH, des nutriments, de la chlorophylle *a* et des contaminants dans les matrices appropriées (sédiment, tissus de biote marin, eau de mer) et l'évaluation des biomarqueurs dans les mollusques et les poissons comprend les éléments suivants :

- i) la connaissance de l'objectif de l'étude est essentielle afin d'établir la qualité requise des données ;
- ii) la fourniture et l'optimisation d'installations de laboratoire et d'équipements analytiques appropriés ;
- iii) la sélection et la formation du personnel pour la tâche analytique en question ;
- iv) l'utilisation de procédures appropriées lors de l'analyse des échantillons, afin de prévenir toute contamination involontaire ou perte du déterminant dans les échantillons ;
- v) la validation de méthodes analytiques appropriées afin de veiller à ce que les mesures chimiques soient de la qualité requise pour répondre aux besoins des études, selon la décision des Parties contractantes à ce sujet ; pour les biomarqueurs, l'utilisation de méthodes analytiques appropriées, telles que décrites dans les protocoles spécifiques pour l'analyse des différents biomarqueurs, afin de veiller à ce que les mesures soient de la qualité requise pour répondre aux besoins des études ;
- vi) la réalisation de contrôles intralaboratoires réguliers sur l'exactitude des mesures de routine, par l'analyse des matériaux de référence appropriés pour l'analyse des contaminants et des échantillons aveugles pour la détermination des biomarqueurs, afin d'évaluer si les méthodes analytiques restent sous contrôle. Les contrôles intralaboratoires devraient être effectués en continu et les résultats documentés et interprétés à l'aide de graphiques de contrôle. Des mesures correctives immédiates devraient être prises dans les cas où les contrôles intralaboratoires indiqueraient un problème de qualité des données ;
- vii) une participation annuelle aux évaluations de la qualité intralaboratoire (programmes d'évaluation des compétences) afin de réaliser une évaluation indépendante de la capacité du laboratoire de produire des mesures fiables. Des mesures correctives devraient être prises par les laboratoires concernés dans les cas où les contrôles intralaboratoires indiqueraient un problème de qualité des données ;
- viii) le personnel responsable de l'assurance qualité doit tenir des registres sur l'étalonnage de l'équipement utilisé pour les analyses chimiques ;
- ix) le personnel responsable de l'assurance qualité doit vérifier que les analystes chargés des analyses spécifiques suivent les méthodes analytiques validées au sein du laboratoire, en prenant en considération les lignes directrices suivantes en matière d'analyse : i) Lignes directrices/Protocoles de surveillance pour la détermination des paramètres physiques hydrographiques (UNEP/MED WG.482/6) ; ii) Lignes directrices/Protocoles de surveillance pour la détermination des paramètres chimiques hydrographiques (UNEP/MED WG.[482/7 509/32](#)) ; iii) Lignes directrices/Protocoles de surveillance pour la détermination de la concentration en nutriments essentiels dans l'eau de mer : composés azotés (UNEP/MED WG.[482/9 509/33](#)) ; iv) Lignes directrices/Protocoles de surveillance pour la détermination de la concentration en nutriments essentiels dans l'eau de mer : phosphore et composés de silice (UNEP/MED WG.[482/9 509/19](#)) ; v) Lignes directrices/Protocoles de surveillance pour la

- détermination de la chlorophylle *a* dans l'eau de mer (UNEP/MED WG.482/10 509/20) ; vi) Lignes directrices/Protocoles de surveillance pour la préparation et l'analyse des échantillons de sédiment pour l'indicateur commun 17 de l'IMAP : métaux lourds, éléments traces et polluants organiques (UNEP/MED WG.482/12 509/22) ; vii) Lignes directrices/Protocoles de surveillance pour la préparation et l'analyse des échantillons de biote marin pour l'indicateur commun 17 de l'IMAP : métaux lourds, éléments traces et polluants organiques (UNEP/MED WG.482/14 509/24) ; viii) Lignes directrices/Protocoles de surveillance pour la préparation et l'analyse des échantillons d'eau de mer pour l'indicateur commun 17 de l'IMAP : métaux lourds, éléments en trace et polluants organiques (UNEP/MED WG.482/16 509/26) ; ix) Lignes directrices/Protocoles de surveillance pour la préparation et l'analyse de coquillages pour l'indicateur commun 20 de l'IMAP : métaux lourds, éléments traces et polluants organiques (UNEP/MED WG.482/18 509/28) ; x) analyse des biomarqueurs : Lignes directrices/Protocoles de surveillance pour l'échantillonnage et la conservation des échantillons des mollusques marins (tels que *Mytilus sp.*) et des poissons (tels que *Mullus barbatus*) pour l'indicateur commun 18 de l'IMAP (UNEP/MED WG.492/3 509/27) ; xi) Lignes directrices/Protocoles de surveillance pour l'analyse des biomarqueurs des mollusques marins (tels que *Mytilus sp.*) et des poissons (tels que *Mullus barbatus*) pour l'indicateur commun 18 de l'IMAP (UNEP/MED WG.492/4 509/28 ; UNEP/MED WG.492/5 509/29) ;
- x) La préparation et l'utilisation d'instructions écrites, de protocoles de laboratoire, de journaux de laboratoire, etc., de sorte que les données analytiques spécifiques puissent faire l'objet d'un suivi pour les échantillons pertinents et vice versa.

21. En ce qui concerne les paramètres hydrographiques précisément obtenus avec des sondes CTD, le principal programme de contrôle qualité/assurance qualité est lié à l'étalonnage et à la traçabilité des sondes, qui dépendent essentiellement du fabricant. Il est important d'établir ces informations dans l'assurance qualité. Une description détaillée des étapes d'assurance qualité dans la détermination des paramètres hydrographiques par les sondes CTD figure dans les Lignes directrices du CIEM, (2004a) (UNEP/MED WG.492/Inf.13, Annexe I).

22. Pour l'analyse des contaminants, la LOD et la LOQ sont des paramètres de validation de la méthode qui sont définis dans chaque laboratoire et dépendent de nombreux éléments (matériel utilisé, méthode d'analyse, blancs, matrice de l'échantillon, concentrations de composés interférents et de la masse de sédiment/biote prélevée pour l'analyse). Lors de la communication des données de surveillance, les laboratoires doivent inclure des informations sur les valeurs de concentration < LOQ et les valeurs de concentration < LOD, comme indiqué dans les dictionnaires de données sur les concentrations de contaminants (UNEP/MED WG.467/8).⁸

23. Pour l'analyse des métaux dans les sédiments, les LOQ réalisables pour le Cd et le Pb à l'aide de l'ICP-MS sont respectivement de 0,01 et 0,2 mg kg⁻¹ de poids sec (dw), tandis que les LOQ de Cd et Pb avec AAS sont de 0,5 et 5 mg kg⁻¹ (dw) respectivement. Dans le biote, des LOQ de 5 µg kg⁻¹ de poids humide (w.w.) pour Cd, 10 µg kg⁻¹ (w.w.) pour Hg et 20 µg kg⁻¹ (w.w.) pour Pb peuvent également être atteints. Dès lors, tout élément de chaque matrice devrait avoir son propre programme de contrôle qualité et d'assurance qualité incluant des LD et des LOQ pertinentes. Un CRM devrait être inclus dans chaque lot afin de confirmer que l'instrument de mesure fonctionne correctement. Une description détaillée des étapes d'assurance qualité dans l'analyse des métaux figure dans CIEM/OSCAR (2018a) (UNEP/MED WG.492/Inf.13, Annexe II).

24. En ce qui concerne l'analyse des contaminants organiques (PCB, HCB, pesticides chlorés et HAP), l'assurance qualité devrait inclure les éléments suivants : i) efficacité d'extraction et nettoyage ; ii) calibrateur et étalonnage ; iii) performance du système ; iv) stabilité à long terme ; v) utilisation de normes internes ; et vi) participation fréquente à des programmes d'évaluation des compétences interlaboratoires. Also limits of detection and quantification should be defined.

25. Pour les composés chlorés dans les sédiments, des LOQ de 0,1 µg kg⁻¹ (p.s., fraction sédimentaire < 2 mm) pour les BPC individuels sont réalisables. be reached, but detection limits of

¹³ ISO GUIDE 80:2014. Guidance for the in-house preparation of quality control materials (QCMs)

~~0.01 ng/g are achievable. The limit of determination that can be achieved depends on the blank, on the sample matrix, on concentrations of interfering compounds and on the mass of sediment taken for analysis.~~ Une description détaillée des étapes de l'AQ dans l'analyse des composés chlorés est présentée dans ICES/OSPAR (2018b⁹) (UNEP/MED WG.492/Inf.13, Annexe III) et HELCOM (2012a¹⁰) (UNEP/MED WG.492/ Inf.13, annexe IV).

26. Pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), ~~limits of detection and quantification should be defined in each laboratory. For example,~~ les LOQ réalisables pour chaque composant individuel dans les sédiments en utilisant la GC-MS sont de 2 µg kg⁻¹ (ps), tandis que pour le biote, les LOQ de 0,05 à 0,5 µg kg⁻¹ (ww) pour Les composés HAP sont réalisables. Une description détaillée des étapes de l'AQ dans l'analyse des HAP dans les sédiments et le biote est présentée dans ICES/OSPAR (2018c¹¹) (UNEP/MED WG.492/Inf.13, Annexe V) et HELCOM (2012b¹²) (UNEP/MED WG.492/Inf.13, Annexe VI).

27. Pour toutes les analyses, un blanc de procédure devrait être mesuré avec chaque lot d'échantillons et devrait être préparé simultanément à l'aide des mêmes réactifs chimiques et solvants (le cas échéant) que ceux utilisés pour les échantillons. Le plan de procédure est également très important dans le calcul des limites de détection et des limites de quantification pour la méthode analytique. De plus, un CRM ou un matériau de référence utilisé pour le contrôle qualité interne, développé par un laboratoire pour son usage interne (ISO Guide 80, 2014¹³) devrait être analysé dans chaque lot d'échantillons. Idéalement, des tests de stabilité devraient être réalisés afin de montrer que le matériau de référence donne des résultats cohérents dans le temps. L'analyse du matériau de référence sert principalement à vérifier que la méthode analytique est sous contrôle et offre une précision acceptable, mais un matériau de référence certifié (CRM) d'une matrice similaire devrait être analysé périodiquement afin de contrôler le biais de la méthode.

28. Pour l'analyse des biomarqueurs (indicateur commun 18) (c'est-à-dire LMS, fréquence des micronoyaux, activité AChE et SoS), un programme intralaboratoire pour l'évaluation d'échantillons de poissons et de mollusques aveugles devrait être organisé et les laboratoires devraient être impliqués dans l'activité d'interétalonnage des différents biomarqueurs. Ces activités garantiront que tous les laboratoires qui participent au programme collectent des données de biomarqueurs comparables. Outre les éléments précédemment décrits, un personnel de laboratoire devrait être spécialement nommé responsable de l'assurance qualité dans l'analyse des biomarqueurs, tandis qu'un registre d'analyse des biomarqueurs doit être créé afin d'y consigner les informations requises. Ce registre doit contenir les rapports de prélèvements d'animaux prévus par les Lignes directrices/Protocoles de surveillance pour l'échantillonnage et la conservation des échantillons de mollusques marins (tels que *Mytilus sp.*) et de poissons (*Mullus barbatus*) pour l'indicateur commun 18 de l'IMAP (UNEP/MED WG.492/3.509/27) ainsi que toutes les informations relatives à l'analyse des biomarqueurs et à la communication des données.

Validation des méthodes analytiques

29. La validation est la confirmation par l'examen et la présentation de preuves objectives que les exigences particulières pour un usage spécifique prévu sont satisfaites (ISO/CEI 17025). Selon EURACHEM (2014), les caractéristiques de performances communément évaluées lors de la validation des méthodes incluent :

- i) la sélectivité, qui désigne la mesure dans laquelle la méthode peut être utilisée afin de déterminer des analytes spécifiques dans les mélanges ou matrices sans interférences issues d'autres composants ou comportements similaires ;

¹³ ISO GUIDE 80:2014. Guidance for the in-house preparation of quality control materials (QCMs)

¹³ ISO GUIDE 80:2014. Guidance for the in-house preparation of quality control materials (QCMs)

¹³ ISO GUIDE 80:2014. Guidance for the in-house preparation of quality control materials (QCMs)

¹³ ISO GUIDE 80:2014. Guidance for the in-house preparation of quality control materials (QCMs)

¹³ ISO GUIDE 80:2014. Guidance for the in-house preparation of quality control materials (QCMs)

- ii) la sensibilité analytique, qui désigne le changement dans la réponse de l'instrument, correspondant à un changement dans la quantité mesurée (par exemple, une concentration d'analyte), c'est-à-dire le gradient de la réponse ;
- iii) la plage de fonctionnement de la méthode, qui désigne l'intervalle au sein duquel la méthode fournit des résultats avec une incertitude acceptable. La valeur minimale de la plage de fonctionnement est liée à la limite de quantification LOQ. La valeur maximale de la plage de fonctionnement est définie par les concentrations auxquelles des anomalies importantes dans la sensibilité analytique sont observées.
- iv) La limite de détection (LD) d'une méthode analytique est la concentration la plus faible (la plus petite quantité) que l'analyste peut s'attendre à détecter avec un certain degré de confiance. La limite de détection, définie soit par la concentration (cL) soit par la quantité (qL), est liée à la plus petite mesure de réponse (xL) qui peut être détectée avec une certitude raisonnable dans une méthode analytique donnée (IUPAC, 1978¹⁴). Selon cette définition, la limite de détection dans l'analyse chimique correspond à

$$cL(\text{ou } qL) = k \cdot Sb/b$$

avec Sb correspondant à l'écart-type du blanc et b correspondant à la sensibilité (la pente de la courbe standard). Une valeur k de 3 est fortement recommandée par l'IUPAC.

- v) La limite de quantification (LOQ) est la plus petite quantité ou la concentration la plus faible d'une substance qu'il est possible de déterminer au moyen d'une procédure analytique donnée avec l'exactitude, la précision et l'incertitude établies. La LOQ devrait être estimée à l'aide de la mesure standard ou de l'échantillon standard appropriés. Dans la pratique, la LOQ est calculée par la plupart des conventions comme la concentration d'analyte correspondant à l'écart-type obtenu des échantillons de blanc multiplié par un facteur, $k = 5, 6, 10$, selon le critère d'« adéquation à un usage particulier » (EURACHEM, 2014).
- vi) La justesse d'une mesure est l'expression de la mesure dans laquelle la moyenne d'un nombre infini de résultats (obtenus par la méthode) est proche d'une valeur de référence. Étant donné qu'il est impossible de prendre un nombre infini de mesures, la justesse ne peut être mesurée. Toutefois, une évaluation pratique de la justesse peut être exprimée par le biais. Une détermination pratique du biais repose sur la comparaison de la moyenne des résultats (x) de la méthode envisagée avec une valeur de référence appropriée (ref x).
- v) La précision d'une mesure est la mesure dans laquelle les résultats sont proches les uns des autres. Elle est généralement exprimée par des paramètres statistiques qui décrivent la dispersion des résultats, typiquement l'écart-type (ou écart-type relatif), calculé à partir des résultats obtenus par la réalisation de mesures répliques sur un matériau approprié dans des conditions spécifiées.
- vi) L'incertitude n'est pas une caractéristique de performance d'une procédure de mesure particulière, mais une propriété des résultats obtenus à l'aide de cette procédure de mesure, qui fait également partie de la procédure de validation. Selon EURACHEM (2014), « l'incertitude est un intervalle associé à un résultat de mesure qui exprime la plage de valeurs qui peut raisonnablement être attribuée à la quantité mesurée ». Une estimation de l'incertitude devrait prendre en considération *tous les effets reconnus* agissant sur le résultat. Les incertitudes associées à chaque effet sont combinées selon des procédures bien établies.
- vii) La solidité (robustesse) d'une procédure analytique est la mesure de sa capacité à rester inchangée par des variations, faibles mais délibérées, dans les paramètres de méthodes. La solidité donne une indication de la fiabilité de la méthode lors de l'usage normal.

¹⁴ IUPAC. 1978. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis - II. Spectrochimica Acta, Part B, 33: 242

30. Des lignes directrices détaillées concernant la pleine validation des méthodes analytiques figurent dans la norme ISO 17025 (2017), CIEM (2004a) (UNEP/MED WG.492/Inf.13, Annexe I), le guide EURACHEM (2014) et EURACHEM/CITAC 2016¹⁵).

Contrôle qualité interne de laboratoire

31. Après avoir élaboré un système analytique approprié pour l'obtention de résultats d'analyses de la précision requise, il est important d'établir un contrôle continu du système et de montrer que toutes les causes d'erreurs restent les mêmes dans les analyses de routine. Dès lors, des preuves expérimentales quantitatives continues doivent être fournies afin de démontrer que les caractéristiques de performances indiquées de la méthode sélectionnée restent constantes (CIEM, 2004a), par des matériaux de référence certifiés (CRM) régulièrement analysés en même temps que les échantillons ou un matériau de référence utilisé pour le contrôle qualité interne (QCM), préalablement contrôlé par rapport à un CRM pertinent. Les CRM ou QCM devraient présenter une composition chimique, des propriétés physiques et des concentrations en contaminants similaires à celles des échantillons étudiés.

32. Le groupe de travail sur la chimie marine (MCWG) du CIEM publie régulièrement la liste complète de CRM appropriés pour les programmes de surveillance du milieu marin, y compris les concentrations en déterminants certifiés. D'autres informations sur les CRM figurent dans la base de données COMAR (c'est-à-dire la « base de données internationale pour les matériaux de référence certifiés » à l'adresse <https://www.comar.bam.de>).

33. L'Agence internationale de l'énergie atomique (AIEA) fournit une variété de CRM dans différentes matrices, caractérisés selon les analytes appartenant à l'un des groupes suivants : radionucléides, éléments en trace et méthylmercure, composés organiques et isotopes stables (<https://www.iaea.org/services/laboratory-services/analytical-reference-materials-for-laboratories>). Le catalogue en ligne des CRM disponibles est accessible à la page web <https://nucleus.iaea.org/sites/ReferenceMaterials/SitePages/Home.aspx>

34. Une liste de CRM pour les métaux lourds et les contaminants organiques dans les matrices marines (sédiment, biote, eau de mer) préparée par le CIEM (2004a) figure dans UNEP/MED WG.492/Inf.13 (Annexe I, pages 43-44). Une liste de matériaux de référence (RM) disponibles et de matériaux de référence certifiés (CRM) préparée par l'AIEA (laboratoire pour les études sur le milieu marin) figure à l'Annexe I.

35. Afin de démontrer que les caractéristiques de performance indiquées de la méthode sélectionnée restent constantes dans le temps, il est nécessaire de réaliser des graphiques de contrôle de la qualité analytique (AQCC). Un exemple de graphique de contrôle de la qualité analytique est le graphique X, qui peut être appliqué à l'aide de matériaux de référence certifiés appropriés pour les métaux lourds et contaminants organiques dans les matrices marines (sédiment, biote et eau de mer). Un guide d'utilisation de graphiques X simples, ainsi que d'autres méthodes de réalisation du contrôle qualité interne de laboratoire, figurent dans CIEM (2004a), comprenant les éléments suivants :

- i) sélectionner un matériau de référence certifié approprié (CRM) à analyser régulièrement avec des échantillons environnementaux ;
- ii) analyser le CRM au moins dix fois pour le déterminant donné. Les analyses devraient être réalisées à des jours différents, répartis sur une certaine période, afin de veiller à ce que toute la plage d'erreurs aléatoires (pour les analyses dans les lots et entre les lots) soit couverte. Cela permet de calculer l'écart-type total (st) ;
- iii) calculer la valeur moyenne (x), l'écart-type (st) et les valeurs suivantes : $x + 2st$, $x - 2st$, $x + 3st$, $x - 3st$. utiliser ces données pour obtenir l'unité expérimentale.

36. Si les données pour le CRM permettent une répartition normale, 95 % de ces valeurs devraient correspondre à $x \pm 2st$ [entre la limite d'avertissement supérieure (UWL) et la limite d'avertissement inférieure (LWL)] et 99,7 % devraient correspondre à $x \pm 3st$ [entre la limite de contrôle supérieure (UCL) et la limite de contrôle inférieure (LCL)] (Figure 1). Toutefois, si l'un des résultats se situe en

¹⁵ EURACHEM/CITAC Guide: Guide to Quality in Analytical Chemistry: An Aid to Accreditation (3rd ed. 2016). ISBN 978-0-948926-32-7.

dehors des limites d'avertissement, l'analyste ne devrait pas douter du résultat ni prendre des mesures correctives si le résultat suivant se situe dans les limites d'avertissement. De même, si à plus de dix reprises successives les résultats se situent du même côté de la ligne X (soit entre X et la limite d'avertissement supérieure soit entre X et la limite d'avertissement inférieure), alors l'analyste doit vérifier la procédure analytique afin de déterminer la cause de cette erreur.

37. Pour le contrôle qualité interne des biomarqueurs, et afin de démontrer que la méthode analytique appliquée est adaptée aux besoins des études à réaliser, le personnel responsable de l'assurance qualité des biomarqueurs organise, au moins une fois par an, une analyse des biomarqueurs à l'aide d'échantillons aveugles issus des sites pollués sous contrôle ; les résultats seront consignés dans le registre d'analyse des biomarqueurs. Il serait utile que les laboratoires collectent du matériel biologique supplémentaire pendant les enquêtes de surveillance afin de l'utiliser plus tard comme biomarqueur interne de contrôle de la qualité lorsque aucun CRM n'est disponible.

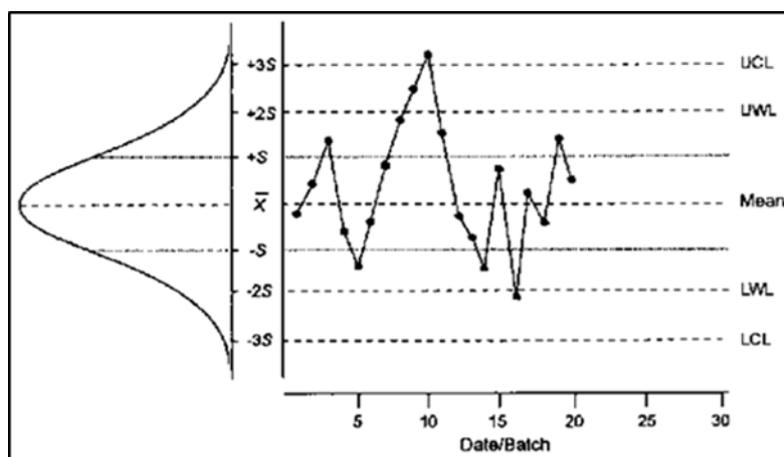


Figure 1. Graphique de contrôle de la qualité analytique

Contrôle qualité externe

38. L'utilisation de méthodes analytiques validées et les performances du contrôle qualité de routine interne garantissent l'obtention de résultats de mesures fiables au sein du laboratoire. Toutefois, les laboratoires doivent également démontrer que leurs résultats sont comparables avec les résultats fournis par d'autres laboratoires méditerranéens participant à la mise en œuvre du programme de surveillance et d'évaluation intégrées du PNUE/PAM. Dès lors, les laboratoires devraient également participer à des processus d'évaluation de la qualité externes, c'est-à-dire des comparaisons interlaboratoires et/ou des tests d'aptitude, organisés par l'AIEA/MESL ou d'autres organisations internationales/régionales, qui offrent un moyen indépendant de détecter d'éventuelles sources d'erreur non découvertes, démontrant ainsi que le contrôle qualité analytique du laboratoire est efficace.

39. Des tests d'aptitude pour la détermination des métaux lourds et des contaminants organiques [hydrocarbures de pétrole, y compris les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les polychlorobiphényles (PCB) et plusieurs pesticides organochlorés (OC)] dans les sédiments et les biotes (poissons ou bivalves) ont été régulièrement organisés depuis 1986 par le PNUE/PAL – MED POL avec la collaboration de l'AIEA (laboratoire pour les études sur le milieu marin). Dans le cadre de l'IMAP, la participation de laboratoires désignés à des tests d'aptitude organisés annuellement pour tous les contaminants ciblés est obligatoire.

40. Le test d'aptitude pour la détermination des nutriments et de la chlorophylle-*a* dans l'eau de mer a été piloté dans le cadre de QUASIMEME avec l'assistance du PNUE/PAM – MED POL. Toutefois, compte tenu de la nécessité d'une assistance globale afin de soutenir la mise en œuvre des indicateurs communs 13 et 14 de l'IMAP, la proposition correspondante pour des tests d'aptitude interétalonnage et des formations pour les nutriments et la chlorophylle-*a* sera préparée.

41. Dans les tests d'aptitude pour les biomarqueurs, des sous-échantillons identiques (matériaux de test) issus d'un matériau en vrac uniforme homogénéisé et stable (sédiment, biote ou eau de mer) sont envoyés aux laboratoires participants, qui doivent analyser chaque échantillon indépendamment des autres. Les laboratoires participants doivent utiliser les méthodes décrites dans les protocoles correspondants, figurant dans les Lignes directrices pour l'analyse des biomarqueurs (indicateur commun 18) des mollusques marins (tels que *Mytilus sp.*) et des poissons (tels que *Mullus barbatus*) (UNEP/MED WG.492/3 509/27 ; UNEP/MED WG.492/5 509/29). Les protocoles décrivent également en détail l'équipement, les matériaux, les produits chimiques et les méthodologies à utiliser dans les différentes analyses de biomarqueurs. (CIEM, 2010¹⁶, 2011¹⁷ ; OSPAR, 2013¹⁸ ; Viarengo et al., 2000¹⁹).

42. Compte tenu des résultats de l'exercice d'interétalonnage réalisé lors de la phase initiale du programme de biosurveillance MEDPOL, ainsi que dans des programmes de surveillance internationaux similaires (par exemple, le programme de recherche financé par l'UE a réalisé en 1998 «*The Biological Effects Quality Assurance in Monitoring Programmes (BELQUAM)*» ; le projet «*Biological Effects of Environmental Pollution in marine coastal ecosystems*» (BEEP) soutenu par l'UE en 2002 ; le document d'information et annexes techniques pour la surveillance des effets biologiques de la Commission OSPAR, tel que mis à jour en 2013), le test d'interétalonnage est proposé afin de garantir la comparabilité des données de biomarqueurs telles qu'indiquées dans le document (UNEP/MAP WG.492/6). En raison des divergences dans les méthodologies utilisées pour la collecte des données relatives aux différents biomarqueurs, les activités d'interétalonnage sont élaborées séparément pour les analyses des quatre biomarqueurs différents [c'est-à-dire pour l'interétalonnage de la stabilité de la membrane lysosomale (LMS) ; l'interétalonnage de la fréquence des micronoyaux (Mni) ; l'interétalonnage de l'activité de l'acétylcholinestérase (AChE) et de l'étalonnage de «*stress on stress*» (SoS)].

Actions de suivi

43. Les tests d'aptitude fournissent des informations objectives sur les performances des laboratoires dans l'analyse des contaminants, des nutriments et des biomarqueurs, indiquant les erreurs à prendre en considération afin d'améliorer les performances, le cas échéant. Dès lors, les laboratoires (et notamment ceux affichant des performances insatisfaisantes) devraient utiliser les résultats des tests d'aptitude pour déterminer les causes de leurs performances insatisfaisantes afin de les corriger.

44. Les laboratoires qui font face à des problèmes de qualité des données, mais qui ne sont pas en position de les résoudre en interne, devraient demander une assistance externe pour la détermination d'éventuelles causes de performances insatisfaisantes et leur résolution. Il est important de souligner que la bonne qualité des données ne peut être atteinte que si le laboratoire déploie tous les efforts nécessaires pour améliorer ses performances, dans le cadre d'un processus continu.

45. Il convient de noter également qu'au cours des 30 dernières années, le PNUE/PAM – MED POL, avec l'assistance de l'AIEA (MESL), organise la formation pratique destinée à aider les laboratoires méditerranéens à améliorer leurs performances analytiques sur la détermination des métaux lourds et des contaminants organiques dans les échantillons de sédiment et de biote marin, complémentaire au test d'aptitude. À l'avenir, ces formations devraient principalement cibler les laboratoires affichant des performances insatisfaisantes. À la suite de l'expérience dans l'organisation des formations pour l'indicateur commun 17 de l'IMAP, le PNUE/PAM – MEDPOL a préparé la proposition de formation visant à renforcer les capacités analytiques des laboratoires compétents de l'IMAP afin de mettre en œuvre l'indicateur commun 18 de l'IMAP, tel que le prévoit (UNEP/MAP WG. 492/6).

¹⁶ ICES. 2010. Report of the ICES/OSPAR Workshop on Lysosomal Stability Data Quality and Interpretation (WKLYS), 13–17 September 2010, Alessandria, Italy. ICES CM 2010/ACOM:61

¹⁷ ICES. 2011. Report of the Study Group on Integrated Monitoring of Contaminants and Biological Effects (SGIMC), 14–18 March 2011, Copenhagen, Denmark. ICES CM 2011/ACOM:30

¹⁸ OSPAR 2013. Background document and technical annexes for biological effects monitoring, Update 2013

¹⁹ Viarengo, A.; Lafaurie, M.; Gabrielides, G.P.; Fabbri, R.; Marro, A., Roméo, M., 2000. Critical evaluation of an intercalibration exercise undertaken in the framework of the MED POL biomonitoring program. Mar. Environ. Res. 49, 1-18

2.4. Protocole sur l'assurance qualité dans la communication des données

46. L'assurance qualité des données requiert une conception appropriée des fonctions afin de garantir le bon déroulement du processus de surveillance, qui commence par le prélèvement de l'échantillon et se termine par la communication des données au format adéquat (PNUE/PAM, 2019b²⁰). Dès lors, la communication des données et des métadonnées de l'IMAP constitue une tâche importante, qui doit être mise en œuvre par les laboratoires nationaux en garantissant la traçabilité des ensembles de données (CIEM, 2004a).

47. Des Lignes directrices de surveillance du PNUE/PAM sur la communication des données de surveillance pour les indicateurs communs 13, 14, 17, 18 et 20 de l'IMAP, telles que prévues dans UNEP/MED WG.492/8-509/33, présentent des modèles de notification détaillés pour les indicateurs communs 13, 14, 17, 18 et 20 de l'IMAP. L'objectif de ces Lignes directrices de surveillance est d'assister les laboratoires travaillant dans la surveillance du milieu marin à établir des rapports de données analytiques en accord avec le contenu, le format et la structure de la base de données ainsi que la relation entre ses différents éléments, comme l'exigent les normes en matière de données (ND) et les dictionnaires de données (DD) de l'IMAP.

48. Des indications importantes sur les flux de données pour l'assurance qualité dans la surveillance de la pollution marine doivent garantir, autant que possible, que la qualité des données générées lors de chaque processus est assurée par deux personnes ou plus, qui peuvent ne pas avoir participé à la chaîne de la procédure analytique (par exemple, échantillonnage, traitement, analyse et communication des données). Cela signifie que si une seule personne a participé au traitement des échantillons et aux déterminations analytiques, cette personne ne devrait pas être la seule à réaliser l'assurance qualité de la communication/consigne des données pour l'ensemble du processus. Cela s'applique à tous les processus, y compris la communication finale des données par les utilisateurs de l'IMAP (c'est-à-dire les Points focaux du MED POL et les laboratoires nationaux compétents de l'IMAP) au système d'information de l'IMAP, qui devraient être contrôlés par un deuxième membre du personnel. En bref, la ou les personnes qui réalisent les opérations ne pourraient pas être les mêmes que celles qui procèdent à l'assurance qualité d'un processus donné et à la communication des données (PNUE/PAM, 2019a).

49. En ce qui concerne les données analytiques pour les indicateurs communs 13, 14, 17, 18 et 20 de l'IMAP, les informations d'assurance qualité, telles que les résultats des performances interlaboratoires, devraient être incluses dans les modèles de notification, avec le marquage automatique de catégories selon les informations d'assurance qualité (scores z). Le document du PNUE/PAM sur l'assurance qualité/contrôle qualité (PNUE/PAM, 2019a) propose cinq catégories d'assurance qualité des données à marquer dans les modèles de notification pour les indicateurs communs des objectifs écologiques 05 et 09 de l'IMAP :

- Catégorie A (indicateurs communs 13, 14, 17 et 20). Laboratoires/Parties contractantes communiquant un test d'aptitude réussi ($|z| \leq 2$) et/ou une accréditation pour les produits chimiques ou les paramètres analysés ; métadonnées achevées et présentées en temps utile (dans un délai maximal de deux ans).
- Catégorie A (indicateur commun 18). Laboratoires/Parties contractantes communiquant un test d'aptitude réussi et/ou une accréditation pour les biomarqueurs ou les paramètres analysés ; métadonnées achevées et présentées en temps utile (dans un délai maximal de deux ans).
- Catégorie B (indicateurs communs 13, 14, 17 et 20). Laboratoires/Parties contractantes communiquant un test d'aptitude pour les produits chimiques ou les paramètres analysés ($2 < |z| < 3$) et/ou une accréditation ; métadonnées achevées et présentées en temps utile (dans un délai maximal de deux ans).

²⁰ [UNEP/MAP \(2019b\). UNEP/MED WG.467/8. IMAP Pilot Info System and relate Quality Assurance Issues; Data Standards and Data Dictionaries; MAP Data Management Policy.](#)

- Catégorie B (indicateur commun 18). Laboratoires/Parties contractantes communiquant un test d'aptitude pour les biomarqueurs ou les paramètres analysés et/ou une accréditation ; métadonnées achevées et présentées en temps utile (dans un délai maximal de deux ans).
- Catégorie C. Laboratoires/Parties contractantes n'ayant pas participé à un test d'aptitude (au cours des deux dernières années) ; métadonnées achevées et présentées en temps utile. Peut inclure également une documentation scientifique avec le rapport complet de l'assurance qualité.
- Catégorie D. Laboratoires/Parties contractantes n'ayant pas participé à un test d'aptitude (au cours des cinq dernières années) ; métadonnées achevées mais non présentées en temps utile. Peut inclure également une documentation scientifique sans le rapport de l'assurance qualité.
- Catégorie E. Laboratoires/Parties contractantes affichant des erreurs manifestes dans leurs rapports, bien que ces derniers soient susceptibles d'avoir été achevés et présentés en temps utile.

50. Le programme de « marquage de la qualité » basé sur les procédures d'assurance qualité de la base de données et de communication des données contribuera à établir une évaluation précise avec des sources connues d'incertitude, ainsi qu'à dynamiser les capacités et les ressources nationales afin de répondre aux exigences.

51. Le système d'information de l'IMAP inclut des contrôles de données (c'est-à-dire des algorithmes visant à définir la plage de valeurs acceptables), tels que :

- les valeurs minimales et maximales autorisées pour un paramètre ;
- la plage de concentration valable du paramètre ;
- la limite de détection (LD) ;
- la limite de quantification (LOQ).

Annexe I

Liste des matériaux de référence (RM) et des matériaux de référence certifiés (CRM) dressée par l'AIEA (laboratoire pour les études sur le milieu marin) pour les métaux lourds et les contaminants organiques dans les matrices marines (sédiment et biote)

Matériau de référence	Matrice	Groupe d'analyte	Type de certificat
IAEA 406	Homogénat de poisson	OC	RM
IAEA 417	Sédiment marin	OC	RM
IAEA 432	Homogénat de moule	OC	RM
IAEA 435a	Homogénat de thon	OC	RM
IAEA 451	Corps entier de palourde	OC	CRM
IAEA 459	Sédiment marin	OC	CRM
IAEA 477	Sédiment	OC	CRM
IAEA 314	Sédiment fluviatile	TE	RM
IAEA 392	Algue	TE	RM
IAEA 413	Algue	TE	RM
IAEA 407	Muscle de poisson	TE + MeHg	RM
IAEA 158	Sédiment marin	TE + MeHg	RM
IAEA 436a	Homogénat de thon	TE + MeHg	CRM
IAEA 450	Algue	TE et platine	CRM
IAEA 452	Corps entier de pétoncle	TE + MeHg	CRM
IAEA 456	Sédiment marin	TE + MeHg	CRM
IAEA 457	Sédiment marin	TE	CRM
IAEA 458	Sédiment marin	TE + MeHg	CRM
IAEA 461	Corps entier de palourde	OC	CRM
IAEA 470	Corps entier d'huître	TE + MeHg	CRM
IAEA 475	Sédiment marin	TE + MeHg	CRM
IAEA 476	Homogénat de poisson	TE + MeHg	CRM

TE : éléments traces ; MeHg : méthylmercure ; OC : contaminants organiques (hydrochlorures chlorés et HAP) ; RM* (matériau de référence) ; CRM** : (matériau de référence certifié)

*Un matériau de référence est un matériau dont une ou plusieurs valeurs de propriété sont suffisamment homogènes et bien établies pour être utilisées pour l'étalonnage d'un appareil, pour l'évaluation d'une méthode de mesure ou pour attribuer des valeurs aux matériaux.

**Un matériau de référence certifié est un matériau de référence accompagné d'un certificat, dont une ou plusieurs valeurs de propriété sont certifiées par une procédure qui établit sa traçabilité pour une réalisation précise de l'unité dans laquelle les valeurs de propriété sont exprimées, et pour lequel chaque valeur certifiée est assortie d'une incertitude à un niveau de confiance donné.

Annexe II
Références

EURACHEM Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics, (2nd ed. 2014). B. Magnusson and U. Ornamark (eds.) ISBN 978-91-87461-59-0. Available from www.eurachem.org.”

EURACHEM/CITAC Guide: Guide to Quality in Analytical Chemistry: An Aid to Accreditation (3rd ed. 2016). ISBN 978-0-948926-32-7. Guidelines on quality assurance

HELCOM (2012a). Manual for marine monitoring in the COMBINE programme. Annex B-13, Appendix 2. Technical note on the determination of chlorinated biphenyls in marine sediment

HELCOM (2012b). Manual for marine monitoring in the COMBINE programme. Annex B-13, Appendix 1. Technical note on the determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in sediment

ICES (2004a). ICES Techniques in Marine Environmental Sciences, No 35. Chemical measurements in the Baltic Sea:

ICES (2004b). Biological monitoring: General guidelines for quality assurance. Ed. by H. Rees. ICES Techniques in Marine Environmental Sciences, No. 32.

ICES. 2010. Report of the ICES\OSPAR Workshop on Lysosomal Stability Data Quality and Interpretation (WKLYS), 13–17 September 2010, Alessandria, Italy. ICES CM 2010/ACOM:61

ICES. 2011. Report of the Study Group on Integrated Monitoring of Contaminants and Biological Effects (SGIMC), 14–18 March 2011, Copenhagen, Denmark. ICES CM 2011/ACOM:30

ICES/OSPAR (2018a). CEMP Guidelines for Monitoring Contaminants in Sediments. Technical Annex 6: Determination of metals in sediments – analytical methods.

ICES/OSPAR (2018b). CEMP Guidelines for Monitoring Contaminants in Sediments. Technical Annex 2: technical annex on the analysis of PCBs in sediments

ICES/OSPAR (2018c). CEMP Guidelines for monitoring contaminants in sediments. Technical Annex 3: Determination of parent and alkylated PAHs in sediments

ISO GUIDE 80:2014. Guidance for the in-house preparation of quality control materials (QCMs)

ISO/IEC 17025:2017. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories

IUPAC. 1978. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis - II. *Spectrochimica Acta*, Part B, 33: 242

OSPAR 2013. Background document and technical annexes for biological effects monitoring, Update 2013

UNEP/MAP (2019a) UNEP/MED WG.467/13. Schemes for Database Quality and Quality Assurance and Quality Control (QA/QC) of data related to pollution

UNEP/MAP (2019b). UNEP/MED WG.467/8. IMAP Pilot Info System and relate Quality Assurance Issues; Data Standards and Data Dictionaries; MAP Data Management Policy.

USEPA (2017). Field sampling quality control: operational procedure. SESDRPROC-011-05

Viarengo, A.; Lafaurie, M.; Gabrielides, G.P.; Fabbri, R.; Marro, A., Roméo, M., 2000. Critical evaluation of an intercalibration exercise undertaken in the framework of the MED POL biomonitoring program. *Mar. Environ. Res.* 49, 1-18