

Document d'orientation sur le plan mondial de suivi sur les polluants organiques persistants

Février 2007

Révisé mai 2007



NATIONS UNIES



PNUE

Document d'orientation sur le plan mondial de suivi sur les polluants organiques persistants

Février 2007

Révisé mai 2007



NATIONS UNIES



PNUE



AVANT-PROPOS

Avant-propos

Nous remercions avec reconnaissance les experts suivants pour leurs contributions précieuses à la production de ce document servant de guide : Dr. Anders Bignert, Swedish Museum of Natural History, Stockholm, Sweden; Prof. Hindrik Bouwman, School of Environmental Sciences and Development, Potchefstroom, South Africa; Prof. Juan Carlos Colombo, Facultad de Ciencias Naturales y Museo, Argentina; Dr. Heidi Fiedler, UNEP Chemicals; Prof. Bo Jansson, Stockholm University, Stockholm, Sweden; Dr. Tom Harner, Meteorological Service of Canada, Toronto, Canada; Prof. Oladele Osibanjo, Basel Convention Regional Coordination Centre for Africa, Nigeria; Dr. Lars-Otto Reiersen, Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway; Dr. Jørgen Schlundt, GEMS-Food, World Health Organization; Prof. Janneche Utne Skaare, Norwegian School of Veterinary Science, Oslo, Norway; Dr. Bo Wahlström, Swedish Chemicals Inspectorate, Stockholm, Sweden.

Un apport additionnel a été fourni par les membres du groupe de travail technique spécial provisoire pour le plan mondial de suivi des POP, objet de la Convention de Stockholm :

Mr. Peter Weiss (Austria), Ms. Therese Yarde (Barbados), Prof. Mansourou Moudachirou (Benin), Ms. Tsvetanka Dimcheva (Bulgaria), Dr. Tom Harner (Canada), Mr. Lorenzo Caballero (Chile), Prof. Minghui Zheng (China), Prof. Ivan Holoubek (Czech Republic), Dr. Indrani Chandrasekharan (India), Dr. Yasuyuki Shibata (Japan), Dr. Demba Sidibe (Mali), Dr. Nee Sun Choong Kwet Yive (Mauritius), Ms. Ana Patricia Martinez Bolivar (Mexico), Ms. Anna Cumanova (Moldova) and Mr. Tor Johannessen (Norway).

Le soutien du personnel technique du Secrétariat de la Convention de Stockholm et leur consultant Dr David Stone, ainsi que la contribution du PNUE Substances chimiques pour la production de la version initiale incluant un apport du Dr Franck Wania, Dr. Pierrette Blanchard, Dr. Len Barrie, WMO, Geneva, Switzerland; Dr. José Sericano, Texas A&M University, College Station, Texas, USA est reconnu avec reconnaissance.

Avertissement

Les désignations employées et les présentations dans ce volume sont des options possibles, fondées sur des jugements d'experts, dans le but de fournir des données comparables de surveillance des POP pour une évaluation effective de la Convention POP. Le PNUE ou les organisations ayant contribué ne peuvent être portées responsables pour toute information faussement utilisée contenue dans cet ouvrage.



LISTE DES ABREVIATIONS ET GLOSSAIRE DES TERMES

Liste des abréviations

AMAP	Programme d'Évaluation et de Suivi de l'Arctique
ANCOVA	Analyse de la covariance
ANOVA	Analyse de la variance
BCF	Facteur de bioconcentration
CEEPOPsCTR	Central and Eastern European Centre for Persistent Organic Pollutants
CEP	Caspian Environment Programme
CITES	Conference on International Trade in Endangered Species
COP	Conférence des Parties (à la Convention)
CRM	Matériaux de Référence Certifiés
CTD	La distance de transport typique– définie comme la “demi-distance” (analogue à une demi-vie) pour une substance présente dans une phase mobile
CV	Coefficient de Variation
DDD	Métabolite du DDT
DDE	Métabolite du DDT
ECD	Détecteur à capture d'électron
ECEH	Centre Européen pour l'Environnement et la Santé
EMEP	Programme Européen de Surveillance et d'Évaluation du Transport à Longue Distance des Polluants
EPA	Environmental Protection Agency (US)
FAO	Food and Agriculture Organisation of the United Nations
GAPS	Global Atmospheric Passive Sampling Survey (Étude d'échantillonnage passif atmosphérique mondiale)
GAW	Global Atmosphere Watch
GC	Chromatographie en phase gazeuse
FEM	Fonds pour l'Environnement Mondial
GEMS	Global Environment Monitoring System (Système mondial de surveillance de l'environnement)
PMS	Plan Mondial de Surveillance
GPC	Chromatographie par perméation du gel
GPS	Global positioning system

HELCOM	Helsinki Commission/The Baltic Marine Environment Protection Commission
HPLC	Chromatographie Liquide Haute Performance
HRGC	Chromatographie en phase gazeuse à haute résolution (colonne capillaire)
HRMS	Spectrométrie de masse haute résolution
I L	Niveau d'instrumentation
IADN	Integrated Atmospheric Deposition Network
ICES	Conseil International pour l'Exploration des Mers
IMO	Organisation Internationale Maritime
INSPQ	Centre de Toxicologie du Québec
IP/RP	Programmes internationaux/régionaux
IPCS	Programme International sur la Sécurité Chimique
JECFA	Comité Mixte FAO/OMS sur les Additifs Alimentaires
LOD	Limite de détection
LOQ	Limite de quantification
LRM	Matériaux de Référence de Laboratoire
LRMS	Spectromètre de masse basse résolution
LRTAP	Long Range Transboundary Air Pollution Convention (under the auspices of UNECE)
LRTP	Potentiel de Transport à grande distance
MDL	Méthode de limite de détection
MONARPOP	Monitoring Network in the Alpine Region for Persistent Organic pollutants
MS	Détecteur sélectif de masse
NGOs	Organisations non-gouvernementales
OC	Produits Organochlorés
OCP	Pesticides Organochlorés
OECD	Organisation pour la Coopération et Développement Economique
OSPAR	Oslo Paris Commissions, Convention for the Protection of the Marine Environment of the North East Atlantic
PCB	Polychlorobiphényles
PCDD	Polychloro dibenzo-para-dioxines

PCDF	Polychloro dibenzofurannes
POP	Polluants organiques persistants
PRTRs	Rejet de Polluants et Registres de Transfert
PTS	Substances toxiques persistantes
PUF	Mousse de polyuréthane
QA/QC	Régimes d'assurance de qualité et contrôle de qualité
ROGs	Groupes Régionaux d'Organisation pour le Plan Mondial de Suivi
SMOC	The Sound Management of Chemicals (SMOC) initiative under the North American Agreement on Environmental Cooperation (NAAEC)
SOP	Procédures d'opération standard
TCDD	Tétrachlorodibenzo-para-dioxine
TEF	Facteur d'équivalence toxique
TEQ	Quantité toxique équivalente
UNECE	United Nations Economic Commission for Europe
PNUE	Programme des Nations Unies pour l'Environnement
WHO	Organisation Mondiale de la Santé
WMO	Organisation Météorologique Mondiale
XAD	Résine de co-polymères styrène/divinylbenzène

Glossaire

Activité Tout programme ou autre activité ou projet qui génère des données ou des informations sur les niveaux des POP dans l'environnement ou chez l'homme qui peut contribuer à une évaluation de l'efficacité, selon l'article 16 de la Convention de Stockholm.

Matrices de base Celles-ci sont les matrices identifiées par la Conférence des Parties à la Convention de Stockholm lors de sa deuxième réunion, comme étant des matrices prioritaires pour la première évaluation : A = air ambiant ; M = lait maternel (humain) ; B = sang humain

CTD	La distance caractéristique traversée – définie comme la “demi-distance” pour une substance présente dans une phase mobile
I L-1	Niveau d’instrumentation ¹ capable d’analyser les PCDD/PCDF et les PCB apparentés aux dioxines en tant que concentrations d’ultra-traces : doit être un spectromètre de masse à haute résolution en combinaison avec une colonne capillaire.
I L-2	Niveau d’instrumentation capable d’analyser tous les POP : (colonne capillaire et un détecteur sélectif de masse).
I L-3	Niveau d’instrumentation capable d’analyser tous les POP sans PCDD/PCDF et les PCB apparentés aux dioxines (colonne capillaire et un détecteur à capture d’électrons).
I L-4	Niveau d’instrumentation qui n’est pas capable d’effectuer des analyses de PCB spécifiques aux congénères (aucune colonne capillaire, aucun détecteur à capture d’électrons, ni de détecteurs de masse sélectifs).
Intercomparisons	Participation dans des exercices d’inter-calibrations croisées nationaux et internationaux tels que des tests croisés, des actions pour tester les performances des laboratoires, etc.
LOD	Limites de détection. Définition : La concentration la plus faible à laquelle une substance peut être détectée ; elle est définie comme celle qui correspond à trois fois le signal de bruit.
<LOD	Un résultat inférieur à la limite de détection.
LOQ	Limite de quantification. Définition : la concentration la plus faible qui peut être déterminée quantitativement est trois fois supérieure au LOD.
<LOQ	Résultat inférieur à la limite de quantification. Les substances trouvées à des niveaux entre ceux des LOD et des LOQ qu’on peut dire être présentes, ou peut-être comme étant présentes à une concentration estimée, mais dans le dernier cas, le résultat doit être clairement indiqué comme étant en dessous du LOQ.

¹ Dans ce document, le terme “Niveau d’instrumentation” remplace le terme “tier” utilisé dans UNEP/POPS/COP2/INF/10

MDL	La limite de la méthode de détection. Le MDL ne considère que l'ensemble de la méthode incluant l'échantillonnage, le traitement d'échantillons et l'analyse instrumentale. Il est déterminé à partir des valeurs de fond sur les échantillons blancs venant du terrain.
Phase I	Les activités pour soutenir l'évaluation de l'efficacité selon l'article 16 qui seront effectuées par la Conférence des Parties lors de leur quatrième réunion, informations collectées entre 2000 et 2007 (connues aussi comme la première évaluation).
Phase II	Les activités pour soutenir l'évaluation de l'efficacité selon l'article 16 après 2009 (aussi connues comme les évaluations subséquentes)
Programme	Quelques activités institutionnalisées pour effectuer des mesures sur une base répétitive suivant un schéma adopté, comprenant la possibilité de fournir le financement nécessaire pendant une certaine période.
Matrices sélectionnées	B = sang humain ; A = air ambiant ; BV = bivalves ; BE = Oufs d'oiseaux ; P0 = poissons ; MM = Mammifères marins ; W = eau, S = sol ; SD = sédiments ; F = aliments ; et V = végétation.



TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES

1.	Contexte et objectifs	16
	1.1 Objectifs du Plan Mondial de Surveillance des POP	19
	1.2 Objectifs du document d'orientation	19
	1.3 Principes généraux	21
	1.4 Autres sources d'information	23
	1.5 Références	24
2.	Produits chimiques à surveiller	26
	2.1 Contexte	27
	2.2 Recommandations sur les POP à analyser	27
	2.3 Références	29
3.	Considérations statistiques	30
	3.1 Objectifs quantitatifs	31
	3.2 Représentativité	32
	3.3 Sources des variations	34
	3.4 Durée des campagnes d'échantillonnage	36
	3.5 Nombre d'échantillons nécessaires	37
	3.6 Variations attendues	38
	3.7 Sensibilité attendue pour la détection des tendances	38
	3.8 Fréquence d'échantillonnage pour les études dans le temps	40
	3.9 Evaluation des résultats	40
	3.10 Exemples de traitement statistique et de présentation graphique	41
	3.11 Références	44
4.	Méthodologie d'échantillonnage et de préparation d'échantillons	48
	4.1 Air	50
	4.1.1 Modèle expérimental	50
	4.1.2 Matrices des échantillons	55
	4.1.3 Echantillonnage et manipulation des échantillons	56

4.1.4	Considérations pour l'analyse des tendances avec le temps	61
4.1.5	Références	63
4.2	Lait et sang humains en tant qu'indicateurs biologiques	67
4.2.1	Introduction	67
4.2.2	Objectifs du programme de suivi de l'homme dans le cadre du PMS	73
4.2.3	Méthodologies d'échantillonnage et de préparation d'échantillon	73
4.2.4	Références	81
5.	Méthodologie analytique	84
5.1	Echantillonnage	85
5.2	Extraction et nettoyage	85
5.3	Analyse des POP	87
5.4	Traitement des données	92
5.5	Organisation du contrôle de qualité	93
5.6	Références	94
6.	Traitement de données	100
6.1	Objectifs et priorités	101
6.2	Politique des données	101
6.2.1	Terminologie	101
6.2.2	Politique des données	102
6.3	Données à fournir	103
6.3.1	Données sur les contaminants	104
6.3.2	Les co-facteurs et information sur la méthodologie	104
6.3.3	Limites de détection et de quantification	105
6.3.4	Paramètres dérivés	105
6.4	Qualité des données	106
6.5	Flux des données et installations de stockage	108
6.5.1	Champ d'application	108
6.5.2	Stockage des données du PMS (compilation et archivage)	108
6.5.3	Sélection des centres de données PMS	111

6.5.4	Systèmes normalisés d'échange de données et de reportage	112
6.5.5	Quelques facteurs de complication	113
6.6	Analyse des données	114
6.7	Coûts et implications financières	114
6.8	Acceptation des données, et information à inclure pour l'évaluation	116
6.9	Références	119
7.	Stratégie, procédures et structures pour les rapports de suivi régionaux	120
7.1	Introduction	121
7.2	Le contexte	121
7.3	Résumé de la stratégie pour le rapport de suivi	122
7.4	Les régions	122
7.5	Stratégie régionale pour la collecte d'information	125
7.6	Dispositifs pour l'étude du transport environnemental mondial et régional	126
7.7	Le premier rapport sur le suivi	131
7.8	Structure provisoire des rapports régionaux sur le suivi (à être modifié pour utilisation dans le cas de régions particulières, selon les besoins)	131
7.8.1	Introduction	131
7.8.2	Description de la région	131
7.8.3	Organisation	131
7.8.4	Méthodologie pour l'échantillonnage, l'analyse et la manipulation de données	132
7.8.5	Préparation des rapports de suivi	133
7.8.6	Résultats	133
7.8.7	Résumé des conclusions	134
7.9	Références	134

Annexe 1	138
Description des paramètres importants pour la détermination des POP dans l'air, dans le sang humain et dans le lait maternel	138
Annexe 2	152
Structure possible des rapports sur le transport à longue distance dans l'environnement	152
Annexe 3	
Echantillonnage, stockage, transport, et les détails analytiques pour le sang maternel (source : Centre de toxicologie du Québec / INSPQ) (uniquement électronique).	
Annexe 4	
Quatrième Etude sur les Polluants Organiques Persistants dans le Lait Maternel Coordonnée par l'OMS, en coopération avec le PNUE (uniquement électronique)	
Annexe 5	
Procédures et protocoles opératoires standard pour la surveillance de l'air (uniquement électronique).	

NOTE : Les procédures et protocoles opératoires standard contenus dans les annexes 3 à 5 étaient valables au moment de leur publication. Ils sont joints afin de fournir au lecteur des informations additionnelles détaillées sur divers aspects des activités de surveillances des POP et des procédures AQ/CQ en relation. Les pages Web des institutions appropriées devraient être vérifiées pour de possibles mises à jour avant d'utiliser ces documents à l'avenir.



1. CONTEXTES ET OBJECTIFS

1. Contextes et objectifs

La Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants (POP) (PNUE 2001) est entrée en vigueur le 17 mai 2004. Au 28 février 2007, la Convention comptait 142 Parties. Les caractéristiques principales de la Convention sont résumées dans « Ridding the world from POPs » (PNUE 2002), un guide pour l'homme de la rue à la Convention de Stockholm disponible dans les six langues officielles des Nations Unies.

L'objectif de la Convention de Stockholm sur les POP peut être résumé en :

Protéger la santé de l'homme et de l'environnement des polluants organiques persistants en réduisant ou en éliminant les émissions dans l'environnement

Les Parties se sont mises d'accord pour reconnaître la nécessité de disposer d'un mécanisme pour mesurer si cet objectif est atteint. Suivant l'article 16 de la Convention, son efficacité sera évaluée à partir de quatre ans après la date de l'entrée en vigueur de la Convention et ensuite, périodiquement à des intervalles à être fixées par la Conférence des Parties (COP). Chaque évaluation de l'efficacité sera composée de trois éléments :

- Des rapports et autres informations sur la surveillance de l'environnement en conformité avec le paragraphe 2 de l'article 16 ;
- Des rapports nationaux soumis en conformité avec l'article 15 (c'est-à-dire, rapports des Parties sur les mesures qu'elles ont effectuées ainsi que l'efficacité de ces mesures) ; et
- Des informations sur les non-conformités, conformément aux exigences de l'article 17.

Ce document d'orientation ne traite que le premier de ces trois éléments, c'est-à-dire la préparation et la mise en œuvre d'arrangements visant à fournir des informations de surveillance comparables sur la présence des produits chimiques mentionnés dans les annexes A, B et C de la Convention, ainsi que leur transport environnemental aux plans régional et mondial.

Afin de mettre en route des discussions sur ce projet, le PNUE Substances chimiques a organisé une réunion visant à développer un programme de surveillance mondiale des POP dans le but de soutenir une évaluation de l'efficacité de la Convention de Stockholm sur les POP qui a eu lieu à Genève en mars 2003 (PNUE, 2003). Le résultat de cette réunion était un ensemble de conclusions et de recommandations sur les éléments qu'il fallait retenir pour un programme mondial, sur la base duquel la première édition d'un document de directives pour un programme de surveillance mondiale a été préparée et publiée en 2004 par le PNUE Substances chimiques.

La Conférence des Parties a décidé, lors de sa deuxième réunion (Décision SC-2/13) de compléter sa première évaluation de l'efficacité lors de sa quatrième réunion qui se tiendra en 2009, et s'est mise d'accord sur les modalités essentielles pour le composant de surveillance environnementale de la première évaluation. La décision comprenait un accord pour la mise en oeuvre des éléments d'un plan de surveillance mondial tel que proposé dans une annexe à cette décision. Elle a également établi un Groupe de Travail Technique Spécial Provisoire (TWG) constitué de quinze représentants des Parties des cinq régions des Nations Unies afin d'élaborer des éléments du plan et sa mise en oeuvre pour soutenir la première évaluation d'efficacité pour être considérée par la Conférence des Parties lors de sa troisième réunion. La Conférence des Parties s'est également mise d'accord sur les caractéristiques essentielles du plan mondial de surveillance (PMS) et a demandé au TWG de coordonner et surveiller son implantation initiale régionale.

Elle a aussi demandé au TWG de développer des directives sur la standardisation (le document préliminaire de directives sur le plan mondial de surveillance), en tenant compte du document de directives disponible, préparé par le PNUE Substances chimiques en 2004. Au départ, ce document a été préparé en vue d'un autre modèle de programme mondial de surveillance qui n'est plus conforme avec la décision de la Conférence des Parties. On a donc demandé une révision de ce document pour assurer une compatibilité avec le plan mondial de surveillance qui se prépare actuellement, et avec le plan provisoire de mise en oeuvre. L'intention de ce document provisoire d'orientation est de fournir des conseils techniques sur tous les aspects de la mise en oeuvre du plan mondial de surveillance, y compris des questions relatives aux statistiques, à l'échantillonnage, à la préparation des échantillons, à la méthodologie analytique et à la gestion des données.

Des révisions à ce document de directives ont été entreprises par un petit groupe d'experts spécialisés dans les différentes sections du document, y compris des experts qui avaient participé à la préparation du premier document, ceci étant organisé et facilité par le Secrétariat de la Convention de Stockholm. Dans le cadre de considérations statistiques, les experts ont fourni des conseils sur ce qui était approprié et aussi des données comparables suffisantes pour faire l'évaluation régionale d'efficacité de la Convention.

La version préliminaire du document d'orientation a été modifiée pour tenir compte de la décision SC-3/19 de la Conférence des Parties lors de sa troisième réunion en mai 2007.

1.1 Les objectifs du Plan Mondial de Surveillance des POP

Afin de pouvoir évaluer si les POP étaient effectivement réduits ou éliminés, tel que demandé dans les articles 3 et 5 de la Convention, les informations sur les niveaux dans l'environnement des substances chimiques mentionnées dans les Annexes devraient permettre la détection des évolutions dans le temps. L'accent est donc mis sur la surveillance des niveaux de fond des POP à des endroits qui ne sont pas influencés par des sources locales de ces produits. Une identification fiable des tendances demandera que l'évaluation statistique soit effectuée sur la base du modèle de chaque programme de surveillance nationale contribuant au Plan Mondial de Surveillance, afin d'assurer qu'il soit suffisamment puissant pour détecter des évolutions dans le temps.

On peut donc décrire les objectifs du plan mondial de surveillance comme :

La provision d'un cadre organisationnel harmonisé pour la collection de données de surveillance comparables sur la présence des POP mentionnés dans les annexes A, B et C de la Convention afin de pouvoir identifier l'évolution des niveaux avec le temps et également de fournir de l'information sur leur transport régional et mondial dans l'environnement.

Les rapports sur ces activités formeront un des composants de l'information qui sera préparée par le Secrétariat pour permettre des évaluations d'efficacité périodiques de la Convention par la Conférence des Parties.

1.2 Les objectifs du document d'orientation

Dans le but de respecter les objectifs du plan mondial de surveillance (c'est-à-dire, soutenir la préparation des rapports régionaux présentant des informations comparables sur les niveaux de fond environnemental), le programme de surveillance doit fournir des conseils sur, par exemple, la manière dont l'information doit être recueillie, analysée, traitée statistiquement, et présentée. Ces conseils doivent aussi, dans certains cas, tenir compte de l'utilisation de programmes existants et dans d'autres cas, de l'établissement de nouvelles activités. Ils doivent aussi décrire une méthodologie harmonisée pour la préparation de rapports de surveillance qui seront utilisés par la Conférence des Parties pour effectués effectuer une évaluation de l'efficacité. L'information à inclure dans le premier rapport de surveillance sera largement dépendante des programmes existants et dans ce contexte les opportunités pour que le document de conseils de changer des procédures pourraient être limitées.

L'objectif du document d'orientation est donc :

De fournir un cadre uniforme pour toutes les activités et les tâches associées à la collecte, à l'évaluation et à la présentation des niveaux de fond

environnementaux des POP inscrits dans les annexes A, B et C de la Convention de Stockholm afin de fournir de l'information comparable à la Conférence des Parties, tel qu'il est demandé au paragraphe 2 de l'article 16 de la Convention.

Ce cadre aidera les programmes qui ont été élaborés spécifiquement pour les besoins de l'Article 16, et aussi les programmes existants qui souhaiteraient faire une contribution aux rapports de surveillance sous l'Article 16. De plus, le document représentera aussi une source importante d'informations pour les inventaires régionaux complets des capacités avec aussi les évaluations correspondantes des besoins, et le plan progressif de renforcement des capacités, qui seront à préparer par le Secrétariat à la demande de la Conférence des Parties (SC-2/13). Ce cadre aidera aussi les laboratoires qui sont identifiés pendant le processus d'établissement de l'inventaire, à développer leurs capacités et à préparer des propositions ciblées pour un support, de leur Gouvernement ou de donateurs.

Le document d'orientation devrait être vu comme une partie d'un ensemble évolutif de documents qui informent le lecteur sur les questions relatives à la collecte d'informations environnementales, et les méthodologies de présentations, afin de soutenir l'évaluation de l'efficacité. En terme de complexité croissante, ces documents comprennent : l'Article 16 de la Convention ; les décisions de la Conférence des Parties, y compris les décisions SC-2/13 et SC-3/19; le Plan Mondial de Surveillance et son plan de mise en oeuvre pour la première évaluation ; le document d'orientation, et les protocoles sur les méthodologies spécifiques aux matrices.

Cette édition révisée du document d'orientation est focalisée sur la nécessité de préparer la première évaluation d'efficacité en 2009. Cependant, le premier rapport de surveillance fournira de l'information qui aidera à déterminer à l'avenir si des changements dans les niveaux environnementaux des POP listés peuvent être détectés. Le document est orienté donc aussi vers l'avenir. Il se veut être un cadre vivant, c'est-à-dire un outil qui peut évoluer et qui peut être modifié avec le temps pour tenir compte de nouvelles directives résultant de l'expérience de la Conférence des Parties, et de nouveaux besoins spécifiques. La présente édition modifiée se sert du Plan Mondial de Surveillance et le plan de mise en oeuvre pour la première évaluation préparée par le TWG, tels que modifiés par la Conférence des Parties lors de sa troisième réunion, suivant la décision SC-3/19. Les versions les plus récentes de ces documents sont disponibles sur le site http://www.pops.int/documents/meetings/cop_3/meetingdocs/default.htm.

1.3 Principes généraux

Le cadre développé par le Groupe de Travail Technique Provisoire pour le Plan Mondial de Surveillance suit fidèlement les ordres donnés par la Conférence des Parties selon la décision SC-2/13. Cette décision fournit les éléments généraux qui devraient former la base du Plan Mondial de Surveillance, en identifiant les principes directeurs suivants :

Le plan de surveillance mondial devrait :

- Présenter un résumé d'une approche stratégique et efficace en termes de coûts, en utilisant autant que possible, mais sans se limiter, des programmes scientifiques fiables de surveillance concernant la santé de l'homme et l'environnement, ceci avec l'objectif de fournir des données appropriées et suffisantes, comparables pour l'évaluation efficace selon la Convention.
- Etre pratique, faisable et durable ;
- Etre inclusif, atteindre une couverture mondiale et contenir au moins des données de base représentatives de toutes les régions ;
- Etre conçu pour aller plus loin que le premier rapport de surveillance et déterminer les besoins à long terme pour obtenir les données représentatives appropriées dans toutes les régions ;
- Prévoir des données supplémentaires, quand nécessaires, en tenant compte des différences entre les régions et leurs capacités à mettre en oeuvre des actions de surveillance. Un tel renforcement progressif devrait être planifié dès le départ ;
- Permettre un renforcement par étapes de la capacité des Parties à participer aux accords régionaux sur la production de telles données.

Il y a d'importantes différences géographiques dans la disponibilité de capacités actuelles pour la surveillance, pour fournir des données et de l'information comparables pour faire une évaluation effective de la Convention de Stockholm. Par conséquent la décision SC-2/13 a spécifié un nombre de tâches standard pour identifier les besoins et les opportunités à accroître la participation. Ces tâches comprennent :

- Qu'un inventaire régional exhaustif des capacités soit développé et entretenu, et qu'une évaluation correspondante des besoins soit effectuée par le Secrétariat avec des contributions d'agents de liaison nationaux de la Convention de Stockholm ;
- Que le renforcement des capacités dans le but de mettre en oeuvre l'Article 16 soit guidé par un plan progressif de renforcement de capacités pour les Parties sur un plan régional ;
- Que des centres régionaux appropriés pourraient jouer un rôle dans les efforts de coordination;

- Qu'un réseau de bases de données contenant des informations sur le suivi devrait être développé et tenu à jour.

Les besoins et les opportunités pour la création de capacités en vue d'accroître la participation dans le plan mondial de surveillance doivent être pris en compte pendant la mise en œuvre de la décision SC-2/9 sur l'assistance technique.

En plus des principes généraux du Plan Mondial de Surveillance, on a identifié un nombre de composants d'un projet de surveillance qui serait efficace en termes de coûts, focalisé sur les besoins de l'Article 16 et la décision SC-2/9, qui demandent une attention particulière. Ils sont présentés ici pour montrer leur potentiel à soutenir la prise de décision dans les contextes régional et mondial au fur et à mesure que le plan devient opérationnel :

- Le plan devrait s'efforcer à rechercher la simplicité et, dans la mesure du possible, se fonder sur les programmes existants pour satisfaire aux besoins actuels et futurs. Il devrait encourager la souplesse, qui est la capacité à évoluer dans le temps d'une manière permettant de répondre aux besoins de la Convention tout en maintenant la comparabilité. La souplesse est renforcée par la simplicité de la conception de départ.
- Il est recommandé de présenter un concept clair pour les activités d'échantillonnage, aussi pour ce qu'on doit attendre des niveaux de performance analytique, et pour les dispositions concernant les AQ/CQ.
- Des différences dans les capacités à l'intérieur des régions, et entre les régions, présentent des opportunités pour la création de capacités régionales focalisées sur l'objectif de pouvoir détecter les tendances régionales. Dans le but d'intégrer le PMS dans la réalité régionale, le renforcement de capacités et la durabilité seront des aspects cruciaux pendant la mise en œuvre. La durabilité est fortement liée aux deux principes de simplicité et d'efficacité.
- Seules les substances inscrites aux Annexes A, B et C de la Convention sont considérées dans le contexte de l'Article 16.
- Il est essentiel d'assurer l'exhaustivité et la transparence dans tous les aspects de la conception du PMS, de la conduite et des préparations des rapports, sans lesquels on risque de créer un manque de confiance et d'intérêt dans les rapports finaux.
- Le suivi qui sera effectué dans le but de mesurer l'efficacité de l'évaluation (Article 16, paragraphe 2) ne prendra pas en compte : la problématique de la conformité ; la préparation des dossiers pour les substances qui pourraient être proposées pour être incluses dans les Annexes de la Convention ; la détection et l'évaluation de points chauds ; ou les questions spécifiques liées à la compréhension scientifique.

1.4 Autres sources d'informations

Les bases du Plan Mondial de Suivi sont : l'Article 16 de la Convention, la décision SC-2/13 ; et le Plan Mondial de Suivi ainsi que la mise en œuvre du plan pour la première évaluation par le Groupe de Travail Technique Provisoire. Les deux derniers documents évolueront en fonction du temps et le lecteur pourra accéder aux versions les plus récentes sur le site :

http://www.pops.int/documents/meetings/cop_3/meetingdocs/default.htm

Dans le but d'obtenir une vue d'ensemble des capacités de laboratoire pour les analyses des POP à l'échelle mondiale, le PNUE Substances Chimiques tient à jour un inventaire des laboratoires traitant les POP, ce qui fournit une information sur les techniques et aptitudes analytiques de chaque laboratoire de manière à ce que les partenaires potentiels au Plan Mondial de Suivi des POP puissent être identifiés. Le titre du projet est l'évaluation des capacités existantes et les besoins pour la création de capacités permettant d'analyser les POP dans les pays en voie de développement ; de plus amples informations sont disponibles sur les sites :

<http://www.chem.unep.ch/databank/Home/Welcome.aspx>
et, <http://www.chem.unep.ch/pops/laboratory/default.htm>

Pendant la procédure d'évaluation, les équipes d'évaluation devraient être capables d'utiliser l'information dérivée des sources externes au PMS, pour autant que les standards de qualité ne soient pas compromis. Pour évaluer la capacité des programmes existants de suivi, le Secrétariat de la Convention de Stockholm a initié un dialogue avec des organisations comme l'Organisation Mondiale de la Santé, et d'autres producteurs d'informations et fournisseurs au sujet de l'accès à l'information. Lorsque cela s'avère justifié, des protocoles d'accord de collaboration avec ces organisations sont, ou pourraient être établis.

L'article 11 de la Convention concerne la conduite de la recherche et du suivi, avec l'objectif d'améliorer la compréhension de base de diverses caractéristiques telles que les sources, la propagation, le devenir, le comportement et la toxicité des POP dans l'environnement. Ces activités, qui peuvent s'effectuer à tout niveau de l'organisation (par exemple national, régional ou mondial) et qui ne sont pas limitées aux substances mentionnées dans la Convention, ne sont pas liées formellement à une évaluation d'efficacité. Il est possible cependant que les informations résultant de telles activités puissent aider à la préparation du rapport environnemental selon l'Article 16.

L'article 16 n'empêche pas de manière explicite les non-Parties de contribuer des informations. Les non-Parties seront encouragées à fournir de l'information et du travail qui correspondent au cadre décrit dans ce document, mais elles ne seront pas autorisées à prendre part aux processus décisionnels.

1.5 Références

GEF/UNEP 2000/3. Project Decision Sheet: Regionally-Based Assessment of Persistent Toxic Substances; Project Management; and, Regional Reports

UNEP, 2001. Stockholm Convention on POPs, Text and Annexes, Interim Secretariat for the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants, UNEP Chemicals, Geneva, Switzerland

UNEP, 2002. "Ridding the world from POPs", UNEP Chemicals, Geneva, Switzerland

UNEP, 2003. Proceedings, UNEP Workshop to Develop a Global POPs Monitoring Programme to Support the Effectiveness Evaluation of the Stockholm Convention, 24-27 March 2003.

UNEP, 2004 Guidance for a Global Monitoring Programme for Persistent Organic Pollutants 1st Edition,

Références sur le web :

La Convention de Stockholm sur les POP <http://www.pops.int>

Ridding the world from POPs <http://www.pops.int/documents/guidance>

Assessment of Existing Capacity and Capacity Building Needs to Analyze POPs in Developing Countries".

<http://www.chem.unep.ch/databank/Home/Welcome.aspx> and at:

<http://www.chem.unep.ch/pops/laboratory/default.htm>

GMP workshop, 2003

http://www.chem.unep.ch/gmn/Files/popsmonprg_proc.pdf

GEF/UNEP, 2000/3 http://www.chem.unep.ch/pts/gr/Global_Report.pdf

UNEP/POPs/INC.7/20

http://www.pops.int/documents/meetings/inc7/en/7_20.pdf

UNEP/POPs/INC.7/INF/15

http://www.pops.int/documents/meetings/inc7/en/7_15.pdf

UNEP/POPs/SC-2/13

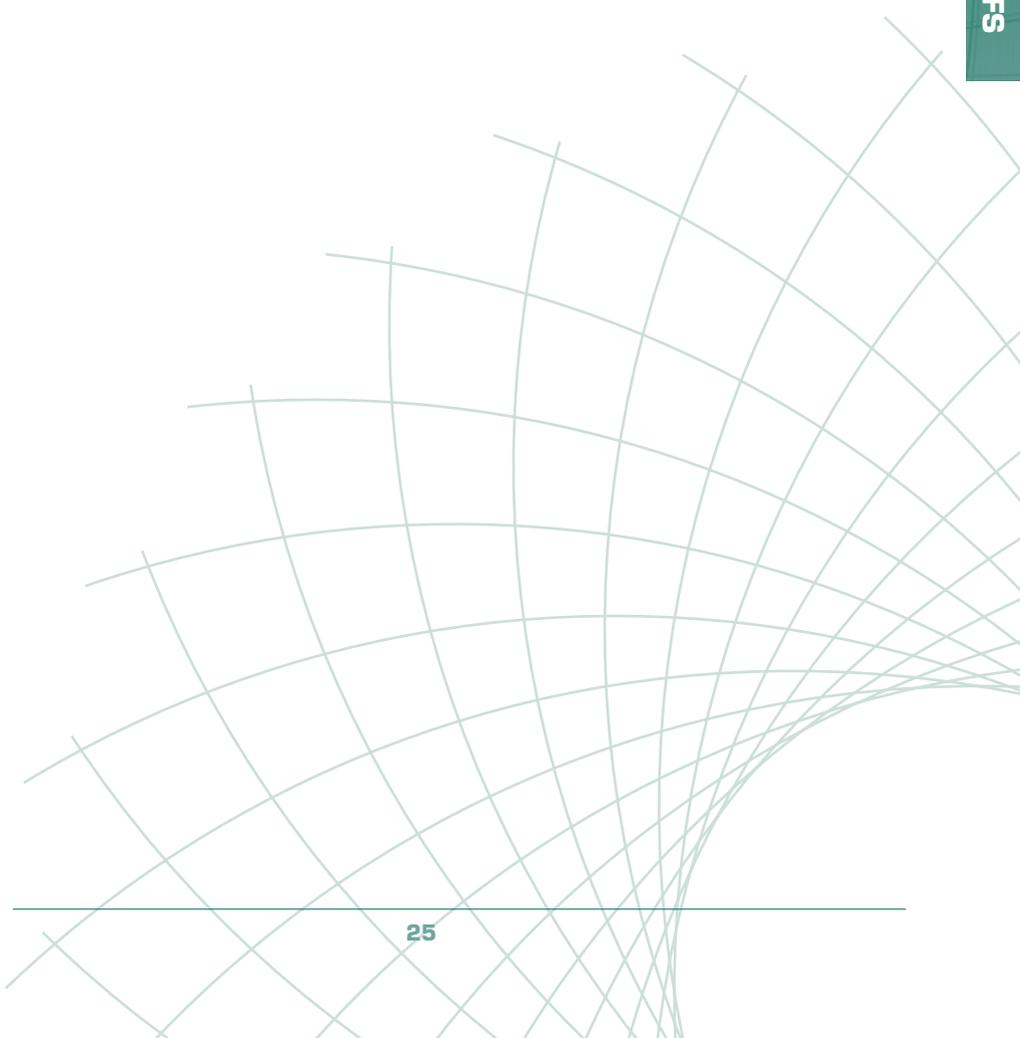
http://www.pops.int/documents/meetings/cop_2/report/default.htm

UNEP/POPs/SC-2/9

http://www.pops.int/documents/meetings/cop_2/report/default.htm

UNEP/POPs/GMP-TWG

<http://www.pops.int/documents/meetings/gmptwg/twg2/meetingdocs.htm>





2. PRODUITS CHIMIQUES A SURVEILLER

2. Produits chimiques à surveiller

2.1 Contexte

L'objectif de la Convention de Stockholm est de protéger la santé de l'homme et de l'environnement des POP avec le but ultime de les éliminer, lorsque c'est possible. Un moyen pour évaluer d'efficacité de la Convention est de mesurer la concentration des POP inscrits aux A, B et C de la Convention dans les matrices appropriées (voir Chapitre 4). Les douze polluants persistants initiaux incluent les composés chimiques ou groupes de substances suivants :

- Aldrine
- Chlordane*
- Dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT)*
- Dieldrine
- Endrine
- Heptachlore
- Hexachlorobenzène (HCB)
- Mirex
- Polychloro biphényles (PCB)*
- Polychloro dibenzo-para-dioxines (PCDD)*
- Polychloro dibenzofurannes (PCDF)*
- Toxaphène*

Les substances marquées d'un astérisque sont des mélanges de plusieurs congénères, pour certains il y en a quelques centaines.

La liste ci-dessus est limitée aux 12 POP initiaux, mais la COP peut décider d'inscrire des POP additionnels à l'une ou l'autre des trois annexes ; ces POP additionnels seraient inclus dans le Plan Mondial de Suivi et ce chapitre devrait en être modifié en conséquence.

2.2 Recommandations sur les POP à analyser

En se basant sur les recommandations de l'atelier PMS tenu en mai 2003, et vu qu'il pourrait ne pas être nécessaire ou même possible d'analyser tous les congénères des mélanges de la liste susmentionnées, il est recommandé d'analyser les substances suivantes (voir Tableau 2.1). Les substances figurant dans le tableau 2.1, incluent les POP parents ou certains congénères parents, mais aussi quelques produits de transformation importants qui présentent un intérêt pour les programmes d'évaluation de l'efficacité.

Pour les PCB, il est recommandé d'analyser et de présenter des résultats sur les sept congénères individuellement afin de permettre le calcul de la somme des six ou sept PCB dépendant du programme de monitoring.

Concernant la présentation de rapports sur le Facteur d'Equivalence Toxique (TEQ) (pour les PCDD, PCDF, et dl-PCB), il est recommandé de rendre compte des concentrations de tous les 29 congénères, et de noter séparément les TEQ dérivés individuellement des PCDD, PCDF et dl-PCB, de même que le TEQ total.

Tableau 2.1: Les analytes recommandés

Composé chimique	POP Parents	Produits de transformation
Aldrine	Aldrine	
Chlordane	<i>cis</i> - et <i>trans</i> -chlordane	<i>cis</i> - et <i>trans</i> -nonachlore, oxychlordane
DDT	4,4'-DDT, 2,4'-DDT	4,4'-DDE, 2,4'-DDE, 4,4'-DDD, 2,4'-DDD
Dieldrine	Dieldrine	
Endrine	Endrine	
HCB	HCB	
Heptachlore	Heptachlore	B-Heptachloroépoxyde
Mirex	Mirex	
Polychloro biphényles (PCB)	Σ PCB ₇ (7 congénères: 28, 52, 101, 118, 138, 153, et 180 PCB avec TEF* (12 congénères): 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, et 189	
Polychloro dibenzo- <i>p</i> -dioxines (PCDD) et polychloro-dibenzofurannes (PCDF)	Substitués- 2,3,7,8 PCDD/PCDF (17 congénères)	
Toxaphène	Congénères P26, P50, P62	

* PCB avec les TEF (Toxic Equivalency Factors) assignés par l'OMS

Pour les PMS, les concentrations de POP dans les différentes matrices doivent être déterminées et les changements dans ces concentrations doivent être

documentés. Ceci doit être entrepris à l'échelle régionale permettant d'atteindre une couverture mondiale. Des exigences poussées au sujet de la performance analytique sont par conséquent nécessaires pour être en mesure d'identifier de faibles changements de concentration.

Pour la première évaluation, il est recommandé de collecter des informations sur tous les 12 POP (composés-parents et composés de transformation tels que montrés dans le Tableau 2.1 ci-dessus) dans le cadre de la mise en œuvre régionale du Plan Mondial de Suivi.

2.3 Références

Références Web :

Atelier sur le PMS (2003):

http://www.chem.unep.ch/gmn/Files/popsmonprg_proc.pdf

PCB numérotage et nomenclature :

PCB: <http://www.epa.gov/toxteam/pcb/pcbtable.htm>

K. Ballschmiter and M. Zell (1980): Analysis of polychlorinated biphenyls (PCB) by glass capillary gas chromatography. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **302**, 20-31

K. Ballschmiter, R. Bacher, A. Mennel, R. Fischer, U. Riehle, and M. Swerev (1992): Determination of chlorinated biphenyls, chlorinated dibenzodioxins, and chlorinated dibenzofurans by GC-MS. *J. High Resol. Chromatogr.* **15**, 260-270

Toxaphene numbering and nomenclature:

M. Coelhan and H. Parlar (1996) : The nomenclature of chlorinated bornanes and camphenes relevant to toxaphene. *Chemosphere* **32**, 217-228

Facteurs d'équivalence toxiques:

Ré-évaluation OMS (2005):

http://www.who.int/ipcs/assessment/tef_update/en/index.html



3. CONSIDERATIONS STATISTIQUES

3. Considérations statistiques

L'objectif de ce chapitre est de passer en revue les connaissances en statistiques qu'il faut avoir si l'on veut mettre en place un programme de suivi selon les objectifs énoncés au Chapitre 1. Cependant, les objectifs à ce niveau n'aideront pas à répondre aux questions telles que : *Combien d'échantillons faut-il prélever? Pendant combien de temps devons-nous continuer à faire ces prélèvements? A quelle fréquence faut-il prélever?* En plus il faut que nous précisions les grandeurs des changements ou différences que nous devons détecter. Il faut aussi préciser les risques qu'il y a d'arriver à de fausses conclusions (par exemple de conclure qu'il existe une tendance quand celle-ci n'existe pas, ou de ne pas voir de tendance réelle).

3.1 Objectifs quantitatifs

L'étape la plus cruciale de la planification et l'organisation des mesures est la description et la définition soignée des objectifs. Cette étape inclut le choix des matrices d'échantillonnage, les définitions strictes des unités d'échantillonnage, ainsi qu'une description de ce que ces unités représentent en termes de temps et d'espace. Cette description est une condition préalable pour effectuer une interprétation appropriée des résultats. Cependant, afin de pouvoir faire une estimation correcte, par exemple du nombre d'échantillons par campagne d'échantillonnage, de la durée de l'échantillonnage, de sa fréquence, etc. qui sont nécessaires pour l'investigation, les objectifs quantitatifs doivent être définis. Ces objectifs quantitatifs supposent que la sensibilité recherchée ait été définie, c'est-à-dire que l'on a spécifié les plus petits changements détectables pour les mesures en fonction du temps, ou les plus petites différences entre les régions pour les études géographiques, ainsi que la puissance statistique nécessaire à la détection d'une telle différence à un niveau de probabilité donné.

Un objectif quantifié pour des études à long terme pourrait donc être énoncé, de la manière suivante:

Détecter de manière significative (à 5%) une diminution de 50 % dans un laps de temps de 10 ans avec une puissance de 80 % (une diminution de 50% sur 10 ans correspondrait à une baisse annuelle d'environ 7%)

Et- pour les études sur le terrain, par exemple, comme:

Détecter de manière significative (à 5%) des différences d'un facteur de 2 entre plusieurs sites avec une puissance de 80%.

Un niveau significatif de 5% veut dire ici qu'il n'y a pas plus de 5 chances sur 100 que ce même résultat ait été produit par les fluctuations du hasard. De la même manière, (la puissance statistique est la probabilité que l'hypothèse nulle soit rejetée), une puissance de 80% veut dire que nous acceptons un risque 20% pour conclure qu'il n'existe pas de tendance quand en fait celle-ci existe. La puissance statistique et les méthodes pour estimer la puissance sont discutées en détail par Cohen (1988).

Il faut souligner cependant que des tendances qui sont statistiquement significatives ne garantissent pas que les tendances détectées soient le résultat d'une relation de cause à effet entre la concentration et leur évolution dans le temps. Si les résultats sont biaisés, ne sont pas comparables dans le temps, ou si l'analyse des covariances n'est pas effectuée, des tendances fausses peuvent bien se produire. Il est important d'être conscient du fait qu'une valeur aberrante apparente est parfois authentique.

De plus, pour être en mesure de pouvoir calculer, par exemple, le nombre d'échantillons et la fréquence nécessaire pour réaliser cet objectif, il faut disposer d'une estimation de la variance des échantillonnages. Il serait possible de déduire des valeurs d'estimations de variance à partir d'autres programmes de suivi similaires, ou (ce qui est plus fiable) à partir d'un projet pilote utilisant la même stratégie d'échantillonnage que celle projetée pour le programme de suivi en préparation. Afin d'optimiser la stratégie du programme du point de vue du coût, tous ces coûts, notamment pour l'échantillonnage, la préparation d'échantillons et l'analyse chimique devront bien être évalués et inclus.

3.2 Représentativité

Il est essentiel que les matrices proposées soient décrites en détail sur le plan de ce qu'elles représentent par rapport à la contamination ou à l'exposition. En plus de facteurs tels que la disponibilité et les coûts d'échantillonnage notamment, des informations sur les facteurs de concentration, les vitesses de bioaccumulation, la capacité métabolique, ou encore les vitesses d'excrétion seraient utiles. Différents tissus de certaines espèces peuvent varier considérablement par rapport aux facteurs ci-dessus, c'est-à-dire qu'ils peuvent évoluer dans des intervalles de temps tout à fait différents et qu'ils peuvent ainsi réagir à des expositions de manières très différentes.

Même si ces questions ne sont pas seulement intéressantes du point de vue statistique, elles seront indispensables dans l'élaboration d'un cadre permettant l'évaluation intégrée des concentrations de contaminant et des expositions pour diverses matrices.

On obtiendra de faux résultats en utilisant des mammifères ou d'autres espèces ayant des capacités plus ou moins développées pour la dégradation des POP. Des niveaux élevés de POP peuvent provoquer et renforcer la capacité métabolique pour la dégradation d'autres POP. Ceci pourrait poser un problème, par exemple, dans l'évaluation des différences géographiques dans le lait maternel lors d'expositions aux POP (Weiss *et al.*, 2003).

Le suivi de contaminants à une échelle mondiale mènera inévitablement à des questions telles que : *De combien de sites d'échantillonnage avons-nous besoin pour avoir une représentation significative de la région ?* Pour répondre du point de vue statistique il faut des estimations de l'hétérogénéité géographique. Pour des études dans l'espace, il faut que les objectifs soient clairement définis et rendus quantitatifs (par ex. géostatistiques, différences régionales, etc.). Un variogramme (Fig 3.1) décrit généralement la continuité spatiale du phénomène (Cressie, 1993; Davis, 1986). Un site d'échantillonnage doit représenter une zone d'un rayon où localement les échantillonnages seraient statistiquement équivalents, et donc représente à peine une surface plus grande qu'une surface limitée par le périmètre de ce rayon.

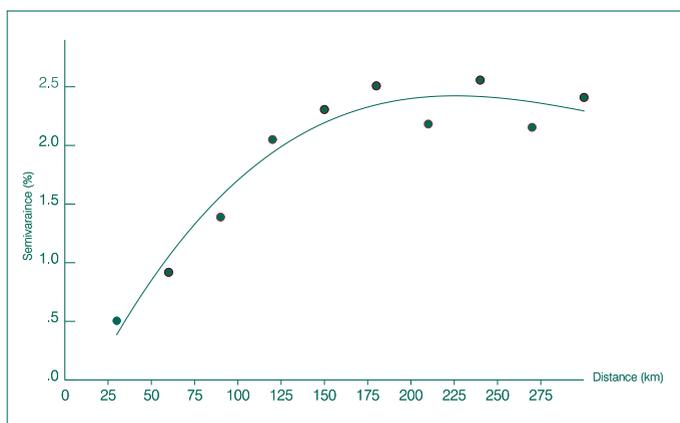


Figure 3.1: Exemple d'un variogramme où les différences de concentrations entre des sites voisins augmentent avec la distance jusqu'à une certaine distance.

D'un point de vue des variations avec le temps, une focalisation plus étroite sur des strates bien définies de la région ou de la population suivie contribuera à faire décroître la variance et à améliorer la probabilité de détecter les changements avec le temps.

Lorsqu'on dispose de séries chronologiques provenant de plusieurs sites d'une région, le constat de tendances différentes est très utile. On peut vérifier l'homogénéité des tendances en utilisant des méthodes décrites dans la plupart des livres standards sur la statistique (par ex., Dixon & Massey, 1969; Snedecor & Cochran, 1968). Van Belle and Hughes (1984) propose une méthode pour vérifier l'homogénéité des tendances qui est dérivée du test non-paramétrique de Mann-Kendall. On peut aussi appliquer des méthodes tirées de la méta-analyse, en plein essor, lorsqu'on interprète des tendances établies sur plusieurs zones (par exemple, Hunter & Smith, 1990).

3.3 Sources des variations

Il y a de nombreux facteurs qui peuvent influencer les concentrations mesurées, autres que ceux d'origine anthropogène. Pour les programmes de suivi qui sont conçus afin d'évaluer l'effet des mesures prises pour réduire les rejets de contaminants émanant d'activités industrielles ou d'activités nécessitant l'utilisation des pesticides, ces facteurs peuvent être considérés comme des facteurs de perturbation. En cherchant à les éviter ou en y tenant compte dans les résultats, on peut améliorer considérablement la puissance dans des programmes de suivi (Grimås *et al.*, 1985; Nicholson *et al.*, 1991b; Bignert, 2002).

On a démontré l'effet des saisons pour plusieurs POP (par ex., PCB, PCDD/PCDF, DDT et HCB). Les raisons en sont peut-être à la fois un effet saisonnier qui agit sur les causes de rejet des sources, et également des facteurs physiologiques d'adaptation, par exemple. Si l'objectif principal est de suivre la quantité moyenne de pollution plutôt que de rechercher les causes saisonnières des rejets, l'échantillonnage devrait se limiter à une seule saison (la saison la plus favorable où les aléas sont minimaux) afin d'en augmenter la puissance statistique. Les mêmes arguments sont valables si un profil diurne est détectable pour les paramètres qui changent rapidement comme l'air.

La teneur en graisse et la composition du lait maternel changent énormément pendant les premières semaines après l'accouchement, et ceci mène aussi à des variations dans les POP analysés (par ex., Weiss *et al.*, 2003). Afin de réduire ces variations aléatoires, il est préférable d'effectuer les prélèvements pendant une période bien définie, trois semaines après la naissance par exemple (la teneur en graisse varie également suivant que l'échantillonnage se fait au début ou à la fin de l'allaitement).

D'autres facteurs perturbateurs suspectés ou connus que l'on peut contrôler pendant le prélèvement devront être signalés.

L'utilisation d'une définition étroite pour l'unité d'échantillonnage implique qu'une partie plus petite de la population étudiée est représentée. Souvent, ceci

mène à des suppositions non fondées sur des tendances similaires, par exemple, pour les deux sexes ou pour divers groupes d'âge. Afin d'améliorer la représentativité, et si les finances le permettent, on fera appel à un échantillonnage stratifié plutôt que d'adopter une définition plus large de l'unité d'échantillonnage. Des aspects généraux au sujet du plan d'expérience, applicable aussi pour le suivi, sont discutés par exemple par Underwood (1993, 1994, 1996).

On considère généralement que la précision des analyses chimiques ne représente qu'une faible partie de la variance totale lors qu'on effectue un suivi de données environnementales où l'on s'attend à des variations importantes entre les échantillons, bien plus grande en comparaison à la précision de laboratoire. Ceci est vrai si l'on fait appel au même laboratoire agréé pendant l'ensemble de la campagne. Cependant si d'année en année on fait appel à différents laboratoires, ceci pourrait mettre en cause sérieusement la possibilité d'évaluer la série de résultats, par exemple sur les POP, et même les remettre totalement en cause. La même chose est vraie lorsqu'un même laboratoire modifie ses méthodologies, par exemple, des co-élutions menant à une réduction des concentrations sont résolues seulement si des mesures sont prises pour les compenser. Si les limites de détection sont améliorées, c'est-à-dire que l'on trouve maintenant des analytes qui n'existaient pas auparavant, ceci peut mener à des problèmes similaires en fonction de la manière dont on traite les résultats en dessous de la limite de quantification (LOQ). D'autres conséquences de concentrations qui se trouvent en dessous de la LOQ sont discutées par Helsel (2006).

A condition que des échantillons individuels soient prélevés et que les variables dus à des éléments perturbateurs appropriées soient enregistrées ou mesurées au moment de l'analyse chimique, les concentrations peuvent être ajustées pour tenir compte de divers covariants à l'aide de l'analyse de la covariance, ANCOVA. Ceci pourrait améliorer considérablement la puissance pour détecter des changements temporels et géographiques (Bignert, 2002). De plus, la détection et l'élimination possible des valeurs extrêmes aberrantes amélioreraient de manière significative la puissance du modèle. (Barnett and Lewis, 1994; Nicholson *et al.*, 1998; Bignert, 2002).

Pour des variations dans le temps, on peut exprimer les variations annuelles en terme de leurs écarts résiduels par rapport à une régression sur une échelle logarithmique ou comme un Coefficient de Variation (CV, %). Le Coefficient de Variation que l'on trouvera dans l'évolution des contaminants dans les échantillons biologiques, y compris le lait humain, sera très probablement supérieur à 35%, même si la variation annuelle est extrêmement faible.

3.4 Durée des campagnes d'échantillonnage

Il a été démontré que plusieurs programmes de suivi bien établis n'ont que très peu de puissance pour mettre en évidence des variations significatives dans le temps (Nicholson and Fryer, 1991; Bignert *et al.*, 2004). Il est naïf de croire que des programmes de suivi des POP dans le temps puissent mettre en évidence des changements pendant une période d'échantillonnage de cinq ans avec confiance, à moins que ceux-ci soient très importants. Plus probablement, on s'attendrait à ce que une période d'au moins 10-15 ans soit nécessaire pour mettre en évidence des changements modérés (5 %/an). On montre à la Figure 3.2, la relation entre le nombre d'années requises pour détecter des variations de diverses amplitudes et le Coefficient de Variation pour une puissance requise de 80%.

Il faudrait qu'une étude couvre au moins 4-5 ans d'échantillonnage pour fournir des évaluations fiables des variations aléatoires à l'intérieur d'un groupe d'années et entres des années, ainsi que d'autres composants de la variance. Ce constat s'avérera très utile pour l'amélioration et l'affinement de l'activité en cour du suivi. Il faut souligner que même pour des études dans l'espace, quelques années d'échantillonnage ne sont pas suffisantes et peuvent mener à de faux résultats (Bignert *et al.*, 1994).

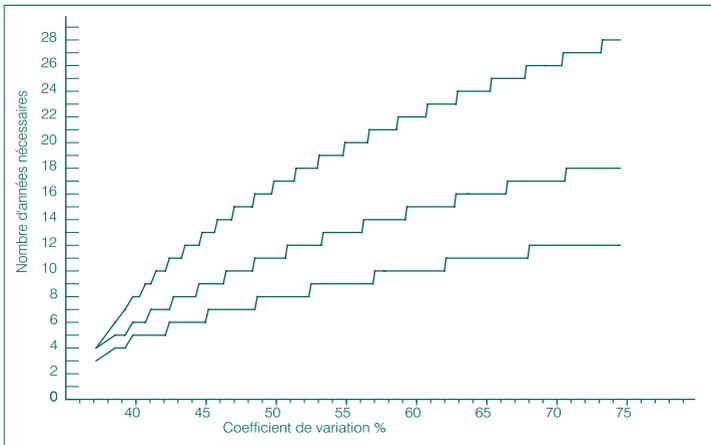


Figure 3.2 : Nombre d'années nécessaires pour détecter un changement respectivement de 5,10 et 20 % par an, à une puissance de 80%, à un niveau significatif de 5%, en appliquant une analyse par régression simple par encadrement, pour différentes valeurs des variations annuelles exprimées comme le Coefficient de Variation (%), ceci en supposant des concentrations moyennes annuelles simples (ou un échantillon groupé par an).

3.5 Nombre d'échantillons nécessaires

Un nombre d'échantillons plus grand permet d'obtenir des estimations plus précises et plus fiables des concentrations moyennes et de la variance. Cependant, la contribution apportée par des échantillons additionnels dépend dans une large mesure de la stratégie d'échantillonnage.

Afin de déterminer le nombre d'échantillons appropriés nécessaire dans une situation donnée, il faut définir des objectifs quantifiés et de plus disposer d'informations sur les variances auxquelles on peut s'attendre (voir ci-dessus). Les formules standard pour calculer le nombre d'échantillons nécessaires supposent que les observations soient indépendantes. Cette supposition n'est pas complètement vraie dans beaucoup de situations de suivi typiques. A grande échelle par exemple, les conditions météorologiques pendant une année donnée sur un site d'échantillonnage peuvent affecter de la même manière tous les échantillons.

Des variations à petite échelle dans le temps et l'espace peuvent ne pas être détectables par la procédure d'échantillonnage, ce qui peut mener à une sous-estimation de la variance et à une variation annuelle plus forte ; par exemple, Bjerkeng (2000) a démontré qu'en prélevant à trois occasions au lieu d'une seule pendant la période d'échantillonnage, et en utilisant le même nombre d'échantillons, voire moins, on peut réduire la variance moyenne de presque 65%. De plus, l'échantillonnage stratifié et le choix entre échantillons individuels ou collectifs affectera les estimations du nombre d'échantillons requis. Sans ces éléments mentionnés ci-dessus, il n'est pas possible de calculer un chiffre optimal du nombre d'échantillons nécessaires.

En utilisant des échantillons groupés provenant de plusieurs spécimens on diminuera le nombre d'analyses chimiques nécessaires pour faire une estimation des concentrations moyennes fiables par rapport à un ou quelques échantillons individuels, puisqu'une proportion plus grande de la population totale est représentée. Les inconvénients des échantillons groupés sont que des valeurs extrêmes provenant de spécimens isolés peuvent influencer la concentration du groupe sans que cela soit révélateur, et que la possibilité de pouvoir ajuster pour la présence de valeurs aberrantes, ou faire une corrélation avec des effets biologiques, disparaît. La variance individuelle de chaque année a aussi une utilité en soi. Une variance plus élevée est souvent le premier signe de l'existence de concentrations plus élevées. En particulier pendant la première étape de la mise en ouvre d'un nouveau site d'échantillonnage, des échantillons individuels pourraient aider à mettre en évidence des sources possibles de variations. Une discussion plus détaillée des avantages et inconvénients quant à l'échantillonnage simple par rapport à un échantillonnage groupé est fournie par B Bignert *et al.* (1993).

3.6 Variations attendues

On peut s'attendre à ce que les concentrations de pesticides diminuent relativement rapidement dans des échantillons immédiatement après une interdiction ou suivant d'autres mesures concernant la réduction des émissions, souvent d'un rapport d'environ 10 – 20 % par an. Des changements similaires ont été observés dans des biotes provenant d'environnements d'eau douce et marins (Bignert *et al.*, 1998 a, b, c). C'est à dire que si une source vient à disparaître la quantité de substances toxiques bio-disponibles décroît bien plus vite que la valeur à laquelle on pourrait s'attendre d'après la valeur estimée. D'un point de vue statistique, ceci augmentera les chances de pouvoir détecter des changements dus aux mesures prises pour réduire les rejets, au moins pour les pesticides persistants. Dans le cas des POP tels que les PCB ou autres qui ne paraissent pas souvent dans beaucoup de produits dans la technosphère, la diminution sera peut-être plus faible, environ 5-10 % par an. Ceci veut dire que le changement le plus faible qu'on pourra détecter avec une puissance raisonnable (80%) sera inférieur à 20% et de préférence en dessous de 10%. En supposant que le programme d'échantillonnage soit approprié, il sera peut-être possible de détecter des changements dans le lait humain de 10% par an avec une puissance statistique de 80% pour les pesticides et autres POP, si la campagne d'échantillonnage s'étale sur dix ans. Des analyses de variations sur les échantillons venant de l'air seront traitées de préférence avec d'autres méthodes (Chapitre 4.1) qui modifieront le calcul de puissance.

3.7 Sensibilité attendue pour la détection des tendances

Pour effectuer une estimation correcte de la sensibilité, il faut faire une étude pilote. Le succès dépendra de la stratégie, du choix de matrices, de l'échantillonnage respectant les directives, de l'utilisation d'un seul laboratoire, etc. La sensibilité sera différente aussi pour différents POP. Pour le lait maternel on peut s'attendre à une sensibilité d'environ 5% par an, en supposant un nombre assez élevé d'échantillons groupés (composés de 25 échantillons individuels) ou le même nombre d'échantillons individuels, en suivant les directives de la Section 4.2. La puissance pour détecter les variations dépendra de l'amplitude du changement mais aussi évidemment des variations aléatoires d'une année à l'autre ; ces relations sont illustrées à la Figure 3.3. La sensibilité, qui est exprimée comme la variation minimale annuelle que l'on peut détecter avec une puissance de 80% pendant une période d'échantillonnage de dix ans en fonction du Coefficient de Variation, est indiquée à la Figure 3.4.

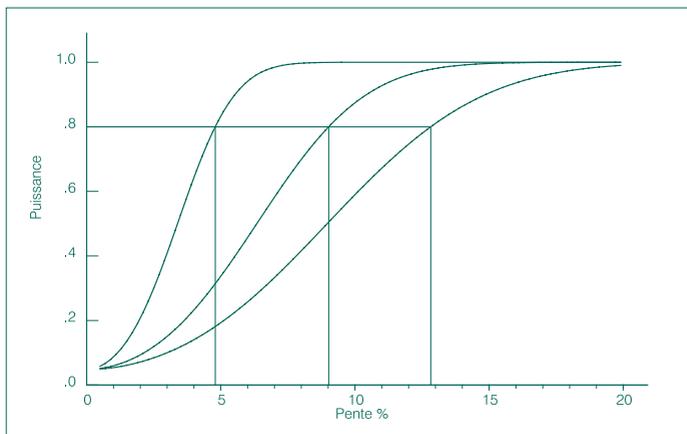


Figure 3.3 : La puissance est exprimée en fonction de la pente représentant la sensibilité sur 12 ans à un niveau de signification de 5%, obtenue par régression linéaire, exprimée comme Coefficient de Variation respectifs de : 20, 40 et 60%. L'hypothèse ici suppose des concentrations uniques de moyennes annuelles (ou bien un échantillon groupé par an).

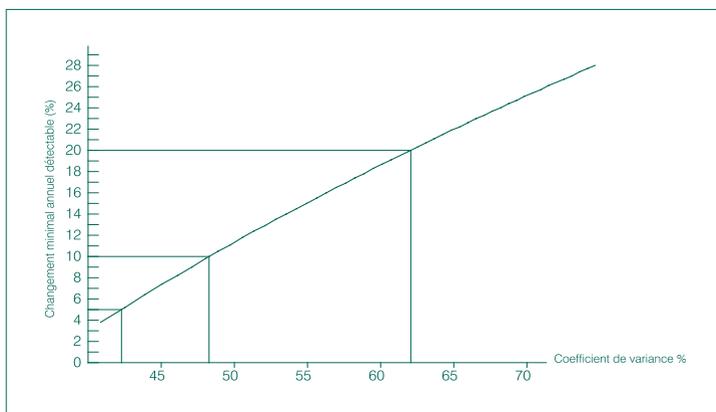


Figure 3.4 : Variation minimale que l'on peut détecter après une période d'échantillonnage de 10 ans à une puissance de 80%, avec un niveau de signification de 5% obtenue par régression linéaire exprimées en Coefficient de Variation (%). L'hypothèse ici aussi suppose des concentrations uniques de moyennes annuelles (ou bien un échantillon groupé par an).

3.8 Fréquence d'échantillonnage pour les études dans le temps

Afin de choisir une fréquence d'échantillonnage appropriée, il faut d'abord spécifier la résolution temporelle désirée. Afin de suivre certains événements ou incidents dans un laps de temps court, il sera peut-être nécessaire d'effectuer l'échantillonnage très souvent, pendant certaines périodes. Si l'on considère par exemple les demi-vies des POP dans les tissus biologiques, et aussi les coûts analytiques, un échantillonnage effectué une ou deux fois par an au maximum est généralement suffisant pour le suivi de contaminants dans des échantillons biologiques. Cependant, un échantillonnage à différents instants de cette période pour couvrir des variations à petite échelle, contribuera à améliorer l'estimation moyenne, comme il a été noté ci-dessus. Les exemples ci-dessus se réfèrent à un échantillonnage annuel. Evidemment, la puissance statistique d'un test de tendance est réduite lorsqu'on effectue l'échantillonnage moins souvent.

Si la durée d'échantillonnage est fixée, on peut estimer la puissance pour différentes pentes pour une variation inter annuelle donnée. La Figure 3.5 montre la relation entre la puissance et la pente (par ex., les variations des POP mesurés dans des échantillons de biotes), estimées chaque année, tous les deux ans et tous les quatre ans, respectivement, pour une déviation standard entre années, le long d'une courbe de lissage de 0,20 sur une échelle logarithmique, correspondant à un Coefficient de Variation de 20-25%. Si l'on veut que la sensibilité désirée pour le programme de suivi puisse détecter un changement annuel d'au moins 5% par an pendant une période de temps de 12 ans, la puissance est presque de 80% pour un échantillonnage effectué chaque année à cet écart standard (Figure 3.5). Pour un échantillonnage tous les deux, trois ou quatre ans, la puissance correspondante n'est que d'environ 35, 17 et 10% respectivement.

3.9 Evaluation des résultats

Il est évident que les systèmes d'information géographique (GIS) et le lissage joueront inévitablement un grand rôle dans l'interprétation et l'évaluation des résultats concernant la distribution spatiale et l'exposition, etc. Il faut souligner cependant que la fiabilité d'une telle évaluation dépendra de la validation qui sera faite à l'aide de données réelles de l'environnement, et sera médiocre si le nombre d'échantillons est trop faible. Pour des échantillonnages faits dans le temps, la méthode fiable proposée par Nicholson *et al.* (1995) a été utilisée ces dernières années dans le cas de plusieurs évaluations de données de suivi dans le cadre de l'OSPAR, HELCOM et AMAP. Cette méthode est complétée par un test de tendance non paramétrique. Là aussi, un test sur les

valeurs aberrantes pourrait constituer un ensemble de base pour évaluer les tendances. Les tests paramétriques sont plus puissants que les non-paramétriques si les hypothèses de base des tests sont respectées (l'hypothèse étant que les écarts résiduels autour de la ligne de régression suivent une loi normale de distribution). Si cela n'est pas le cas, (par exemple si la présence de points aberrants va à l'encontre de la supposition que les résidus sont normalement distribués) les tests non-paramétriques ont des puissances supérieures à celles des tests paramétriques.

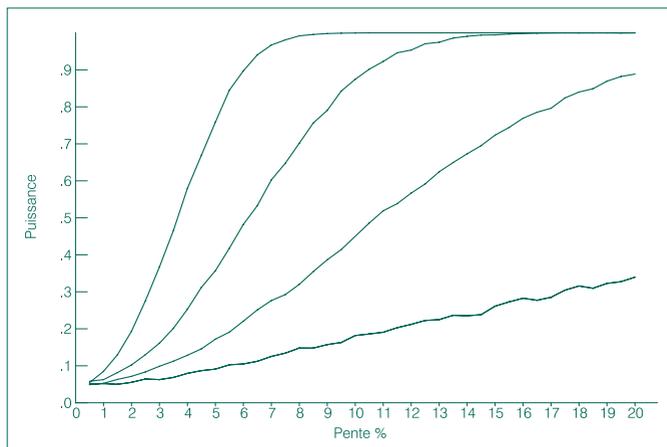


Figure 3.5 : Puissance en fonction de la pente (variation annuelle en %) analysée par régression logarithmique (par encadrement, $\alpha=0,05$) pour une période d'échantillonnage de 12 ans à un écart type résiduel de 0,2 sur une échelle logarithmique, en supposant les résidus distribués normalement. Les graphiques, de gauche à droite, représentent un échantillonnage annuel, et tous les deux, trois et quatre ans ; le tout est basé sur des simulations Monte Carlo après 10'000 opérations.

3.10 Exemples de traitement statistique et de présentation graphique

Un des objectifs principaux du programme de suivi est de pouvoir détecter des variations en fonction du temps. Des exemples de méthodes permettant de détecter des variations pourraient être de simples analyses par régression logarithmiques. La pente de la courbe décrit la variation annuelle en pourcentage. Une pente de 5 % implique que la concentration est divisée par deux en 14 ans tandis qu'une pente de 10 % correspond à une division par 2 en 7 ans, et une pente de 2 % la division par 2 de la concentration en 35 ans.

L'analyse par régression suppose, entre autre, que la ligne de régression fournit une bonne description de la tendance. L'effet d'influence des valeurs en bout de ligne n'est pas à négliger. Une pente exagérée, due à un accident ou à un ou plusieurs points en bout de ligne, augmente les chances d'un résultat significatif faux alors qu'il n'existe pas en fait de tendance réelle. Un test alternatif non- paramétrique à l'analyse par régression est le test de tendance de Mann-Kendall (Gilbert, 1987, Helsel and Hirsch, 1995, Swertz, 1995). Ce test pâtit d'une puissance généralement plus faible que l'analyse par régression, et ne tient pas compte des différences dans les grandeurs des concentrations ; il ne compte que le nombre d'années consécutives quand la concentration augmente ou décroît par rapport à l'année précédente. Si on obtient un résultat significatif avec l'analyse par régression mais pas avec le test de Mann-Kendall, l'explication est que ce dernier test a une puissance plus faible, ou bien que l'influence des points aux extrémités dans la série temps est devenue trop grande et de manière injustifiée sur la courbe. Donc, la ligne des huitis rend compte du tau de Kendall, τ , (voir Tableau 3.1), ainsi que la valeur p correspondante. τ est compris entre 0 et 1, tout comme le coefficient de corrélation traditionnelle 'r', mais est normalement plus faible. Des corrélations linéaires fortes, c'est-à-dire supérieures à 0,9, correspondent à des valeurs de τ d'environ 0,7 (Helsel and Hirsch, 1995). Ces tests sont recommandés lors d'analyse de la qualité de l'eau contrôlant des programmes avec des échantillonnages annuels dans une évaluation comparant plusieurs essais de tendance (Loftis *et al.* 1989).

Pour décrire des évolutions non linéaires, plusieurs modèles peuvent être appliqués. Le modèle utilisé dans l'exemple (Figure 3.6) est une interpolation par 3 points des moyennes annuelles géométriques. Dans le cas où la régression linéaire n'est pas suffisamment proche, une simple interpolation permet en effet d'obtenir de meilleurs résultats. La probabilité de ce modèle est testée par l'analyse de la variance ANOVA, où la variance issue des différents modèles est comparée à la variance totale du système. Cette procédure est utilisée par l'évaluation ICES et est décrite par Nicholson *et al.*, 1995, voir la courbe lissée obtenue sur le graphe HCB de l'exemple (figure 3.6).

Les observations aberrantes ressortent comme des valeurs extrêmes par rapport au modèle au vu de la variance résiduelle censée borner le modèle et sont traitées différemment. Ces valeurs aberrantes sont produites par une présence réelle d'éléments dans l'environnement du système comme une pollution localisée, une erreur d'échantillonnage ou bien d'analyse. La procédure pour détecter ces valeurs extrêmes est décrite par Hoaglin and Welsh

(1978) dans cet exemple. Cette méthode utilise la fixation de la variable et les résiduels standards. Ces résiduels sont testés face à une distribution avec $n-2$ degré de liberté. Lorsque l'on calcule le nième résiduel standard, on estime que cette nième observation n'influera ni sur la pente ni sur la variance du système autour de la régression linéaire.

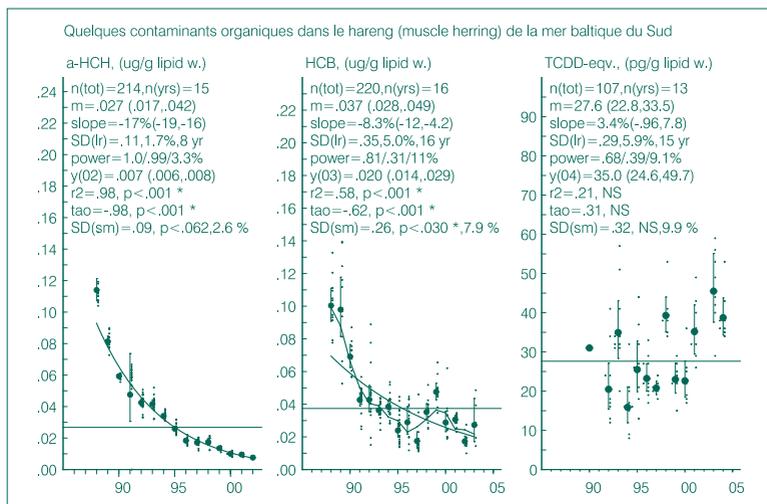


Figure 3.6 : Exemples de série en fonction du temps ; alpha-HCH, HCB et TCDD-équivalents exprimés en μg par g de lipide dans le muscle du hareng dans le sud de la Baltique. La légende de cette figure se situe dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1: Légende de la Figure 3.6

Les graphiques présentent les concentrations des agents contaminants pour chaque année, avec leur moyenne géométrique, points circlés, ainsi que l'intervalle de confiance contenant 95% des concentrations autour de la moyenne géométrique. La valeur moyenne géométrique de toutes les années est tracée horizontale et discontinue. La tendance est construite par régression linéaire (elle est tracée seulement si $p < 0,05$, c'est à dire si résultat est significatif). Pour les tendances non linéaires une courbe lissée peut être obtenue par régression logarithmique. Le modèle interpolé est tracé si $p < 0,05$.

Sur la partie supérieure du graphe sont indiqués les paramètres statistiques :

$n(\text{tot})$ = Nombre total d'analyses au cours des années

m= Valeur moyenne géométrique de l'intervalle de fiabilité à 95 % (N.B : le degré de liberté du système = n d'années – 1)

pente= pente exprimant la variation annuelle en % avec une probabilité de 95%

sd(lr)= Racine carrée de la variance résiduelle ou écart type , représentant la mesure entre chaque année permettant de détecter une variation de 5 % ainsi que la plus petite variation mesurée avec une puissance de probabilité de 80%.Le dernier chiffre correspond au nombre d'années nécessaires pour détecter un changement annuel de 5%

Puissance= Puissance ou probabilité de détecter une courbe de tendance par régression logarithmique (Nicholson and Fryer, 1991). Le premier chiffre représente la probabilité pour un changement annuel de 5% dans l'intervalle de temps imparti. Le second chiffre représente la probabilité si la variation annuelle était de 5% sur 10 ans. Le troisième correspond à la plus petite variation annuelle (exprimée en pourcentage) sur 10 ans à une puissance de 80%

r²= Coefficient de détermination r² ainsi que sa valeur p correspondante pour le test de la composante de la tendance linéaire (H₀: pente = 0), i.e. une valeur significative est alors interprétée comme un vrai changement pourvu que les conditions de la régression linéaire soient remplies.

y(02)= Concentration estimée par la régression linéaire de l'année avec une probabilité de 95 %, exemple donné : y (02)=0,007 (0,006 ; 0,008) est la concentration estimée pour l'année 2002 où la variance résiduelle de la régression linéaire est utilisée pour en établir sa probabilité. A condition que la régression linéaire soit appropriée pour décrire la tendance, la variance résiduelle est plus précise que la variance de la moyenne annuelle.

tau= le tau de Kendall, τ , est un indicateur du test de Mann-Kendal, avec sa valeur p correspondante.

sd(sm)= Racine carrée de la variance résiduelle du modèle. La probabilité du modèle peut être testée par le test de l'analyse de la variance. La valeur p de ce test est indiquée. Un résultat significatif nous indiquera donc un comportement non linéaire de l'évolution.

3.11 Références

Barnett V., Lewis T., 1994. Outliers in Statistical Data. Third ed. Wiley and Sons Ltd.
Bignert A., Göthberg A., Jensen S., Litzén K., Odsjö T., Olsson M., Reutergårdh L., 1993. The need for adequate biological sampling in ecotoxicological investi-

gations: a retrospective study of twenty years pollution monitoring. *The Science of the Total Environment*, 128:121-139.

Bignert A., Olsson M., de Wit C., Litzen K., Rappe Ch., Reutergårdh L., 1994. Biological variation – an important factor to consider in ecotoxicological studies based on environmental samples. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 348:76-85.

Bignert, A., Greyerz, E., Olsson, M., Roos, A., Asplund, L., Kärsrud, A.-S., 1998a. Similar Decreasing Rate of OCs in Both Eutrophic and Oligotrophic Environments – A Result of Atmospheric Degradation? Part II. *Organohalogen Compounds*, 36:459-462.

Bignert, A., Olsson, M., Asplund, L., Häggberg, L., 1998b. Fast Initial Decrease in Environmental Concentrations of OCs – A Result of Atmospheric Degradation? Part I. *Organohalogen Compounds*, 36:373-376.

Bignert, A., Olsson, M., Persson, W., Jensen, S., Zakrisson, S., Litzén, K., Eriksson, U., Häggberg, L., Alsberg, T., 1998c. Temporal trends of organochlorines in Northern Europe, 1967-1995. Relation to global fractionation, leakage from sediments and international measures. *Environmental Pollution*, 99:177-198.

Bignert, A., 2002. The power of ICES contaminant trend monitoring. ICES Marine Science Symposia, 215: 195-201.

Bignert A., Riget F, Braune B., Outridge P, Wilson S., 2004. Recent temporal trend monitoring of mercury in Arctic biota – how powerful are the existing datasets? *J. Environ. Monit*, 6:351 - 355.

Bjerkeng, B., 2000. The Voluntary International Contaminant-monitoring (VIC) for temporal trends with the aim to test sampling strategies for a co-operative revision of guidelines by 1999. SIME 00/4/11-E (L). Gilbert R.O., 1987. *Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring*. Van Nostrand Reinhold, New York.

Cohen, J. 1988. *Statistical Power Analysis for the Behavioural Sciences*. Academic Press, New York.

Cressie N.A.C. (1993). *Statistics for Spatial Data*. Wiley & Sons. 900 p.

Davis J.C. 1986. *Statistics and Data Analysis in Geology*. Wiley & Sons, New York, ISBN 0-471-08079-9

Dixon, J.W.,F.J. Massey. 1969. *Introduction to Statistical Analysis*. 3rd ed. McGraw-Hill, New York. 638p.

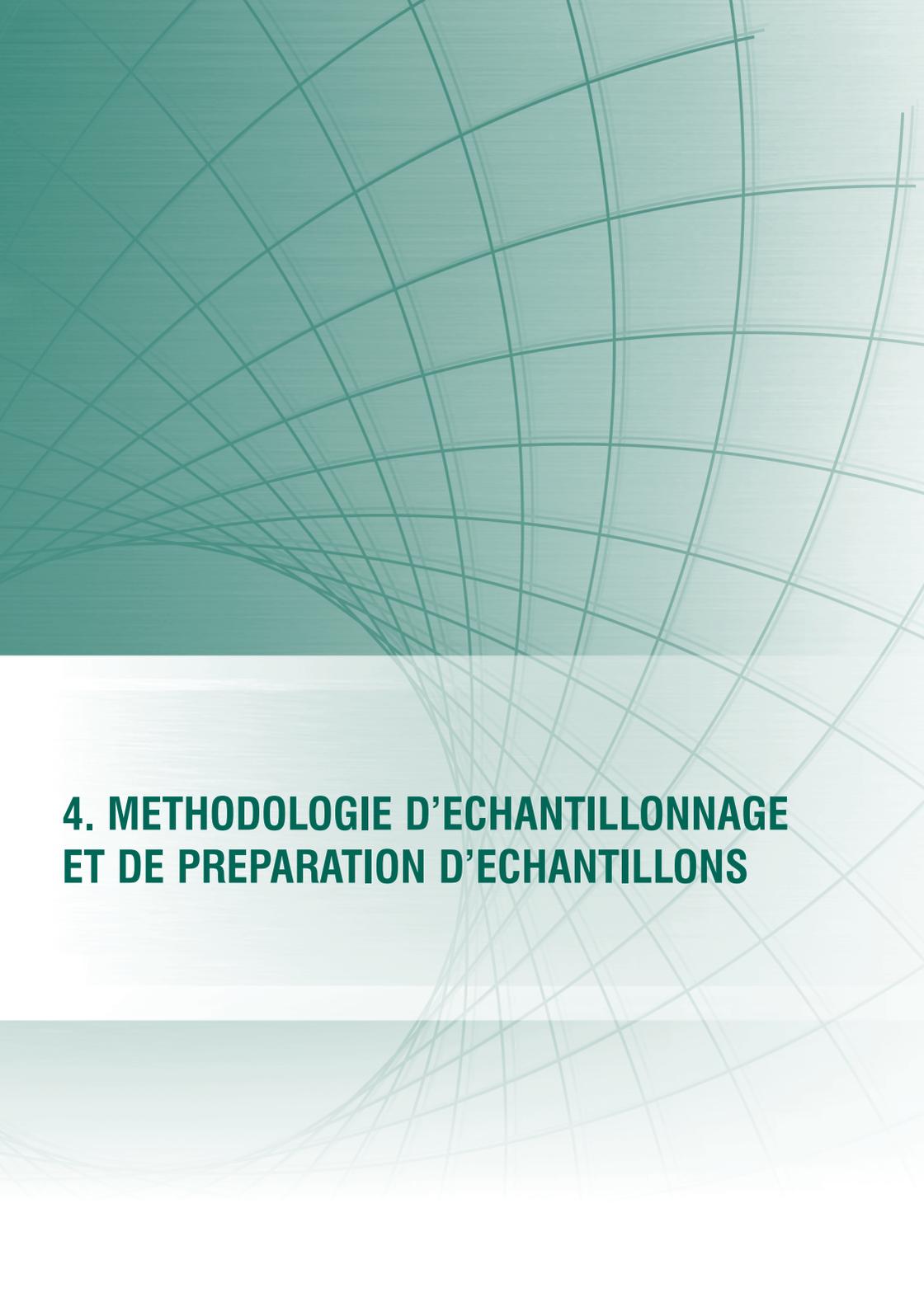
Gilbert O.R. 1987. *Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring*. Van Nostrand Reinhold. New York.

- Grimås, U., Göthberg, A., Notter, M., Olsson, M., Reutergårdh, L., 1985. Fat Amount - A Factor to Consider in Monitoring Studies of Heavy Metals in Cod Liver. *Ambio*, 14:175 – 178.
- HELCOM, 1988. Guidelines for the Baltic Monitoring Programme for the Third Stage; Part C. Harmful Substances in Biota and Sediments. HELCOM, BSEP 27C.
- Helsel, D.R., Hirsch., R.M., 1995. *Statistical Methods in Water Resources*, Studies in Environmental Sciences 49. Elsevier, Amsterdam.
- Helsel, D.R., 2006. Fabricating data: How substituting values for nondetects can ruin results, and what can be done about it. *Chemosphere* 65 (2006) 2434–2439.
- Hoaglin, D.C., and Welsch., R.E., 1978. The hat matrix in regression and ANOVA. *Amer. Stat.* 32:17-22.
- Hunter, J.E. and Schmidt, F. L. 1990. *Methods of meta-analysis. Correcting error and bias in research findings*. Newbury Park, CA: Sage.
- Loftis, J.C., Ward, R.C., Phillips, R.D., 1989. An Evaluation of Trend Detection Techniques for Use in Water Quality Monitoring Programs. EPA/600/3-89/037, p. 139.
- Nicholson, M.D., Fryer., R., 1991. The Power of the ICES Cooperative Monitoring Programme to Detect Linear Trends and Incidents. In: Anon. Report of the Working Group on Statistical Aspects of Trend Monitoring. ICES Doc CM 1991.
- Nicholson, M.D., Green N., Wilson S., 1991. Regression Models for Assessing Trends of Cadmium and PCB in Cod Livers from the Oslofjord. *Marine Pollution Bulletin*, 22:77-81.
- Nicholson, M.D., Fryer, R., Larsen, J.R. 1995. A Robust Method for Analysing Contaminant Trend Monitoring Data. *Techniques in Marine Environmental Sciences*. ICES.
- Nicholson, M. D., Fryer, R., Maxwell, D., 1998b. The influence of individual outlying observations on four methods of detecting trends. ICES CM 1998/E:8. Annex 8, pp.62-67.
- Snedecor, G.W., W.G. Cochran. 1968. *Statistical Methods*. Iowa 1969.
- Swertz, O., 1995. Trend assessment using the Mann-Kendall test. Report of the Working Group on Statistical Aspects of Trend Monitoring. ICES CM 1995/D:2.
- Underwood, A.J., 1993. The mechanics of spatially replicated sampling programmes to detect environmental impacts in a variable world. *Austr. J. Ecol.*, 18:99-116.
- Underwood, A.J., 1994. Beyond BACI: sampling designs that might reliably detect environmental disturbances. *Ecol. Applic.*, 4:3-15.

Underwood, A.J., 1996. Environmental Design and Analysis in Marine Environmental Sampling. Intergovernmental Oceanographic Commission Manuals and Guides No 34, UNESCO.

van Belle, G. And Hughes J.P. 1984. Nonparametric tests for trend in water quality. *Water Resource Research* 20:127-136.

Weiss, J., Pöpke, O., Bignert, A., Greyerz, E., Agostoni, C., Riva, E., Giovannini, M., Zetterström, R., 2003. Concentrations of dioxins and other organochlorines (PCB, DDTs, HCHs) in human milk from Seveso, Milan and a Lombardian rural area in Italy: a study performed 25 years after the heavy dioxin exposure in Seveso. *Acta Paediatrica*, 92: 467-472.



4. METHODOLOGIE D'ECHANTILLONNAGE ET DE PREPARATION D'ECHANTILLONS

4. Méthodologie d'échantillonnage et de préparation d'échantillons

L'objectif du Plan mondial de suivi pour soutenir l'évaluation effective de la Convention de Stockholm se fonde sur un plan environnemental des concentrations dans des milieux à fort potentiel de comparabilité. La Conférence des Parties a décidé que la surveillance de l'air et l'exposition humaine par le lait maternel sera utilisé comme milieu central pour la première évaluation. Pour des évaluations futures, la Conférence des Parties a aussi décidé de s'efforcer d'enrichir les données centrales avec des données d'autres milieux tels que les biotes, l'eau, le sol et les sédiments (SC-2/13). Ce présent document d'orientation est orienté vers les milieux de base pour la première évaluation et le document sera révisé pour de futures évaluations. Cependant, une grande partie de ce document devrait s'appliquer aussi aux milieux additionnels indiqués pour de futures évaluations, mais des considérations spécifiques seraient nécessaires (par ex. pour l'échantillonnage).

Quelques considérations générales qui se rapportent à toutes les matrices du PMS sont présentées ci-dessous.

Toutes les prises d'échantillons devraient suivre des lignes directrices méthodologiques établies, qui devraient être agréées avant le démarrage de toute activité de programme dans une région. Si possible, les échantillons dans tous les programmes devraient être numérotés de la même manière. L'échantillonnage devrait toujours inclure des blancs pour utilisation sur le terrain et pendant les déplacements, et inclure aussi, dans la mesure du possible, des échantillons dupliqués pour le partage d'échantillons et les analyses de variance.

La fenêtre d'échantillonnage dans le temps pour la ligne de base initiale sera 2003, plus ou moins cinq ans. La fréquence d'échantillonnage et la planification devraient être harmonisées entre les différentes matrices, autant que possible. Par principe, les échantillons devraient être prélevés au moins annuellement et durant la même période chaque année. Pour quelques matrices, pour lesquelles les influences saisonnières seraient moins importantes (par ex., le lait maternel), la fréquence d'échantillonnage et la durée pourraient être différentes. Pour l'analyse statistique des niveaux, il serait préférable de prendre plusieurs échantillons fréquemment d'un seul lieu plutôt que de prendre quelques échantillons de différents sites. De plus amples conseils sur le choix du nombre d'échantillons sont donnés au Chapitre 3.

Il faut prendre en compte la possibilité de créer des banques de stockage pour tous les échantillons. La collecte d'échantillons est une activité coûteuse et nécessite d'importantes ressources, ce qui exige une durabilité dans une

perspective temporelle de long terme. Cependant, si elle est bien gérée, elle peut permettre d'obtenir une importante vision de l'exposition par rapport au temps (par ex. pour les nouveaux POP) et peut aussi être utilisée pour des études rétrospectives. Des options devraient être développées et analysées pour l'inclusion dans la mise en œuvre du plan mondial de suivi.

4.1 Air

4.1.1 Principes expérimentaux

Sites d'échantillonnage

L'objectif du réseau d'échantillonnage de l'air ambiant est d'obtenir des données représentatives pour l'évaluation des tendances temporelles et le transport régional et mondial des POP. Nous interprétons la notion de représentativité comme étant un nombre suffisant de sites d'échantillonnage permettant de tirer des conclusions générales sur les tendances des POP et non pas le fait d'être représentatif de l'hétérogénéité de la région. Le Chapitre 3 (Considérations statistiques) montre qu'il n'est pas économiquement rentable de viser une couverture géographique complète pour une région ou continent particulier, et que ceci nécessiterait un réseau extrêmement dense d'échantillonnage, et une quantité de travail d'investigation préalable considérable afin de pouvoir évaluer la variabilité régionale des concentrations des POP dans l'air.

Initialement, pour aborder le problème du suivi des tendances des POP, le PMS devrait dans chaque région viser au moins :

- Trois à cinq stations avec un échantillonnage à haut volume effectif ;
- Un réseau de dix à quinze stations d'échantillonnage passives disposées dans une grille avec des espacements d'environ $20^\circ \times 20^\circ$ pour améliorer la couverture géographique². Des échantillonneurs passifs devraient être disposés en même temps sur les sites à haut volume pour des raisons de comparaison.

Ces sites peuvent être centralisés afin d'obtenir des informations sur les variations dans le temps des sources régionales. Les sites doivent être suffisamment loin de centres urbains et industriels et d'autres sources de POP de manière à refléter des concentrations typiques d'une vaste surface autour du site (d'un rayon d'au moins 100 km). Les exigences d'un tel site comprennent la disponibilité d'observation météorologique et de personnel pour la station que l'on pourra former dans les techniques d'échantillonnage. La décision régionale sur la sélection du site pourrait inclure également des considérations géogra-

² On pourrait aussi envisager d'autres techniques/technologies fournissant des données comparables

phiques. En Amérique du Nord, Europe et dans l'Arctique, quelques stations existent déjà faisant parties des programmes de l'IADN (Integrated Atmospheric Deposition Network), du Programme Européen de Surveillance et d'Evaluation du Transport à Longue Distances des Polluants (EMAP), et du programme d'Evaluation et de Suivi de l'Arctique (AMAP), et pourraient être utilisées pour le PMS. Le réseau de suivi des POP de l'Asie orientale, coordonné par le Japon, effectue actuellement des mesures sur neuf POP de la Convention de Stockholm provenant de plusieurs pays de l'Asie orientale. Dans d'autres régions, il faudra utiliser les sites de suivi de la qualité de l'air qui respectent les critères de sélection de sites appropriés, tels que ceux adoptés par les membres de l'Organisation Météorologique Mondiale (OMM) dans le cadre du programme Global Atmosphere Watch (GAW).

On peut compléter ce réseau par des sites passifs d'échantillonnages additionnels situés sur des îles et sur les bords des continents afin d'obtenir des informations sur les mouvements entre continents et entre les régions.

En résumé, deux types de mesures pour une gamme complète des POP dans chaque région sont envisagés :

- **L'échantillonnage cumulatif** (pour 1 à 2 jours chaque semaine ou continuellement sur des périodes de une à deux semaines) par un échantillonnage actif à haut volume (~0,5-1 m³/min. de vitesse de flux) à quelques sites dans chaque région. Ces échantillons seraient séparés en fractions particulières et gazeuses ; et
- **L'échantillonnage continu et cumulatif passif (diffusif)** pour des périodes d'intégration de trois mois à un an en utilisant des échantillonneurs passifs disposés sur un grand nombre de sites, y compris des sites d'échantillonnage à haut volume.

Des exemples de protocoles, de procédures opératoires standards et de directives détaillées sur l'échantillonnage, le traitement et l'analyse des échantillons sont fournis à l'Annexe 5 (seulement jointes à la version électronique de ce document).

Considérations sur le choix de sites

La combinaison d'un certain nombre de sites d'échantillonnage actifs à long terme complétés par un grand nombre de sites d'échantillonnages passifs fournira un programme qui sera économiquement viable avec la flexibilité permettant d'aborder certaines questions. La disponibilité régionale de laboratoires et la considération des sources et des chemins de transport par l'air influenceront la configuration spatiale et la densité du réseau.

Il est important d'encourager une coopération entre les pays à l'intérieur des régions et aussi des consultations avec les concepteurs de modèles POP pour s'assurer que ce soient les meilleurs sites qui sont sélectionnés, et que les pratiques d'observation soient normalisées. Des installations disponibles pour effectuer d'autres mesures sur la composition de l'atmosphère devraient être utilisées lorsque ceci est possible ou faisable.

Le positionnement et l'installation d'échantillonneurs devront suivre des procédures opératoires standards pour les programmes d'échantillonnage de l'air. Une description détaillée de tous les sites sélectionnés devra être fournie. Des critères plus généraux sont :

- Représentativité régionale : un site à l'abri des influences locales des POP et d'autres sources de pollution, pour que l'air prélevé soit représentatif d'une région plus grande autour du site.
- Influences minimales de circulations météorologiques à échelle intermédiaire : absences de variations diurnes systématiques fortes dans la circulation locale imposée par la topographie (par exemple des vents qui montent et qui descendent des pentes des montagnes ; circulations des vents entre les espaces côtiers et le lac).
- Stabilité à long terme : de plusieurs points de vue, y compris l'infrastructure, l'engagement institutionnel, l'aménagement des alentours.
- Des mesures auxiliaires : pour les super-sites, d'autres mesures de la composition atmosphérique et de la vitesse météorologique du vent, de la température et de l'humidité, et la mesure de la stabilité de la couche limite. Pour les sites passifs, la vitesse météorologique du vent, température et humidité.
- Infrastructures et services généraux appropriés : électricité, accessibilité, bâtiments, plates-formes, tours et routes.

Caractérisation du transport vers les sites

On peut obtenir une meilleure compréhension des concentrations et des tendances dans le cas des POP sur un site en effectuant une évaluation des chemins de transport régionaux et aussi à une échelle mondiale. Pour ce faire, une compréhension des chemins de transport dans l'air à l'échelle locale (intermédiaire), aussi bien qu'à grande échelle (synoptique), est nécessaire. Ceci peut se faire par des mesures météorologiques locales permettant de caractériser des influences à échelle intermédiaire, ainsi que par l'utilisation de modèles de transport Lagrangien ou Eulériens afin de reconstruire le chemin de transport à grande échelle convergeant vers le site. Il est aussi important

que pour les POP solubles à l'eau, on prenne en compte le transport océanique et le transport par rivière, ainsi que l'échange air-eau, en particulier pour les sites proches de la zone côtière.

Dans une première étape, il serait peut-être utile et éclairant d'évaluer les données PMS pour une région particulière utilisant une mesure du potentiel de transport à grande distance (LRTP) pour les divers POP. La distance de cheminement caractéristique (CTD) – définie comme la « demi-distance » (similaire à une demi-vie) pour une substance présente dans une phase mobile – est un paramètre utile dans ce contexte. Les CTD dans l'air et dans l'eau ont été calculés à l'aide du modèle TaPL3, qui considère des chemins divers de dégradation et de transport que peuvent subir les produits chimiques sur la base de leurs propriétés physico-chimiques (Beyer *et al.*, 2000). Les CTD pour les substances chimiques rejetées dans l'air et dans l'eau sont énumérées au tableau 4.1.1. Il est important de noter que ces distances devraient être comparées d'une manière relative et sont dépendantes de choix de paramètres modèles (Stroebe *et al.*, 2004).

Tableau 4.1.1 : Distances de transport caractéristiques (CTD, km) pour l'air et pour l'eau de POP sélectionnés (les POP sont classés du plus haut au plus bas, en terme des CTD pour l'air).

Composé chimique	CTD (air)	CTD (eau)
Hexachlorobenzène	110 000	26 000
PCB (homologue tetra)	8900	2900
<i>p,p'</i> -DDE	2800	4300
Toxaphène	2500	9700
PCB (homologue hepta)	1900	2000
Dieldrine	1100	12 000
Chlordane	1000	4000
<i>p,p'</i> -DDT	830	3300
2378-TCDD	810	1300
OCDD	460	1900
Aldrine	100	1800

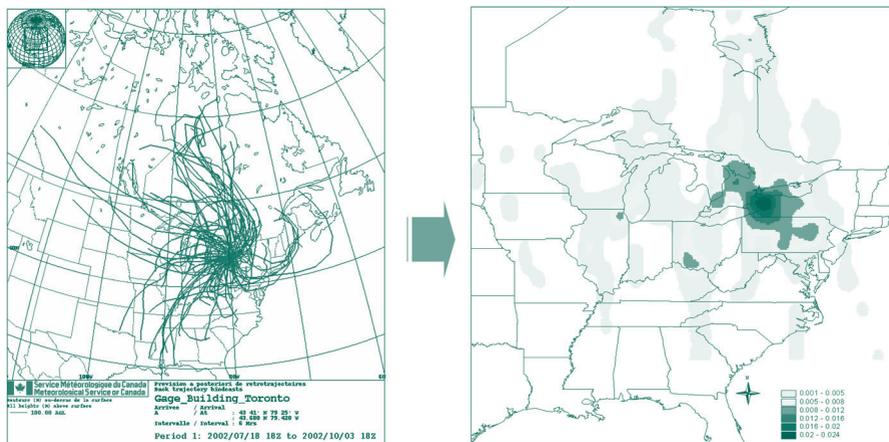
PCB-polychloro biphenyle; DDT – dichlorodiphenyltrichloroéthane; DDE – dichlorodiphenyletri-chloroéthane; TCDD – tetrachlorodibenzodioxine ; OCDD – octachlorodibenzodioxine.

Ces CTD laissent à penser que parmi les POP listés, ceux avec un chemin de transport dans l'air important (les « voleurs ») incluent : l'hexachlorobenzène, les PCB de poids moléculaires plus bas, p,p'-DDE et toxaphène, tandis que parmi ceux qui ont des chemins de transport dans l'eau importants (les « nageurs ») on trouve l'hexachlorobenzène, le dieldrine et le toxaphène.

Un outil d'analyse courant pour les chemins de transport qui peut faciliter la détection et l'interprétation des tendances dans les concentrations des POP dans l'air, est basé sur une analyse à rétro-trajectoire avec paquets d'air. Dans cette approche, le chemin de transport de l'air vers un site pendant l'échantillonnage peut être reconstruit à partir de champs de vents observés. Diverses méthodologies ont été appliquées pour améliorer la détection de tendances allant d'une analyse sectorielle de la trajectoire à une analyse des grappes. Dans le dernier cas, une analyse discriminatoire est utilisée pour identifier les groupes principaux des chemins de trajectoire vers un site (Moody *et al.*, 1998). Ceci peut également être fait pour des échantillons qui tombent dans des gammes percentiles différentes de la distribution de la trajectoire. Une autre approche qui utilise les trajectoires pour identifier les sources et « les chemins de transport préférentiels » est l'analyse de fonction basée sur la contribution de la source potentielle (PSCF), initiée pour les POP par Hsu *et al.* (2003a and b). Dans cette approche, on identifie les zones de vents en amont dans une grille placée au-dessus de la carte qui sont le plus souvent occupées par des points dans une trajectoire inverse de trois à cinq jours pour des trajectoires percentiles de hautes concentrations par rapport aux concentrations faibles. Une connaissance des sources des vents en amont ainsi que les tendances de l'air transporté de ces régions qui découlent de ces analyses, est bien plus efficace pour traiter des questions de politique qu'une simple analyse des observations faites en fonction du temps.

Gouin *et al.*, (2005) ont démontré comment ces cartes de densité (une modification de l'approche PSCF) pourraient être utilisées pour interpréter les données dérivées d'échantillonneurs passifs, intégrées dans le temps (Figure 4.1.1), en identifiant un volume d'air associé à l'historique de la masse d'air transportée vers un site particulier.

Figure 4.1.1 : Exemple d'une carte de densité de probabilité (panneau de droite) construit à partir de rétro-trajectoires de paquets d'air journaliers pour un échantillon d'air intégré dans le temps.



Plusieurs modèles existent au sujet du transport des POP à l'échelle régionale et mondiale dans l'environnement (chapitre 4 du RBA/PTS Global Report, UNEP, 2003). Ils simulent la distribution spatiale et temporelle à grande échelle d'un composé de POP comprenant les processus d'émissions directes vers l'atmosphère, le transport et la dispersion dans les vents, la transformation chimique dans l'atmosphère, et l'échange air-surface. Ces modèles sont, soit des modèles encadrés qui ne sont résolus que grossièrement (Breivik and Wania, 2002, MacLeod *et al.*, 2001, Wania *et al.*, 1999) ou des modèles à base météorologique avec une haute résolution spatiale et temporelle (par ex. Koziol and Pudykiewicz, 2001, Semeena and Lammel, 2003, Hansen *et al.*, 2004). Dans chacun des deux cas, la dimension du domaine-type varie du régionale au mondiale. Ces modèles peuvent être utiles dans la conception des réseaux et peuvent être évalués en utilisant des observations sur les POP. On peut utiliser les données associées au modèle pour effectuer l'évaluation de l'efficacité des mesures prises pour satisfaire la Convention de Stockholm. Ceci sera vraisemblablement un processus itératif où des différences entre les prévisions du modèle et les mesures sont identifiées et utilisées pour améliorer la conception du modèle et la stratégie des mesures. A cause de leur complexité inhérente, on peut penser que l'utilisation de modèles de transport pour la première mise en œuvre sera limitée.

4.1.2 Les matrices des échantillons

L'air ambiant est une matrice importante parce qu'elle a un temps de réponse très court aux changements dans les émissions atmosphériques, et c'est une

matrice environnementale relativement très homogène. L'air est aussi un point d'entrée dans les chaînes alimentaires et un milieu de transport à l'échelle mondiale. Des données concernant l'air sont nécessaires pour valider les modèles de transport des POP dans l'atmosphère. Quelques réseaux d'échantillonnage existent. Comme indiqué ci-dessus, on peut combiner des échantillonneurs actifs et passifs, obtenant ainsi une opportunité pour créer un programme efficace par rapport à son coût . Pour l'échantillonnage à la fois actif et passif, les POP sous forme particulaire et/ou la phase gazeuse sont filtrés de l'air, séparés, concentrés sur un milieu de filtration et extraits dans une petite quantité de solvant organique en vue d'une analyse chimique ultérieure des POP.

4.1.3 Echantillonnage et manipulation des échantillons

L'échantillonnage de l'air nécessite les ressources suivantes : (1) des échantillonneurs d'air actifs et passifs, (2) du personnel de site formé pour opérer et entretenir les échantillonneurs à haut volume, (3) la préparation soignée des milieux d'échantillonnage propres dans les laboratoires qui effectuent les procédures d'extraction et l'analyse chimique. Il faut que les méthodes de prélèvement et les procédures AQ/CQ soient adoptées si possible à partir de programmes existants de suivi de l'air pour les POP, mais il faudra les adapter et les valider pour les conditions spécifiques, les niveaux de concentration et la température sur les sites de prélèvement. Des approches pour les échantillonnages à haut volume et passifs sont décrites ci-dessous. On peut envisager d'autres stratégies d'échantillonnage qui pourraient fournir des données comparables pour les rapports nationaux et régionaux, et ceci devrait également être pris en considération. Bien que quelques approches indirectes telles que l'échantillonnage des végétaux et la déposition représentent des paramètres utiles pour évaluer les charges environnementales, elles ne devraient pas être utilisées pour une évaluation quantitative des concentrations dans l'air.

Echantillonnage à haut volume

Les échantillonneurs à haut volume devraient avoir une entrée à dimension variable pour ne collecter que les particules de diamètre inférieur à 10 micromètres. Il faut effectuer les prélèvements en utilisant des techniques mises en œuvre par les réseaux de suivi à long terme dans les régions tempérées (par ex. Fellin *et al.*, 1996 ; Environment Canada, 1994) et les régions subtropicales à tropicales (par ex. Ministère de l'Environnement du Japon et l'Institut National pour les Etudes Environnementales). Ces groupes recommandent la technique de séparation des particules des gaz en utilisant une combinaison de filtres à

fibres de verre en séries avec deux absorbants de gaz. La nature des absorbants utilisés doit correspondre aux besoins du programme régional de suivi. Plusieurs possibilités existent qui sont préconisées pour des mesures à long terme et devraient être sélectionnées par des experts expérimentés qui élaborent l'étude régionale :

- Deux tampons PUF, en tenant compte du fait que certains produits chimiques volatiles (par ex. le chlorobenzène) ne seront pas piégés de manière efficace. Dans ce cas, il faut raccourcir le temps d'échantillonnage (par ex. en particulier quand il fait chaud) ;
- Une combinaison PUF/XAD qui normalement extrait et analyse les deux milieux ensemble ;
- PUF suivi de disques de feutres composés de fibres de charbon actif.

Il est nécessaire d'avoir deux absorbants pour vérifier périodiquement les pertes éventuelles par perçage pour éviter des pertes importantes de quelques composés relativement volatiles (par ex. HCB), en particulier dans les régions tropicales.

Il faut faire des prélèvements pendant un à deux jours une fois par semaine ou toutes les deux semaines, bien que d'autres durées d'échantillonnage soient peut-être nécessaires pour les besoins de la détection. Chaque quatrième échantillon devra inclure un blanc. Celui-ci est un constitué d'un ensemble de filtres et d'absorbants qui est traité exactement comme les échantillons y compris sa mise en place dans l'échantillonneur, sauf qu'on n'y fait pas passer de l'air. La limite de détection de la méthode (MDL) est souvent déterminée par la valeur de fond de ces blancs, plutôt que par la limite de détection instrumentale.

On prétraite les filtres et absorbants avant le prélèvement suivant une méthodologie similaire à celle décrite par Fellin *et al.*, (1996). Les échantillons devront être placés dans la tête d'entrée d'échantillonneur utilisant des pratiques environnementales et de manipulation qui permettent d'éviter la contamination et les pertes par volatilisation. Beaucoup de POP sont semi-volatils et peuvent s'évaporer des milieux d'échantillonnage si ils sont chauffés de manière appréciable au-dessus de la température ambiante. Après l'échantillonnage, les échantillons et les blancs sont extraits dans un solvant approprié (par ex. l'hexane et le dichloro-méthane sont courants) en les plaçant dans un extracteur Soxhlet avec 450 ml de solvant, puis sont réduits en volume à environ 20 ml (par ex. voir Fellin *et al.*, 1996). Ces extraits sont alors divisés en deux, placés dans des fioles déjà nettoyées et pesées, puis scellées. Une moitié est envoyée au laboratoire et l'autre mise en archive. Cet archivage est extrême-

ment important pour pallier à des pertes accidentelles d'échantillons pendant le transport et l'analyse au laboratoire. Il permet aussi de faire des analyses quelques années plus tard quand les techniques analytiques seront peut-être améliorées et qu'il y aura de nouvelles informations à en tirer (tels que sur les POP additionnels).

L'échantillonnage passif

L'échantillonnage passif des POP dans l'air a évolué considérablement du point de vue technologique ces dix dernières années. Dans des études antérieures, on utilisait des dispositifs à membrane semi-perméables (SPMD) pour suivre les POP sur de grandes échelles spatiales (Ockenden *et al.*, 1998). De nos jours, on a développé des échantillonneurs faits de disques en mousse de polyuréthane (PUF) (Shoeib et Harner, 2002) et des résines à base de XAD (Wania *et al.*, 2003), et ceux-ci sont largement utilisés. Ces échantillonneurs ont été employés pour tracer les courbes des variations des POP dans des études régionales (Motelay-Massei *et al.*, 2005; Gouin *et al.*, 2005; Daly *et al.*, 2007) et à une échelle continentale en Amérique du Nord (Shen *et al.*, 2004, 2005, 2006) et l'Europe (Jaward *et al.*, 2004 a, b). Les premiers résultats de l'étude du GAPS (Global Atmospheric Passive Sampling) ont démontré la validité de ces échantillonneurs pour tracer dans l'espace à l'échelle mondiale à plus de soixante sites autour du monde (Pozo *et al.*, 2006). Un aspect important du GAPS est le transfert de technologie et le renforcement des capacités – en particulier dans les régions qui n'ont pas de données sur les POP dans l'air. On a initié récemment, en Europe et en Asie orientale, (Jaward *et al.* 2004a, 2004b, 2005 – coordonnée par l'Université de Lancaster, UK) des travaux régionaux sur l'échantillonnage passif, également en Europe centrale et orientale, au centre européen des POP (CEEPOP CTR) à l'université de Masyryk à Brno, République Tchèque – soit dans le cadre d'études individuelles, soit sur une base continue.

Les échantillonneurs passifs pour les POP dans l'air utilisent typiquement un sorbant à haute capacité pour les POP, tel que la mousse de polyuréthane (PUF) ou une résine de styrène/divinylbenzène-co-polymère (par ex. XAD-2). Shoeib and Harner (2002) par exemple utilisent des disques PUF (diamètre environ 14 cm, épaisseur 1,35 cm), tandis que Wania *et al.* (2003) utilisent un cylindre à grille en inox remplie d'une résine XAD-2 (figure 4.1.2). Le sorbant est normalement tenu dans des chambres protectrices en inox, qui peuvent avoir la forme d'un dôme (Shoeib and Harner, 2002) ou d'un cylindre (Wania *et al.*, 2003). De tels abris protègent le sorbant d'une déposition de grandes particules, de la lumière du soleil, et des pluies, et contribue à diminuer l'influence de la vitesse du vent sur le taux d'échantillonnage.

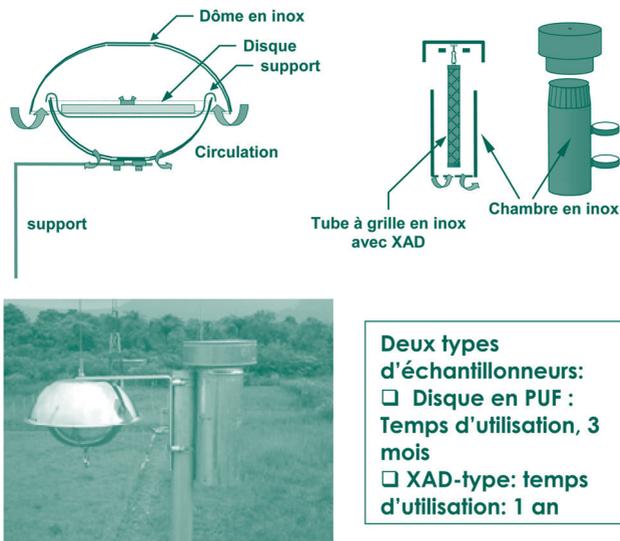


Figure 4.1.2 : Schéma et photographie d'un disque PUF (à gauche) et d'un échantillonneur d'air passif basé sur XAD

Les capacités de prélèvement des échantillonneurs à disque PUF sont typiquement de l'ordre de trois à quatre mètres cubes par jour (Pozo *et al.*, 2006) de manière à ce qu'une utilisation pendant trois mois fournit un volume d'air échantillonné équivalent d'environ 270 à 360 m³, ce qui est suffisant pour détecter la plupart des POP. Des périodes d'utilisation plus courtes qu'un 1 mois ont aussi été utilisées avec succès. L'effet du vent sur le taux d'échantillonnage dans le cas de la chambre à dôme a été évaluée dans des conditions contrôlées (Tuduri *et al.*, 2006), à partir de résultats sur le terrain (Pozo *et al.*, 2004, Klanova *et al.*, 2006) et en utilisant des modèles de simulation des flux (Thomas *et al.*, 2006). En général, la chambre est capable d'amortir l'effet du vent sur le taux d'échantillonnage (en maintenant le flux d'air dans la chambre à moins d'environ 1 m/s). Cependant, des taux de prélèvement plus élevés ont été observés à des sites venteux côtiers et de montagne (Pozo *et al.*, 2004, 2006). Une mesure plus précise du volume d'air effectivement prélevé peut être obtenue en faisant un piquage sur le sorbant, avant l'exposition, avec des quantités connues de ce qu'on appelle des « composés de dépuration ». Ceux-ci sont des produits chimiques marqués aux isotopes ou bien des composés natifs

qui n'existent pas dans l'atmosphère et qui possèdent une large gamme de volatilité (évaluée à partir de leur pression de vapeur et/ou leur coefficient de partition octanol/air : KOA). La perte des composés d'épuration pendant la période de prélèvement est utilisée pour calculer le volume effectif de l'échantillon d'air (Poza *et al.*, 2004, 2006). On calcule alors la concentration dans l'air en se basant sur ce volume d'air et la quantité du produit chimique collecté pendant la période d'échantillonnage. Lorsqu'on utilise des composés de dépuration, il est possible d'évaluer les concentrations semi-quantitatives pour l'échantillonneur à disque PUF avec une précision qui est précise à un facteur de 2 près (Goin *et al.*, 2005). Sans cela, on peut présenter les résultats sous forme du rapport quantité/échantillonneur ou bien comme des concentrations en utilisant un taux d'échantillonnage précédemment déduit. Dans ce cas, il est important de signaler l'incertitude plus grande des données.

Il est impératif de prendre en compte une approche à l'équilibre qui pourrait se produire pour les POP les plus volatils (par ex. HCB) (Harner *et al.*, 20004 ; Gouin *et al.*, 20005 ; Poza *et al.*, 2006). Ceci est surtout une considération dans les échantillonneurs à disque PUF qui ont des capacités plus faibles par rapport aux échantillonneurs XAD. L'effet est plus important à des températures plus élevées, qui poussent l'équilibre vers la phase gazeuse, et qui réduisent notablement la capacité des sorbants de l'échantillonneur. Il est important de noter que cette capacité limitée du disque PUF est nécessaire pour permettre l'utilisation des composés de dépuration (de volatilités similaires à celle des POP) pour établir des taux d'échantillonnage qui soient spécifiques au site. Autrement, les capacités des disques PUF peuvent être augmentées en les imprégnant avec des polymères absorbants tels que de la poudre XAD. Cependant, ces derniers empêcheraient l'utilisation de composés de dépuration.

Des taux de prélèvements pour les échantillonneurs à base de XAD sont un petit peu plus faibles, à environ 0,5 m³/jour (Wania *et al.*, 2003). Ces échantillonneurs sont conçus pour faire une intégration sur une année complète avec un volume d'échantillons d'air équivalent d'environ 180 m³. Des expériences en soufflerie, mesurant la vitesse de prise d'air dans la gamme de 5 à 15 m/s de vitesse de vent, ont montré que l'abri utilisé pour l'échantillonneur passif à base de XAD amortit le mouvement d'air proche du sorbant suffisamment pour assurer que c'est la diffusion moléculaire qui contrôle la vitesse de prise d'air (Wania *et al.*, 2003). L'approche à l'équilibre n'est pas un problème pour

les échantillonneurs à base de XAD à cause de la capacité relativement plus élevée du XAD, par rapport aux PUF (Shen *et al.*, 2002). Cependant ceci empêche aussi l'utilisation de substances de dépuration pour l'évaluation des taux d'échantillonnage spécifiques aux sites.

Avant utilisation, les sorbants comme les disques en PUF et en résines XAD sont nettoyés en effectuant une extraction séquentielle au Soxhlet avec une combinaison de solvants polaires et non polaires (par ex., acétone : hexane et/ou acétone suivi de hexane). Les échantillons sont stockés dans des fioles en verre étanches que l'on rince au solvant, ou bien dans des récipients en métal ou en tétrafluoroéthylène, avant et après leur traitement. Il faut placer un échantillon blanc à chaque site pour pouvoir détecter une contamination possible. Ce blanc est normalement inséré dans la chambre d'échantillonnage, enlevé immédiatement, puis stocké et traité comme les échantillons. Ces derniers sont extraits par la même technique que celle utilisée pour les échantillons d'air actifs décrits ci-dessus. De la même manière, l'analyse des extraits est effectuée suivant les procédures résumées au Chapitre 5.

4.1.4 Considérations pour l'analyse des tendances avec le temps

Le Chapitre 3 (Considérations statistiques) résume les points essentiels pour la conduite d'une analyse de tendances des données environnementales. Bien qu'une grande partie de l'analyse soit présentée en vue de données biologiques, beaucoup des aspects sont valables pour les échantillons d'air et devront être pris en compte en planifiant une stratégie d'échantillonnage.

L'analyse des tendances dans le cas des données concernant l'air, en particulier les données pour les grands volumes, présente une complexité additionnelle. Ceci est dû à la nature réactive de l'air (l'air n'a qu'une capacité faible pour les POP) associée à des durées d'échantillonnage relativement courtes pour les échantillons d'air de grand volume air (typiquement quelques jours). Par conséquent, les données en fonction du temps dans le cas de l'air ont mis en évidence une périodicité qui peut se produire de manière saisonnière, ou sur des intervalles de temps plus courts. De plus, ces « harmoniques » sont spécifiques aux produits chimiques et aux sites. Deux techniques ont été utilisées avec succès pour l'évaluation de ces tendances avec le temps : Filtration Digitale (DF) (Hung *et al.*, 2002) et la Régression Harmonique Dynamique (DHR) (voir Figure 4.1.3; Becker *et al.*, 2006).

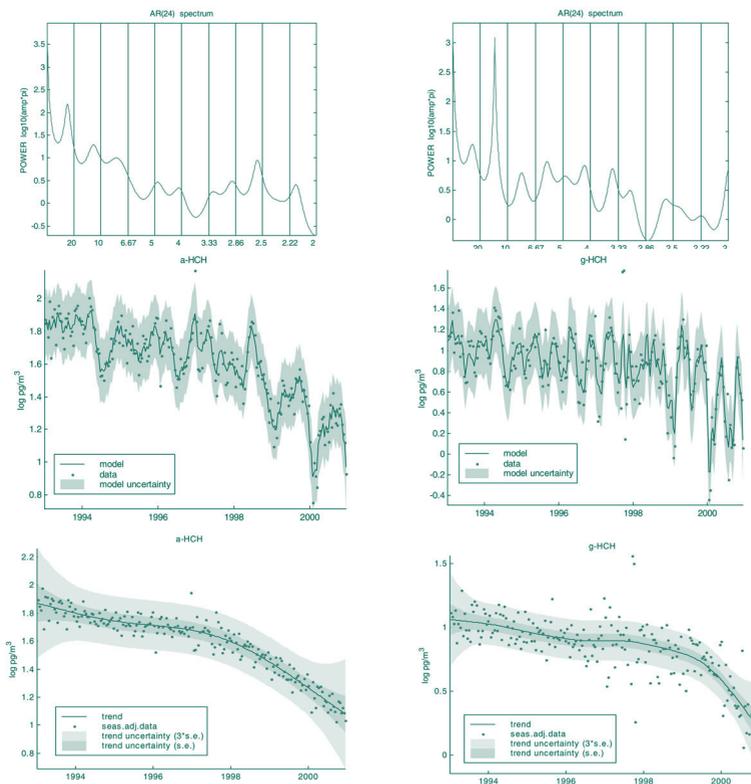


Figure 4.1.3 : Exemple de la Régression Harmonique Dynamique (DHR) pour les données d'échantillonnage à grand volume pour a- et g-HCH (hexachlorocyclohexane) entre 1993 et 2000 pour la Montagne Zeppelin à Svalbard, Norvège. Harmoniques (panneau supérieur) – les harmoniques sont montrées pour des périodes de deux semaines et varient avec le temps pour des produits chimiques différents ; elles peuvent fournir des informations sur le comportement chimique pour des périodes courtes (c'est-à-dire des évolutions entre les saisons ou pendant une saison); Courbe moyenne (panneau du milieu) – les concentrations mesurées sont comparées à la courbe modèle, avec une incertitude à 95% sur les niveaux de confiance; Tendances (panneau du bas) – on utilise des données ajustées pour les saisons pour évaluer les tendances à long terme avec des incertitudes données pour des niveaux de confiance de 95% et de 90% (Becker *et al.*, résultats non publiés).

Les changements de climats et leur impact sur les chemins de transport des contaminants introduisent encore plus de complexité dans les analyses des données sur les tendances avec le temps. (Macdonald *et al.*, 2005). Des corrélations entre les concentrations des POP dans l'air, et les variations de faible fréquence du climat (par ex., l'Oscillation de l'Atlantique du Nord - NAO, El Nino-Oscillation du sud (ENSO) et les schémas du Pacifique Nord Américain (PNA)) ont déjà été démontrées (Ma *et al.*, 2004). Ceci représente un souci spécial pour des régions tels que Arctique où les augmentations de température attendues et les cycles géophysiques associés sont maximisés (Macdonald *et al.*, 2005). En plus des augmentations de températures, d'autres évènements météorologiques disruptifs associés au changement climatique (par ex., inondations plus fréquentes, sécheresse) peuvent affecter la mobilité des POP et les variations dans les concentrations dans l'air.

Tous ces sujets devront être pris en considération lors que l'on interprète les tendances. A cause de la nature de ces processus qui dépendent des sites, il est important que l'on considère les tendances sur la base de chaque site plutôt que de supposer que l'on obtient une couverture régionale à partir d'un certain nombre de sites. Cette stratégie contribuera à assurer la comparabilité des données.

4.1.5 Références

Becker, S., Halsall, C. J., Tych, W., Hung, H. H., Attewell, S., Blanchard, P., Li, H., Fellin, P., Stern, G., Billeck, B., Friesen, S. 2006. Resolving the long-term trends of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Canadian arctic atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 40, 3217-3222.

Becker, S., Halsall, C. J., Tych, W., Su, Y., Hung, H. H., Kallenborn, R. Trend analysis of ??and ?-HCH air concentrations in the Norwegian Arctic. Unpublished results.

Beyer, A., Mackay, D., Matthies, M., Wania, F., Wenster, E. 2000. Assessing long-range transport potential of persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.* 34, 699-703.

Brevik, K., Wania, F., 2002. Evaluating a model of the historical behaviour of two hexachlorocyclohexanes in the Baltic Sea environment. *Environ. Sci. Technol.*, 36:1014-1023.

Daly, G. L., Y. D. Lei, C. Teixeira, D.C.G. Muir, L. E. Castillo, L.M.M. Jantunen, F. Wania, 2007. Organochlorine pesticides in soils and atmosphere of Costa Rica. *Environ. Sci. Technol.* , in press.

Environment Canada, 1994. Great Lakes Water Quality Agreement Annex 15, Integrated Atmospheric Deposition Network Sampling Protocol Manual, Report #ARD 94-003.

Fellin, P., Barrie, L. A., Dougherty, D., Toom, D., Muir, D., Griff, N., Lockhart, L. and Billeck, B., 1996. Air monitoring in the Arctic; results for selected persistent organic pollutants for 1992. *Environ. Toxicol. Chem.*, 15: 253-261.

Gouin, T., Harner, T., Blanchard, P., Mackay, D. 2005. Passive and active air samplers as complementary methods for investigating persistent organic pollutants in the Great Lakes basin. *Environ. Sci. Technol.* 39, 9115-9122.

Hansen, K. M., Christensen, J. H., Brandt, J., Frohn, L. M., Geels, C., 2004. Modelling atmospheric transport of persistent organic pollutants in the Northern Hemisphere with a 3-D dynamical model: DEHM-POP. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 4:1339-1370.

Harner, T., Shoeib, M., Diamond, M., Stern, G., Rosenberg, B. 2004. Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants (POPs): 1. Polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs). *Environ. Sci. Technol.* 38, 4474-4483.

Hsu, Y. K., Holsen, T. M., Hopke, P. K., 2003a. Comparison of hybrid receptor models to locate PCB sources in Chicago. *Atmos. Environ.*, 37:545-562.

Hsu, Y. K., Holsen, T. M., Hopke, P. K., 2003b. Locating and quantifying PCB sources in Chicago: Receptor modelling and field sampling. *Environ. Sci. Technol.*, 37:681-690.

Hung, H., Halsall, C. J., Blanchard, P., Li, H. H., Fellin, P., Stern, G., Rosenberg, B. 2002. Temporal trends of organochlorine pesticides in the Canadian arctic atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 36, 862-868.

Jaward, F. M., Farrar, N. J., Harner, T., Sweetman, A. J., Jones, K. C., 2004a. Passive air sampling of PCBs, PBDEs and organochlorine pesticides across Europe. *Environ. Sci. Technol.*, 38:34-41.

Jaward, F. M., Farrar, N. J., Harner, T., Sweetman, A. J., Jones, K. C., 2004b. Passive air sampling of PAHs and PCNs across Europe. *Environ. Toxicol. Chem.*, 23. 1355-1364.

Jaward, F. M., Zhang, G., Nam, J. J., Sweetman, A. J., Obbard, J. P., Kobara, Y., Jones, K. C. 2005. Passive air sampling of polychlorinated biphenyls, organochlorine compounds, and polybrominated diphenyl ethers across Asia. *Environ. Sci. Technol.* 39, 8638-8645.

Klanova, J., Kohoutek, J., Hamplova, L., Urbanova, P., Holoubek, I. 2006.

Passive air sampler as a tool for long-term air pollution monitoring: Part 1. Performance assessment for seasonal and spatial variations, *Environmental Pollution* 144, 393-405.

Koziol, A. S., Pudykiewicz, J. A., 2001. Global-scale environmental transport of persistent organic pollutants. *Chemosphere*, 45:1181-1200.

Ma, J., Hung, H., Blanchard, P. 2004. How do climate fluctuations affect persistent organic pollutant distribution in North America? Evidence from a decade of air monitoring data. 2004. *Environ. Sci. Technol.* 38, 2538-2543.

Macdonald, R., Harner, T., Fyfe, J. 2005. Recent climate change in the Arctic and its impact on contaminant pathways and interpretation of temporal trend data. *Sci. Total Environ.* 342, 5-86.

MacLeod, M., Woodfine, D. G., Mackay, D., McKone, T. E., Bennett, D.H., Maddalena, R., 2001. BETR North America: A regionally segmented multimedia contaminant fate model for North America. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 8:156-163.

Moody, J. L., Munger, J. W., Goldstein, A. H., Jacob, D. J., Wofsy, S. C., 1998. Harvard Forest regional-scale air mass composition by Patterns in Atmospheric Transport History (PATH), *J. Geophys. Res.*, 103(D11), 13181-13194, 10.1029/98JD00526.

Motelay-Massei, A., Harner T., Shoeib, M., Diamond, M., Stern, G., Rosenberg, B. 2005. Using passive air samplers to assess urban-rural trends for persistent organic pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons. 2. Seasonal trends for PAHs, PCBs, and organochlorine pesticides. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5763-5773.

Ockenden, W. A., Prest, H. F., Thomas, G. O., Sweetman, A., Jones, K. C. 1998. Passive air sampling of PCBs: Field calculation of atmospheric sampling rates by triolein-containing semipermeable membrane devices. *Environ. Sci. Technol.* 32, 1538-1543.

Palmes, E. D., Gunnison, A. F., 1973. Personal monitoring device for gaseous contaminants. *American Industrial Hygiene Association Journal*, 34,78-81.

Pozo, K., Harner, T., Shoeib, M., Urrutia, R., Barra, R., Parra, O., Focardi, S. 2004. Passive sampler derived air concentrations of persistent organic pollutants on a north-south transect in Chile. *Environ. Sci. Technol.*, 38, 6529-6537.

Pozo, K., Harner, T., Wania, F., Muir, D. C. G., Jones, K. C., Barrie, L. A. 2006. Toward a global network for persistent organic pollutants in air: results from the GAPS study. *Environ. Sci. Technol.* 40, 4867-4873.

Semeena, S., Lammel, G., 2003. Effects of various scenarios of entry of DDT

and α -HCH on the global environmental fate as predicted by a multicompartiment chemistry-transport model. *Fresenius Environ. Bull.*, 12:925-939, Special Issue.

Shen, L., Lei, Y. D., Wania, F., 2002. Sorption of chlorobenzene vapors on styrene-divinylbenzene polymer. *J. Chem. Eng. Data*, 47:944-949.

Shen, L., Wania, F., Lei, Y. D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., Bidleman, T.F., 2004. Hexachlorocyclohexanes in the North American atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, 38:965-975.

Shen, L., Wania, F., Lei, Y. D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., Bidleman, T.F., 2005. Atmospheric distribution and long-range transport behavior of organochlorine pesticides in North America. *Environ. Sci. Technol.* 39: 409-420.

Shen, L., Wania, F., Lei, Y. D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., Xiao, H. 2006. Polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in the North American atmosphere. *Environ. Pollut.*, 144, 434-444.

Shoeb, M., Harner, T., 2002. Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 36:4142-4151.

Stroebe, M., Scheringer, M., Held, H., Hungerbuhler, K. 2004. Inter-comparison of multimedia modeling approaches: modes of transport, measures of long-range transport potential and the spatial remote state. *Sci. Total Environ.*, 321, 1-20.

Tuduri, L., Harner, T., Hung, H. 2006. Polyurethane foam (PUF) disks passive air samplers: Wind effect on sampling rates, *Environmental Pollution* 144, 377-383.

Thomas, J., Holsen, T. M., Dhaniyala, S. 2006. Computational fluid dynamic modeling of two passive samplers, *Environmental Pollution* 144, 384-392.

UNEP, 2003. Chapter 4 Assessment of Major Transport Pathways. In: *Global Report of the Regional Based Assessment of Persistent Toxic Substances (RBA/PTS) of the Global Environmental Facility (GEF)*, United Nations Environmental Programme (UNEP) Chemicals, Geneva, Switzerland, pp. 137-159.

Wania, F., Mackay, D., Li, Y.-F., Bidleman, T. F., Strand, A., 1999. Global chemical fate of α -hexachlorocyclohexane. 1. Evaluation of a global distribution model. *Environ. Toxicol. Chem.*, 18:1390-1399.

Wania, F., Shen, L., Lei, Y. D., Teixeira, C., Muir, D.C.G., 2003. Development and calibration of a resin-based passive sampling system for persistent organic pollutants in the atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, 37:1352-1359.

Références Web

AMAP	http://www.amap.no
CEEPOPsCTR	http://www.recetox.muni.cz/ceepopsctr/research-projects.html
East Asian POPs Network	http://www.env.go.jp/en/chemi/pops.html
EMEP	http://www.emep.int.html
GURME	http://www.wmo.ch/web/arep/gaw/gaw_home.html
IADN	http://www.msc-smc.ec.gc.ca/iadn/index_e.html
Lancaster Environment Centre	http://www.lec.lancs.ac.uk/
University of Toronto (Wania Group)	http://www.uts.utoronto.ca/~wania/main.html
WMO/GAW	http://www.wmo.ch/web/arep/gaw/gaw_home.html

4.2 Lait humain et sang humain en tant qu'indicateurs biologiques

4.2.1 Introduction

Tant le lait humain que le sang ont été utilisés comme marqueurs de l'exposition des êtres humains à certains polluants organiques persistants (POP). Ces deux milieux humains peuvent montrer des tendances temporelles comparables au sein d'une population particulière car ils intègrent autant l'exposition environnementale que l'exposition alimentaire liée aux diverses habitudes de consommation. En outre, le lait humain et le sang humain maternel fournissent des informations significatives d'exposition sur le transfert des POP aux nourrissons, tandis que le sang humain est utile pour l'étude de l'exposition de toute une population.

Le lait humain

Le lait humain a été utilisé à travers le monde pour la surveillance des problèmes dus aux POP chez l'homme depuis plusieurs décennies. Le but de ces programmes a été d'évaluer les charges de contaminants dans le corps des nouveau-nés. Un élément important dans le cadre des études sur le lait humain est qu'elles sont capables de refléter l'intégration de la contamination à un haut niveau trophique. De plus, de telles études sont utilisées en tant qu'outils généraux de surveillance biologique. Des programmes de surveillance du lait humain ont donc été conçus pour évaluer les niveaux de pollution environnementale par les substances lipophiles dans différentes régions à l'intérieur de pays, et entre les pays. On a estimé les tendances dans les niveaux, et l'efficacité de régulation, en comparant ces évaluations avec des investigations antérieures.

Des programmes organisés de surveillance ont été mis en œuvre par l'OMS (lait maternel). Quelques pays ont des programmes systématiques de surveillance du lait humain qui visent à tester un nombre considérable de femmes,

dans le temps, en s'appuyant sur des méthodes fiables d'échantillonnage. L'OMS a organisé trois tournées d'études sur l'exposition, en 1987-1988, 1992-1993 et 2000-2001, sur les niveaux de POP spécifiques dans le lait humain (WHO 1989, 1996, van Leeuwen and Malisch 2002, Malisch and van Leeuwen 2003). Les objectifs principaux de ces études étaient : 1) de produire des données plus fiables et plus comparables sur les concentrations en PCB, PCDD et PCDF dans le lait humain pour pouvoir continuer à suivre l'amélioration des évaluations des risques chez les nourrissons, 2) de fournir une vue d'ensemble des niveaux d'exposition dans différents pays et régions géographiques, 3) de déterminer les tendances concernant les niveaux d'exposition. Dix-neuf pays d'Europe, de même que d'autres pays dans le monde ont participé au second tour de l'étude, au cours duquel des concentrations de PCB, PCDD/PCDF ont été déterminées dans des échantillons de lait collectés dans un total de 47 régions. Le troisième tour de l'étude sur l'exposition coordonnée par l'OMS a été initié en 2000. Dans le but de collecter des données dans plus de pays, également au-delà de la région européenne, l'étude a été organisée en collaboration avec le Programme International sur la Sécurité Chimique (IPCS) et le WHO Global Environmental Monitoring System/Food Contamination Monitoring and Assessment (GEMS/Food). Lors du dernier tour des études sur l'exposition, 18 pays ont participé et les échantillons de lait de 62 différentes régions ont été analysés. Des données sur la tendance historique existe pour les PCDD/PCDF et les PCB dans certaines de ces régions (par exemple Bercher *et al.* 2002). Pour quelques régions, une étude pilote sur les concentrations d'autres POP que les PCB et les PCDD/PCDF a été incluse dans cette dernière étude. Dans ces travaux, des échantillons de lait humain groupés ont été utilisés. Un quatrième tour d'étude sur l'exposition en cours est organisé par l'OMS GEMS/Aliments, inclut les 12 POP. L'objectif principal du quatrième tour est de produire des données fiables et comparables sur les niveaux de POP dans le lait humain, qui pourront servir de base pour déterminer les tendances temporelles dans l'exposition aux POP. Des résultats préliminaires sont disponibles et indiquent que l'étude est pratique, faisable et durable.

Le sang humain

Le Programme de Surveillance et d'Evaluation en Arctique (AMAP) a organisé un suivi exhaustif du sang maternel humain³ avec des protocoles standardisés pour la collecte et l'analyse de spécimens dans l'Arctique depuis le début des

³ Immédiatement après un prélèvement du sang maternel, le plasma sanguine est séparé et stocké/centralisé pour analyse

années 1990. Le sang maternel, avec aussi des données sur le lait humain ont été utilisés pour l'évaluation des POP et de la santé de l'homme (AMAP 1998, 2004). A travers ce programme, un autre programme international AQ/CQ sur les analyses de plasma sanguin a été initié, avec des échanges systématiques d'échantillons de références entre laboratoires (ring tests) permettant à de nombreux laboratoires dans l'Arctique de produire des données fiables sur le plasma maternel humain aussi bien que sur le sang dans le cordon ombilical (CTQ, Québec, Canada). Les résultats démontrent que l'étude du sang est pratique, réalisable et durable.

La Commission nord-américaine pour la Coopération Environnementale (CEC) entreprend actuellement un programme tri-national de surveillance du sang maternel au Mexique, au Canada et aux Etats Unis. Le programme CEC se base sur l'approche et les programmes de l'AMAP. Un élément significatif du programme CEC est de renforcer les capacités des laboratoires pour la surveillance de l'environnement de l'homme au Mexique. Ce travail comprend la formation en laboratoire de techniciens mexicains au Canada, partageant les matériels de référence, connus et inconnus, et la participation aux programmes AQ/CQ de l'AMAP sur les tests entre laboratoires.

Quelques considérations méthodologiques générales en rapport avec le choix du milieu d'échantillonnage

Historiquement, le GEMS/Aliments et plus récemment un atelier du PNUE (PNUE 2003) ont reconnu le lait humain comme la matrice préférentielle pour les POP, en se basant sur le fait que le lait humain est non-invasif et peut être obtenu assez facilement de femmes en période d'allaitement dont les enfants sont considérés comme faisant partie d'un groupe de population à risque. Il y a cependant trois tissus principaux dans lesquels les niveaux de POP sont généralement mesurés en vue d'évaluer l'exposition de l'enfant : le sang de la mère, le sang du cordon et le lait maternel. Plusieurs études ont mis en évidence une corrélation entre les niveaux de contaminants dans ces tissus (Jarrell *et al.*, 2005, Muckle *et al.* 2001). Plus récemment, une étude compréhensive des relations entre le lait maternel, le sang maternel et le sang du cordon provenant d'un groupe de paires de mères et d'enfants à Chukotka, Russie a été terminée (Anda *et al.*, à paraître). Quelques résultats de cette publication sont résumés ici.

- Les niveaux de POP dans le sang maternel sont en bonne corrélation avec les niveaux correspondants dans le lait maternel. On peut donc utiliser les niveaux des POP dans le sang maternel pour la bio-surveillance et la surveillance de POP sur une base équivalente.

- Les contaminants dans le lait maternel fournissent un indice de l'exposition dans la circulation totale ; les niveaux des contaminants dans le lait maternel sont aussi déterminants pour fixer les concentrations de POP dans le lait humain, et donc aussi pour l'exposition du nourrisson. Le lait maternel est le reflet à la fois de l'exposition récente et l'exposition plus ancienne, et suit plus rapidement des changements dans l'exposition, tandis que le lait peut être considéré plutôt comme un lieu de stockage. Le lait maternel est le milieu le plus sensible à l'exposition du nourrisson en terme de développement post-natal.
- Un certain nombre de pays ont mis en place des programmes à long terme de suivi du sang humain, avec une stratégie d'échantillonnage qui permet de mesurer l'exposition à travers l'ensemble d'une population. Ces études de grande valeur seront bienvenues pour le Plan Mondial de Surveillance. Cependant, en vue d'encourager les possibilités de pouvoir comparer les données sur le sang avec des données sur le lait humain, les sections méthodologiques qui suivent dans ce chapitre focaliseront sur le sang maternel. Si les Parties souhaitent établir et proposer des stratégies d'échantillonnage visant la population en général, le Secrétariat de la Convention s'arrangera pour les mettre en contact avec les Parties qui ont mis en place des programmes complets de ce type.
- Afin d'extraire des informations sur la situation au sujet des contaminants dans une population, il faut obtenir des données analytiques sur des échantillons individuels. On pourrait considérer de prendre des échantillons groupés pour des analytes particuliers et coûteux, par exemple dans le groupe des dioxines, mais ceci ne fournira que de l'information limitée pour des évaluations statistiques des tendances avec le temps.

Les procédures analytiques deviennent actuellement plus sensibles et moins onéreuses. Plusieurs programmes (par exemples AMAP et leur programme AQ/CQ) apportent de l'aide pour le renforcement des capacités des laboratoires dans les nouveaux états indépendants de l'Europe de l'Est, ainsi que dans plusieurs pays en voie de développement tels que le Vietnam, l'Afrique du Sud, et le Brésil. Il existe une demande continue pour la formation de personnel et pour la mise en œuvre de nouvelles technologies. Ceci représente une opportunité unique pour accroître la comparabilité internationale de données sur les contaminants en agrandissant les programmes internationaux existants AQ/CQ dans les nouveaux laboratoires qui sont prêts à faire partie d'un programme de formation pour leur personnel et pour leurs tests croisés.

La dimension des échantillons est cruciale pour la puissance statistique d'une étude. Les calculs de puissance doivent être effectués soigneusement (voir

Chapitre 3 sur les Considérations Statistiques). En se basant sur des sources connues de contaminants, aussi bien les sources de transport à grande distance que les sources locales, on devra appliquer des critères de stratification de population à l'échantillonnage dans le but d'atteindre une plus grande comparabilité et de réduire les variations. En stratifiant une population, on doit considérer de plus près les populations subissant une exposition critique (non pas l'exposition professionnelle) qui pourrait être l'objet d'une étude plus détaillée comprenant les populations rurales, urbaines, ou celles consommant des poissons. Il a été démontré que des populations indigènes dans l'Arctique et en Afrique peuvent avoir des problèmes différents liés aux contaminants.

Commentaires d'ensemble au sujet du choix de la matrice d'échantillonnage, du groupe à étudier, et du nombre d'échantillons

- Le lait humain et le sang humain sont tous les deux de bons milieux à échantillonner pour suivre l'exposition chez l'homme. En plus, les deux milieux peuvent être utilisés pour démontrer des tendances éventuelles avec le temps ainsi que des variations régionales dans les niveaux, montrant ainsi l'efficacité de la réglementation sur l'utilisation des POP.
- Le prélèvement de lait humain est non-invasif et l'on peut obtenir du lait de mère en périodes d'allaitement en quantités raisonnables. Pour certaines populations il pourrait cependant s'avérer difficile dans la temps désiré : 2 à 4 semaines après l'accouchement.
- Le prélèvement du sang est invasif, mais il est assez facile de prélever avant l'accouchement. Cependant certaines cultures n'acceptent pas la prise de sang.
- En fonction de considérations locales, des échantillons d'origine humaine, y compris le sang et le lait, doivent être considérés comme présentant un danger biologique potentiel. Il faudrait prendre des précautions qui s'imposent pour le prélèvement aussi bien que pour la manipulation de tous les échantillons, et pas seulement dans des situations où l'on pourrait s'attendre à un problème, par exemple, sérologie et hépatite VIH positif.
- La limite de détection des POP sera en principe plus basse dans le lait que dans le sang. La raison en est partiellement les teneurs en lipides différentes dans les deux milieux et le fait que l'on peut obtenir des quantités plus grandes de lait par rapport au sang. Lorsqu'on s'approche de la limite de détection, la précision analytique décroîtra.
- Un facteur important dans le choix de lait humain et le sang maternel en tant qu'indicateurs biologiques, est le fait qu'on n'obtiendra de l'information que d'une partie spécifique de la population, par rapport, et au sexe et à l'âge. On peut planifier l'échantillonnage du sang pour étudier d'autres groupes

- représentatifs dans une population, par ex. des hommes (avec des groupes d'âge spécifiés), des groupes d'adolescents des deux sexes, des écoliers ou des nourrissons, comme il est discuté dans la section précédente.
- Une étude de population doit être basée sur le prélèvement et l'analyse d'échantillons individuels ; lait humain ou sang humain. On pourrait envisager des échantillons groupés pour certains contaminants tels les dioxines dont l'analyse est coûteuse et pour lesquels il faut des volumes plus grands d'échantillons.
 - Afin de réduire les variances des échantillons et faciliter la comparabilité, on doit adopter un modèle d'étude à stratification pour l'échantillonnage. Celui-ci devra être basé sur des informations démographiques recueillies par des questionnaires particuliers, c'est-à-dire, âge, résidence, historique des occupations, habitudes de fumer, alimentation actuelle et passée, etc.
 - On basera la sélection des groupes d'étude sur les modèles d'exposition connus : mondial ou local. Les groupes ayant des niveaux d'exposition connus élevés sont plus sensibles aux changements dans l'environnement et fourniront de meilleures indications pour l'analyse des tendances.
 - La dimension des échantillons des circonstances, et pour estimer le nombre d'échantillons nécessaires il faut prendre en compte un certain nombre de facteurs pour obtenir des échantillons représentatifs (voir Chapitre 3 sur Considération Statistiques). Pour le lait humain ou pour le sang humain, il faut prélever 50 échantillons individuels. Cependant, de nouvelles technologies et de nouveaux laboratoires, certifiés, fourniront l'occasion de mettre en oeuvre des études épidémiologiques avec des résultats individuels à plus grande échelle.
 - Le choix entre le lait ou le sang dépend beaucoup de facteurs de mise en oeuvre régionale ou locale. Deux exemples :
 - Dans l'Arctique, beaucoup de femmes indigènes accouchent et rentrent dans le toundra avant qu'elle n'aient commencé leur production de lait. Si l'on prélève le colostrum on dispose d'un milieu très différent du lait maternel complètement développé 2 à 3 semaines après l'accouchement. Il n'est pas possible de localiser les mères au bon moment pour le prélèvement du lait. On peut résoudre le problème en prélevant du sang.
 - Dans certaines régions d'Afrique, le prélèvement du sang pourrait poser un problème. Dans ces cas, le lait maternel est la meilleure matrice. On obtiendra alors des données des deux milieux que l'on pourra comparer.
 - Il est indispensable de disposer de personnel bien formé pour les étapes de prélèvement et d'analyse. Il faudra prévoir des protocoles normalisés et de l'équipement, et avoir à disposition du personnel pour le terrain et en laboratoire.

4.2.2 Les buts du programme de suivi de l'homme dans le cadre du PMS

Le suivi de l'homme dans le cadre du PMS aura comme but principal l'identification des changements des niveaux des POP avec le temps et, si c'est applicable, des changements dans l'espace.

Ce suivi aidera aussi au renforcement des capacités dans les pays en voie de développement, focalisé sur la possibilité de détecter des tendances régionales des POP chez l'homme.

4.2.3 Méthodologies d'échantillonnage et de préparation d'échantillons

Matrices à échantillonner

Lait humain

Le Plan Mondial de Suivi utilisera le lait humain en tant qu'une de deux matrices possibles pour le suivi biologique (Voir les comptes-rendus de l'atelier PMS (PNUE 2003) pour de plus amples informations sur les recommandations pour la sélection de lait humain comme matrice adaptée aux études de tendances temporelles).

Comme il a été déjà dit, le lait humain est un milieu attractif car il est non-invasif et on peut prélever facilement des échantillons relativement grands d'une manière plus ou moins standardisée. Un inconvénient est évidemment qu'un seul sexe, représentant un groupe d'âge limité, est suivi. D'un autre côté, comme l'objectif principal du PMS est de déterminer une tendance temporelle aux expositions aux POP, la restriction de se concentrer sur une seule petite partie (mais bien définie) de la population peut être considéré comme un avantage. Cependant il existe dans certaines zones des problèmes sociaux ou éthiques pour le prélèvement d'échantillons de lait chez la femme.

Beaucoup de facteurs peuvent expliquer les variations dans les concentrations de POP trouvées dans le lait maternel (Harris *et al.* 2001; Loveday *et al.* 2002) et il est important de définir des critères de sélection pour les mères à inclure dans l'étude (voir critères de sélection ci-dessous).

Le PMS s'appuiera surtout sur des données venant d'échantillons groupés de lait humain. L'analyse d'échantillons groupés de lait humain représente une méthode économique pour la comparaison des niveaux de POP entre, et à l'intérieur de pays et pour la compréhension de tendances dans le temps. Un inconvénient du regroupement est évidemment que des informations sur des variations individuelles vont faire défaut. Dans le Quatrième protocole OMS (OMS, 2006), une provision est faite pour que des échantillons individuels soient analysés pour des POP particuliers (insecticides POP et les PCB 28, 52,

101, 138, 153, 180), en plus d'un échantillon groupé (ou peut-être deux) qui seront analysés pour tous les analytes.

Il est bien évidemment possible, à l'intérieur des pays, de mettre en œuvre des études additionnelles pour répondre à des questions propres à chaque pays.

Sang maternel

Le sang maternel (plasma et sérum) est utilisé par AMAP en tant que première matrice pour la détermination de l'exposition chez l'homme (AMAP, 2002). Bien que ce soit une procédure invasive, il peut dans certains cas représenter la matrice la plus intéressante, sur la base de l'infrastructure locale, des coutumes et des activités existantes.

Modèle expérimental

Lait humain

Dans le cadre de l'OMS, un protocole a été développé pour la méthodologie d'échantillonnage et de préparation d'échantillons pour les études sur l'exposition au POP (Malish & Moy, 2006 ; OMS 2006) ; il est basé sur les trois tours d'études coordonnées par l'OMS, déjà mentionnés (1987-1988, 1992-1993 et 2000-2001). Ce protocole formera la base pour le composant lait humain du PMS. Une version en ligne du protocole est disponible à WHO Food Safety (voir liste de référence) et se trouve attachée à ce document, comme Annexe 4.

L'Institut d'Etat pour l'Analyse Chimique et Vétérinaire des Aliments (Allemagne) a répondu à tous les critères pour les analyses de PCDD, PCDF, PCB apparentés aux dioxines, marqueurs PCB et lipides dans le lait humain, et a été sélectionné comme laboratoire de référence pour le troisième tour pour l'étude sur les expositions de l'OMS (OMS 200, Malisch and van Leeuwen 2002). Ce laboratoire continuera ce travail aussi pour le quatrième tour.

Le protocole révisé de l'OMS (WHO Food Safety) donne des conseils sur le nombre de sites pour les échantillons/l'échantillonnage, et sur la sélection des donneurs. Il contient aussi des informations sur les questionnaires, le transport, le stockage, la préparation des échantillons et l'analyse. Il contient des annexes avec des questionnaires, des informations résumées pour un échantillon, un modèle du formulaire de consentement préalable, des conseils pour les mères, et un calendrier et budget estimés. Le projet a été agréé par le Comité d'Ethique chargé de l'Evaluation de la Recherche de l'OMS, mais

chaque pays devra suivre ses propres procédures. Il faut noter qu'un pays pourrait être amené à modifier le volume à prélever chez chaque mère, s'il n'a pas l'intention d'analyser des échantillons individuels.

Sang maternel

Le protocole développé par le Centre de Toxicologie de Québec représente le standard pour toutes les procédures de prélèvement de sang dans l'AMAP. L'Annexe 4 contient une description détaillée de l'échantillonnage, du stockage, du transport, et de l'analyse.

Nombre de sites d'échantillons/d'échantillonnage

Lait humain

La Quatrième Etude Coordinée par l'OMS (Malish & Moy, 2006 ; OMS, 2006, WHO Food Safety) exige que des échantillons soient prélevés sur 50 individus. Cependant des expériences montrent que certains pays ne sont pas en mesure de trouver un tel nombre, et la durée suggérée pour la collecte devra peut-être être étendue pour que l'on puisse prélever 50 échantillons. Il faudra peut-être faire des prélèvements dans des cliniques post-natales.

La Quatrième Etude Coordinée par l'OMS (OMS 2006) prend aussi des dispositions pour qu'un pays puisse stratifier la participation, de telle manière à représenter le profil d'exposition supposée pour chaque pays. Les éléments qu'il faudra typiquement prendre en compte sont les régimes alimentaires, l'agriculture, les expositions dues aux occupations, la résidence urbaine et rurale, et la proximité à des industries ou activités qui sont potentiellement susceptibles de rejeter des POP (comme les sites de stockage de déchets). Il faudra que cette stratification soit la même pour les tours suivants pour que les changements/tendances puissent être suivis. Cependant, comme les profils d'expositions dans la plupart des pays en voie de développement ne sont pas bien caractérisés il faut faire des suppositions ; celles-ci devront être bien documentées et constituer une partie de l'ensemble des données fournies. La Quatrième Etude Coordinée par l'OMS (OMS, 2006) tient aussi des pays avec suffisamment de ressources pour fournir deux échantillons groupés, avec un volume final de 500 ml pour chaque échantillon groupé.

Bien que la Quatrième Etude Coordinée par l'OMS (OMS, 2006) s'adresse à des pays, il pourrait être faisable de considérer la stratification, et même la collecte d'échantillons, à un niveau régional. Cependant, les efforts pour ce tour d'étude devraient se focaliser sur la participation d'autant de pays et de régions que possible, afin de favoriser la mise en place d'une bonne ligne de base comme référence.

Sang humain

Des échantillons provenant d'au moins 50 individus sont nécessaires. Certains pays auront du mal à trouver un tel nombre et ce chiffre pourrait être revu à la baisse. Le volume final de l'échantillon de plasma de sang groupé devrait toujours être de 250 ml.

En ce qui concerne l'échantillonnage de lait, un pays devra stratifier les participants pour que le résultat représente le profile d'exposition présumé du pays. Les éléments qu'il faudra typiquement prendre en compte sont les régimes alimentaires, l'agriculture, l'exposition due aux occupations, la résidence urbaine et rurale, et la proximité à des industries ou activités qui sont potentiellement susceptibles de rejeter des POP (comme les sites de stockage de déchets). Il faudra que cette stratification soit la même pour les tours suivants pour que les changements/tendances puissent être suivis. Cependant, comme les profiles d'expositions dans la plupart des pays en voie de développement ne sont pas bien caractérisés il faut faire des suppositions ; celles-ci devront être bien documentées et constituer une partie de l'ensemble des données fournies. Les pays avec suffisamment de ressources peuvent aussi fournir deux échantillons groupés constitués de 25 sous-échantillons, avec un volume final de 250 ml pour chaque échantillon groupé.

Aussi, comme dans le cas de l'échantillonnage du lait, sera-t-il peut-être possible de considérer la stratification, et même la collecte d'échantillons à un niveau régional. Cependant, les efforts pour ce tour devraient se focaliser sur la participation d'autant de pays et de régions que possible, afin de favoriser la mise en place d'une bonne ligne de base comme référence

Critères de sélection des mères

Lait humain

La Quatrième Etude Coordinée par l'OMS (WHO, 2006) donne une liste des critères à utiliser pour la sélection des mères ; ces conseils devront être suivis de très près.

Sang maternel

Les critères de sélection devront être basés sur les mêmes que ceux utilisés pour le lait.

Questionnaire sur le consentement en connaissance de cause

Lait humain

Il est fortement recommandé que l'on suive les questionnaires mis au point

pour le Quatrième Tour (OMS, 2006), mais des questions additionnelles pourraient être incorporées s'il faut mieux caractériser les profils d'exposition. Les questionnaires seront à traduire dans les langues locales, et il faut qu'ils soient appliqués par des professionnelles scientifiques à des cliniques prénatales ou au lieu de collecte. Ceci est particulièrement vrai dans le cas des pays en voie de développement, où les questions devront être adaptées en fonction des connaissances et des coutumes locales.

La première partie du questionnaire vise à faire un tri des mères pendant leur grossesse. Quelques mères seront alors sélectionnées et seront informées. Cependant dans certains pays en voie de développement, les moyens de communication seront peut-être insuffisants pour utiliser cette approche, et la sélection et le recrutement devront peut-être se faire à des cliniques ou autres centres, selon les cas. Le protocole permet aussi aux mères de prélever des échantillons elles-mêmes et les conserver dans un réfrigérateur, mais ceci ne représentera pas une option possible dans les régions sans électricité ou moyens de refroidissement. Des tournées de collecte par des équipes locales seraient peut-être alors la seule possibilité

Le modèle de formulaire de consentement en connaissance de cause doit aussi être étudié par chaque pays et adapté en fonction des pratiques et coutumes locales, et de l'expérience.

Sang maternel

En substance, le même questionnaire et approche doivent être appliqués comme pour le lait. Il faudrait y incorporer des informations sur la nature invasive de la procédure.

Le modèle de consentement en connaissance de cause doit aussi être étudié par chaque pays en adapté pour être aligné sur les pratiques, les coutumes et l'expérience locales.

Manipulation des échantillons

Lait humain

Chacune des 50 donneuses contribuera 50 ml de lait, dont 10 ml seront utilisés pour l'échantillon groupé, 25 ml pour les analyses individuelles pour les POP, et 15 ml stockés en tant que réserve pour des analyses additionnelles, en fonction des besoins.

La manipulation des échantillons est particulièrement importante pour obtenir des échantillons homogènes de lait humain et pour assurer l'intégrité de l'échantillon. (Loveday *et al.* 2002). Il faut donc respecter soigneusement les

directives sur la manipulation des échantillons telles qu'édictées dans le protocole. Il faut que du personnel qualifié soit disponible pour effectuer l'échantillonnage et la formation en fonction des besoins.

Pendant l'échantillonnage de lait humain d'une mère, l'échantillon peut être stocké à 4 °C pour un maximum de 72 heures. Dans les pays où il n'est pas possible de contrôler la température, la collecte d'échantillons de lait devra être effectuée dans des bouteilles dans lesquelles on a placé une tablette de bichromate de potassium. Cette méthode de conserver le lait a été appliquée avec succès par certains pays pendant le troisième tour des études sur l'exposition coordonnées par l'OMS (van Leeuwen et Malisch, 2002; Schecter *et al.*, 2003).

Lorsqu'on regroupe des échantillons provenant de plusieurs mères, chaque échantillon doit être chauffé à 38 °C et retourné plusieurs fois pour bien mélanger la couche de crème. Ensuite, une aliquote prédéterminée de chaque échantillon est utilisé pour le regroupement. L'échantillon groupé est traité de la même manière et des aliquotes sont placés dans des fioles séparées pour minimiser le cycle thermique gel/réchauffement pendant l'analyse. On peut stocker les échantillons à -70 °C pendant un temps indéfini. Lorsque l'échantillon est prêt pour l'analyse, on doit le dégeler et le chauffer à 38 °C. On le mélange doucement puis on extrait l'ensemble de l'échantillon. Le conteneur devra être rincé à l'aide de solvants. Il faut mettre au point des procédures pour la manipulation d'échantillons pendant le stockage, pour le transport au laboratoire d'analyse et pour la manipulation par le chimiste qui fera l'analyse ; ces procédures prendront en compte la possibilité de contamination croisée par des produits chimiques, et le transfert de maladies entre les personnes.

Sang humain

La manipulation d'échantillons est particulièrement importante pour obtenir des échantillons homogènes de sang humain (plasma ou sérum) pour l'analyse et pour assurer l'intégralité des échantillons. Il est donc impératif que les directives concernant la manipulation des échantillons telles que décrites dans le protocole soient suivies scrupuleusement. Il faut pouvoir disposer de personnel qualifié pour effectuer l'échantillonnage ; des formations seront peut-être nécessaires.

Les exigences pour la manipulation d'échantillons après le prélèvement : le protocole actuel précise que les échantillons de plasma peuvent être stockés pendant 5 jours à température ambiante. A des températures ambiantes élevées (par ex., les tropiques), les échantillons ne devront pas être stockés plus d'un jour avant d'être congelés ; aussi faut-il les protéger de la lumière du soleil.

Lorsqu'il faut utiliser un groupage d'échantillons, on prend 5 ml de chaque échantillon, pour arriver à un total de 250 ml. On peut stocker des échantillons groupés à -70 °C jusqu'au moment de l'analyse. Il faut alors les décongeler jusqu'à température ambiante, les mélanger en les retournant doucement, puis extraire l'ensemble de l'échantillon. Le conteneur devra être rincé à l'aide de solvants. Il faut mettre au point des procédures pour la manipulation d'échantillons pendant le stockage, pour le transport au laboratoire d'analyse et pour la manipulation par le chimiste qui fera l'analyse ; ces procédures prendront en compte la possibilité de contamination croisée par des produits chimiques et aussi par des infections.

Ajustement des données sur les contaminants du sang et du lait maternel, pour les teneurs en lipides

Puisqu'il existe plusieurs facteurs qui peuvent affecter la composition du lait humain (Harris *et al.*, 2001; Harris *et al.*, 2002; Lovelady *et al.*, 2002), on devra prendre bonne note des directives de la Quatrième Etude Coordonnée par l'OMS (OMS, 2006).

Les niveaux de lipides dans le lait maternel sont environ dix fois plus élevés que ceux du sang. La normalisation des lipides (concentrations équivalentes de lipides) permet de faire une comparaison plus facile des concentrations de composés à base de lipides solubles tels que les POP dans le sang maternel et le lait maternel.

Les niveaux des lipides dans le sang varient avec les repas pris, mais il a été démontré que l'ajustement des lipides permet de tenir compte des effets des repas sur les contaminants liposolubles tels que les POP (Philips *et al.*, 1989). Pour plus d'information sur les lipides, consulter Philips *et al.*, (1989). On a aussi démontré que les niveaux des lipides dans le sang maternel augmentent pendant la gestation, augmentant jusqu'à un maximum juste avant l'accouchement puis déclinant vers des valeurs de base juste après l'accouchement (Longnecker *et al.* (1999). Les mêmes auteurs ont mis en évidence le fait que l'ajustement des lipides pour les différents niveaux pendant la grossesse permettait la meilleure normalisation des données.

Ethique

Lait humain

La Quatrième Etude Coordonnée par l'OMS (Malish & Moy, 2006; OMS, 2006) a été approuvée par le Comité d'Ethique chargé de l'Evaluation de la Recherche de l'OMS, mais chaque pays devra aussi suivre ses propres procédures. Tout

écart du protocole OMS, sur la base de considérations éthiques locales, devra être noté, et ceci devra être signalé dans toute information qui pourrait être fournie avec les échantillons. Des preuves d'une telle approbation devront être fournies avec le dossier d'information fournie.

Sang humain

Chaque pays aura la responsabilité d'assurer que ses protocoles soient approuvés par le comité d'éthique approprié. Des indications concernant cette approbation devront être jointes au dossier contenant les informations.

VIH/SIDA

Lait humain

La Quatrième Etude Coordinée par l'OMS (WHO, 2006) exclut les mères qui sont VIH/SIDA positives. Dans plusieurs pays cependant, une discrimination basée sur le statut VIH n'est pas permis, et souvent ce statut ne sera pas connu. En plus, des considérations éthiques empêchent que des enquêtes soient faites à ce sujet. Le questionnaire actuel ne se réfère pas au statut VIH, et les pays doivent prendre ceci en considération dans leur contexte national. Une proportion inconnue de femmes dans de nombreux pays en voie de développement est VIH positif ; ces femmes font partie aussi de la communauté qui pratique l'allaitement, et leur exclusion pourrait ne pas se justifier. Il faut cependant considérer d'appliquer des exclusions quand la mère est malade, et ceci pourrait inclure des conditions telles que l'hépatite clinique, le paludisme, le SIDA et autres, puisque l'exclusion pour une telle raison peut être justifiée sur une base scientifique.

Bien que les risques de transmission de l'infection du lait contaminé VIH soient faibles lorsque celui-ci est absorbé par des nourrisson (Newell, 1998; Iliff *et al.*, 2005), on doit considéré le lait provenant de régions avec une histoire de décès dus au VIH comme infectieux. Le prélèvement d'échantillons doit en tenir compte et des échantillons provenant de régions où le VIH sévit devront être manipulés et étiquetés comme tels, jusqu'à, et incluant l'extraction. On peut considéré les extraits comme non-infectieux, mais tous déchet doit être considéré comme un danger biologique, et traité comme tel. .

Sang humain

Dans plusieurs pays, on ne permet pas une discrimination basée sur le statut d'infection VIH, et souvent ce statut ne sera pas connu. En plus, des considérations éthiques empêchent que ce statut VIH soit déterminé. Il faudrait cependant envisager des exclusions quand la personne sur laquelle on a fait

le prélèvement est malade, et ces conditions d'exclusion pourraient inclure l'hépatite clinique, le paludisme, le SIDA et autres, puisqu'une exclusion pour de telles raisons peut se justifier sur une base scientifique.

Puisque la prise de sang est une procédure invasive utilisant des aiguilles, il faudrait mettre en place des procédures préventives bien établies pour éviter toute infection accidentelle, même à la suite d'un contact sous-cutané avec du sang infecté (Radecki, Abbot & Eloi, 2000). Des échantillons provenant de régions où sévit le VIH devront être manipulés et étiquetés en tant que tels, jusqu'à, et y compris l'extraction. Les extraits seront considérés comme non-infectieux, mais tous déchets doivent être traités comme un danger biologique, et éliminés en tant que tel.

Le transport d'échantillons

En expédiant des échantillons de lait et de sang à des laboratoires analytiques sélectionnés, il faut respecter les différents protocoles, et toute instruction pertinente devra être donnée par le responsable de la réception de ces échantillons. (Translator's note : is it « by » the receiving party, or « to »...). Étant donnée la prévalence du VIH et d'autres maladies infectieuses telles que l'hépatite, les échantillons de lait humain et de sang devront être bien étiquetés et manipulés, en respectant les procédures de précaution.

Comparaison entre laboratoires et questions de coopération

Le test AMAP avec échantillons croisés entre laboratoires pour les polluants organiques persistants est organisé par le Centre de Toxicologie du Québec / INSPQ. Pour plus de détails, voir le site web (<http://www.ctq.qc.ca>) et le Projet d'Évaluation de la Qualité Extérieure (G-EQUAS), Allemagne. Tous laboratoires désirant être inclus se verra proposer une coopération sur les questions touchant à la méthodologie, aux matériaux de référence, à la vérification croisée d'échantillon, au traitement de données, etc. dans le cadre de règles strictes de sécurité.

L'OMS a effectué des évaluations pour l'Assurance Qualité des Analyses du lait humain (WHO, 2000). Seuls deux laboratoires se sont qualifiés. L'OMS a aussi effectué des études de performance pour les POP (insecticides POP et les PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180) dans le lait humain. D'autres projets possibles sont actuellement à l'étude.

4.2.4 Références

AMAP, 1998. AMAP Assessment Report: Arctic Pollution Issues. Arctic Monitoring and Assessment Programme (AMAP), Oslo Norway, pp. xii+859.

AMAP Assessment 2002: Human health in the Arctic ; Priority contaminants, « New » toxic substances, and analytical issues. Chapter 4, Burkow I.C.; Weber J.P.AMAP, 2004.

AMAP Assessment 2002: Persistent Organic Pollutants in the Arctic. Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway, pp. 309.

Anda E.E., Nieboer E., Sandanger T., Doudarev A., Odland J.O. Associations between maternal blood, cord blood and breast milk levels of different organic and inorganic substances. Data from “Food security and Indigenous Peoples in the Russian North”; the Chukotka Database. JEM, submitted.

Becher, G., Haug, L.S., Nicolaysen, T., Polder, A., Skaare, J.U., 2002. Temporal and spatial trends of PCDD/Fs and PCBs in Norwegian breast milk – results from three rounds of WHO co-ordinated studies. *Organohalogen Compounds*, 56: 325 – 328.

Harris, C.A., Woolridge, M.W., Hay, A.W., 2001. Factors affecting the transfer of organochlorine pesticide residues to breastmilk. *Chemosphere*, 43:243-56.

Illif, P.J., Piwoz, E.G., Tavengwa, N.V., Zunguza, C.D., Marinda, E.T., Nathoo, K.J., Moulton, L.H., Ward, B.J., Zvitambi Study Group, Humphrey, J.H. 2005. Early exclusive breastfeeding reduces the risk of postnatal HIV-1 transmission and increases HIV- free survival. *AIDS*. 19:699-708.

Longnecker M.P., Klebanoff M.A., Gladen B.C., Berendes HW. Serial levels of serum organochlorines during pregnancy and postpartum. *Arch Environ Health* 1999;54(2):110 –114.

Lovelady, C.A., Dewey, K.G., Picciano, M.F., Dermer, A., 2002. Guidelines for collection of human milk samples for monitoring and research of environmental chemicals. *J Toxicol Environ Health*, 65:1881-91

Newell, M-L. 2005. Mechanics of timing of mother-to-child transmission of HIV-1. *AIDS*. 12:831-837

NIOSH. Criteria for a recommended étalon. Occupational exposure to polychlorinated Biophenyl (PCBs) U.S. DHEW, PHS, CDC, Rockville, Md. Publ. 1997, No. 77-225.

Malish, R., Moy, G. 2006. Fourth round of WHO-coordinated exposure studies on levels of persistent organic pollutants in human milk. *Organohalogen compounds*. (Vol 68 - in press)

Malisch, R., Van Leeuwen, F.X.R., 2002. Third round of WHO-coordinated exposure study: Analysis of PCBs, PCDDs and PCDFs in human milk. *Organohalogen Compounds*, 56:317-320.

Malisch, R., Van Leeuwen, FXR., 2003. Results of the WHO-coordinated expo-

sure study on the levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in human milk. *Organohalogen Compounds*, 64:140-143.

Patterson D.G. 1991. Method 6 : Determination of specific polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in blood and adipose tissue by isotope dilution-high-resolution mass spectrometry, *IARC SCI. PUBL.*, 108, 299-342.

Phillips D.L., Pirkle J.L., Burse V.W., Bernert J.T., Henderson O., Needham L.L. 1989. Chlorinated hydrocarbon levels in human serum: effects of fasting and feeding. *Arch EnvironContam Toxicol* 18:495 –500.

Radecki, S., Abbot, A., Eloi, I. 2000. Occupational human immunodeficiency virus exposure among residents and medical students; an analysis of 5-year follow-up data. *Arch. Internal Medic.* 160:3107-3111.

Schechter, A., Pavuk, M., Pöpke, O., Malisch, R., 2003. Potassium dichromate and ethyl alcohol as blood preservation for analysis of chlorinated organics. *Organohalogen Compounds*, 60:154-157.

Van Leeuwen, F.X.R., Malisch, R., 2002. Results of the third round of the WHO-coordinated exposure study on the levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in human milk. *Organohalogen Compounds*, 56: 311-316

WHO. 1989. Environmental Health Series No. 34 (1989): Levels of PCBs, PCDDs, and PCDFs in breast milk, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.

WHO. 1996. Environmental Health in Europe No. 3 (1996): Levels of PCDDs, PCDFs and PCBs in human milk: Second Round of WHO-coordinated exposure study), WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.

WHO. 2000. Inter-laboratory quality assessment of levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in human milk and blood plasma – third round of WHO-coordinated study (2000), WHO Report EUR/00/5020352, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark.

WHO. 2007. Fourth WHO-coordinated survey of human milk for Persistent Organic pollutants; A protocol for collection, handling and analysis of samples at the country level.

Références Web

Comptes-rendus de l'Atelier GMP:

http://www.chem.unep.ch/gmn/Files/popsmonprg_proc.pdf

Centre de Toxicologie du Québec: <http://www.ctq.qc.ca>

OMS Sécurité alimentaire: <http://www.who.int/foodsafety/chem>



5. METHODOLOGIE ANALYTIQUE

5. Méthodologie analytique

5.1 Echantillonnage

Le but de toute activité d'échantillonnage est d'obtenir un échantillon qui peut servir à atteindre les objectifs de l'étude. Pour cette activité, on considère qu'il est indispensable de s'assurer que l'échantillon soit bien représentatif et que l'on garantisse son intégrité pendant tout le processus d'échantillonnage. En plus, il est indispensable de respecter les exigences de qualité en termes d'équipement, transport, normalisation, et traçabilité. Il est important que toutes les parties soient d'accord sur les procédures d'échantillonnage et leur documentation avant que la campagne d'échantillonnage ne commence.

Il faut déterminer l'analyte, la matrice, le site d'échantillonnage, le temps ou la fréquence, et les conditions, en fonction de l'objectif de l'échantillonnage. Dans le cas d'échantillons humains, il sera peut-être aussi nécessaire d'utiliser des formulaires appropriés pour l'enquête.

Bien qu'il soit peut-être trop onéreux d'obtenir un agrément complet pour l'échantillonnage, il faudrait mettre en place des procédures Assurance Qualité et Contrôle Qualité (AQ/CQ).

On ne peut pas donner de recommandations générales au sujet de la personne qui devra effectuer l'échantillonnage. Pour certains matrices, par ex. le sang humain, il ne fait pas de doute qu'il faudrait que ce soit un spécialiste ; un médecin ou une infirmière devrait faire le prélèvement. En plus, il y aura des considérations éthiques à prendre en considération. Il y a du pour et du contre pour faire appel à un laboratoire de sous-traitance. La sous-traitance peut être un avantage pour les laboratoires qui ne disposent pas du personnel et équipement nécessaires, mais le laboratoire doit s'assurer que le prélèvement a été fait dans de bonnes conditions d'Assurance et de Contrôle de Qualité (AQ/CQ). Dans le cas où l'on fait appel à une organisation extérieure pour faire le prélèvement, il est conseillé que le laboratoire analytique prépare et fournisse le protocole d'échantillonnage. Ceux qui sont responsables pour les prélèvements doivent fournir des scellées de sécurité, et respecter les critères de conservation afin de garantir l'intégrité de l'échantillon pendant le transport

5.2 Extraction et nettoyage

L'échantillon dûment prélevé peut être extrait à l'aide de plusieurs techniques. Les points principaux à retenir sont qu'il faut laisser un temps suffisant de contact entre la matrice échantillonnée et le système de solvants, et aussi limiter

le nombre d'étapes de manipulation, c'est-à-dire éviter les étapes de filtration en utilisant un Soxhlet ou des systèmes semi-automatiques (par ex., des extracteurs à fluide pressurisé, Méthode EPA 3545A). On peut aussi accélérer les extractions en utilisant des ultrasons. Un problème à ce stade peut être une contamination croisée venant de résidus due à des teneurs élevées de POP dans d'autres échantillons ; l'équipement doit être soigneusement nettoyé et vérifié entre les essais.

Un autre souci majeur est la pureté des solvants. Il ne faut utiliser que des solvants de haute pureté distillé dans le verre. Des étalons internes devront être rajoutés à l'échantillon aussi tôt que possible dans le processus.

Si on exprime les résultats sur la base du poids de lipides, la détermination de la teneur en lipides dans l'échantillon est critique. A cet égard, le choix de solvant est crucial ; ce point a été discuté dans un article récent (Jensen et al., 2003). Si on n'utilise pas la totalité de l'échantillon pour l'extraction, la partie résiduelle peut être congelée et stockée pour des contrôles analytiques futurs, ou pour l'analyse d'autres substances. De la même manière, les extraits qui ne sont pas utilisés pour l'analyse peuvent être stockés, de préférence dans des ampoules en verre, à -20 °C.

Les étapes d'isolation peuvent être relativement simples pour des échantillons à basse teneur en lipides, comme l'air. Généralement, de petites colonnes en gel de silice ou Florisil (soit préparées au laboratoire ou achetées à l'avance) seront suffisantes. Le but de cette étape est d'éliminer les pigments qui s'extrait en même temps, et de séparer les PCB non-polaires (aussi le p,p'-DDE) des POP plus polaires (HCH, la plupart des chlordanes, dieldrine/endrine). Ceci se fait en mettant l'extrait dans un petit volume d'un solvant non-polaire et en fractionnant par une élution à l'hexane suivie d'une ou deux autres élu-tions à polarité croissante. L'alumine n'est pas recommandée à cause de la possible déchloration de quelques POP, par ex., le 4, 4'-DDT.

Pour les échantillons humains, il faut effectuer une étape d'élimination des lipides. Ceci peut se faire à l'aide de la chromatographie à exclusion ou la chromatographie par perméation sur gel (GPC), soit dans des systèmes utilisant des colonnes de chromatographie liquide haute pression (HPLC), soit avec des colonnes à alimentation par gravité. L'avantage de la GPC est que la méthode est non-destructive tandis que l'inconvénient est la nécessité d'utiliser de grands volumes de solvants (systèmes à basse pression ou par gravité) ou des colonnes coûteuses (HPLC). L'élimination des lipides par un lavage à

l'acide ou des colonnes acide sulfurique-silice est aussi efficace mais peut mener à des pertes de quelques analytes comme le dieldrine.

Après un fractionnement sur de la silice ou du Florisil les extraits finaux sont placés dans de petits fioles de chromatographie en phase gazeuse (GC) pour analyse. A cette étape il est recommandé de rajouter un étalon de récupération pour vérifier le volume de solvant. Une évaporation soignée est nécessaire ici et il ne faut utiliser que des gaz comprimés de haute pureté (normalement de l'azote).

La méthodologie pour les PCDD/PCDF et PCB avec des TEF est différente de celles utilisées pour l'analyse de routine d'ortho-PCB and OCP dans la mesure où elle nécessite des limites de détection beaucoup plus faibles (typiquement de 10 à 100 fois plus faibles) car les limites préconisées pour les produits alimentaires sont dans la gamme de quelques pg/kg, la Dose Mensuelle Admise étant de 70 pg/kg de poids du corps (Comité Mixte FAO/OMS sur les Additifs Alimentaires (JEFCA) 2001). Afin de pouvoir contrôler et appliquer ces concentrations faibles dans le cas de la spectrométrie de masse pour PCDD/PCDF à dilution isotopique (^{13}C de substitution pour tous les groupes des homologues des PCDD/PCDF), on utilise l'enrichissement sur le carbone afin d'isoler les composés planaires, et de très faibles volumes finaux (10-50 μL) pour la quantification HRMS. La méthodologie pour les PCDD/PCDF, légèrement modifiée pour inclure les PCB apparentés aux dioxines, développée par l'US EPA, est bien établie et validée par de nombreuses comparaisons entre laboratoires. Cette méthodologie est recommandée pour être utilisée dans des programmes de suivi mondial. A la différence des directives pour les PCB et les OCP, cette directive très spécifique pour les étapes d'extraction, d'isolation et de quantification des PCDD/PCDF est recommandée pour être en ligne avec les programmes en cours, compatible avec les résultats générés par ces méthodes au cours de dernières dix années.

5.3 Analyses des pop

Depuis les années '60, les POP ont été mesurés à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse (GC) avec détection à capture d'électrons (ECD), initialement avec des colonnes à garnissage. Aujourd'hui la séparation a été améliorée à l'aide de colonnes capillaires, et la sélectivité améliorée par l'utilisation de détecteurs de spectrométrie de masse (MS). Sur la base d'instrumentation couramment utilisée pour la détermination des POP, on peut identifier trois types de laboratoires, comme il est décrit au Tableau 5.1.

Tableau 5.1: Besoins en instruments pour l'analyse des POP

Niveau d'instrumentation de laboratoire	Équipement	Besoins en infrastructure	Estimation des coûts (USD)	Produits chimiques
3	Équipement pour l'extraction et le nettoyage d'échantillons de base, GC/ECD capillaire	Azote/climatisation/ services/ personnel formé spécifiquement pour l'opération et le réglage de problèmes d'équipement	Instruments: \$50'000 Équipement lab. : \$30'000 Opération: \$10'000/an Personnel: 2 PA	La plupart des PCB et tous les OCP sauf toxaphène le toxaphène
2	Équipement pour l'extraction des échantillons et le nettoyage, GC/LRMS capillaire	Hélium/ climatisation/ énergie fiable/ personnel formé spécifiquement pour l'opération et le réglage de problèmes d'équipement	Instruments: \$150'000 Équipement lab. \$50'000 Opération: \$20'000/an Personnel: 3 PA	La plupart des PCB et tous les OCP; toxaphène si l'ionisation chimique négative est disponible
1	Équipement d'extraction et de nettoyage, GC/HRMS capillaire	Hélium/ climatisation/ énergie fiable/ coûts opératoires élevés/ personnel formé spécifiquement pour l'opération et le réglage de problèmes d'équipement	Instruments: \$400K ; Équipement lab.: \$50'000 Opération: \$50'000/an Personnel: 5 PA	PCDD/PCDF, tous les PCB, tous les OCP

GC/ECD – chromatographie gazeuse/détection à capture d'électron

GC/LRMS – chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse basse résolution

GC/HRMS – chromatographie gazeuse/spectrométrie de masse haute résolution

PA – Personne-an

Tandis que le tableau ci-dessus se réfère aux coûts estimés pour établir et opérer un laboratoire POP, on donne ici des coûts indicatifs pour l'analyse des POP dans diverses matrices, basés sur des informations provenant du projet PNUE/FEM sur les laboratoires POP:

- Les coûts pour l'analyse des pesticides POP (9 substances) s'étalent de USD 100 à USD 1'500 avec une estimation centrale d'environ USD 150-200;
- Les coûts d'analyse pour les indicateurs PCB (6 à 7 congénères) s'étalent de USD 90 à USD 900 avec une estimation centrale d'environ USD 200;
- Les coûts d'analyse pour les PCB apparentés aux dioxines (12 congénères) s'étalent de USD 140 à USD 1100 avec une estimation centrale d'environ USD 750;
- Les coûts pour une analyse de PCDD/PCDF (en tant que TEQ) s'étalent de USD 500 à USD 2'100 avec une estimation centrale d'environ USD 600-800;
- les coûts d'analyse de tous les PCDD, PCDF et PCB qui contribuent à la gamme des WHO-TEQ s'étalent de USD 600 à USD 1'500 avec une estimation centrale d'environ USD 950.

Il est prévu que des méthodes d'analyse améliorées seront mises au points pendant la durée de vie du Plan Mondial de Suivi, et il faudrait donc que ce Plan soit structuré pour incorporer ces techniques améliorées. Il existe un besoin pour augmenter les précisions et pour décroître les coûts de ces examens. De nouvelles procédures avec des impacts environnementaux faibles pourraient devenir davantage disponibles, et acceptées. Il sera nécessaire de prendre en compte la comparabilité au fur et à mesure que de nouvelles méthodes sont mises au point. Ceci pourrait se faire à l'aide d'échantillons archivés, et par des comparaisons directes des nouvelles et des anciennes méthodes. Beaucoup de laboratoire ne sont pas actuellement autorisés à analyser des échantillons de sang humain et de lait. Des formations particulières seront nécessaires pour traiter ces échantillons, à cause des dangers dus à des maladies contagieuses.

Le contrôle qualité et l'assurance qualité sont des facteurs importants pour l'échantillonnage et l'analyse. La performance de toute méthode d'analyse doit être vérifiée à l'aide de tableaux de contrôle où les gammes opératoires optimales sont définies, et il faudrait inclure dans les actions de CA/CQ de routine, des analyses périodiques de matériaux de référence, de matériaux de référence propres au laboratoire, et des échantillons blancs ou divisés. Les exercices de calibrations croisées représentent une partie importante de l'assurance qualité des résultats ; ils sont considérés comme étant indispensa-

bles pour la mise en place d'un réseau régional de laboratoires. Une recommandation serait qu'au moins une fois par an une telle étude de calibration croisée soit effectuée pour chaque matrice ainsi que pour les polluants organiques qui représentent un intérêt particulier pour la Région.

De nombreuses approches analytiques sont disponibles pour la quantification des PCB et des OCP, ainsi que pour des PCDD/PCDF par chromatographie en phase gazeuse. Comme pour les étapes d'extraction/séparation, il suffit de donner quelques conseils généraux pour les PCB et OCP substituées en *ortho*. On donne au Tableau 5.2 quelques indications sur les analyses chromatographiques en phase gazeuse, pour les PCB et pour les OCP substituées en *ortho*. Pour les PCDD/PCDF et PCB avec TEF, on conseil de n'utiliser que la dilution isotopique HRMS ; des détails se trouvent dans les procédures opératoires standard (SOP) (par ex., Méthode EPA 8290A, Méthode EPA 1613).

On peut aussi bien entendu utiliser la HRMS pour la détermination de tous les PCB, et aussi pour la détermination spécifique des congénères des PCB non substitués en *ortho* et *mono-ortho* (par ex., Méthode EPA 1668), aussi bien que les OCP ; cette approche fournirait en fait des résultats avec un très bon niveau de confiance par rapport à la GC-ECD. On conseil cependant l'utilisation de la GC-ECD à cause de sa grande disponibilité, des coûts relativement faibles, et de la base importante de connaissances existantes au sujet de cette technologie pour l'analyse des PCB et OCP non-*ortho* et *mono-ortho* à des niveaux de ng/g faibles, ou plus, dans des matrices de l'environnement.

Tableau 5.2: Conseils généraux sur l'analyse GC et la présentation des données pour les POP

Détecteur GC	Analytes	Configuration	Avantages/inconvénients	Limites de détection ¹
GC capillaire – avec Détecteur à Capture d'Electron (ECD)	Tous les PCB substitués en <i>ortho</i> et tous les OCP sur la liste PCB exceptés le toxaphène	Colonne de 30 ou 60 m x 0,25 mm diam. int. avec gaz porteur H ² . Colonne double, colonnes non- polaire (DB-1) et de polarité intermédiaire (DB-5)	Facteurs de réponse similaires pour la plupart des OCP. Bonne sensibilité pour tous les POP. Suffisant pour les travaux de routine. Potentiel élevé pour une mauvaise interprétation de quelques POP à cause des pics en co-élution	Exemples: DDT/DDE ~ 1pg HCB ~0,5 pg

Spectrométrie de masse quadripolaire en mode Ionisation d'Electron (EI).	Tous les PCB et tous les OCP sur la liste PCB sauf le toxaphène	Colonnes à faible soutirage 30 m x 0,25 mm diam. int., gaz porteur He. Mode ions sélectionnés (SIM) pour les POP ciblés.	Instruments plus récents (après 1997) ont une sensibilité suffisante pour analyse de routine des POP à de faibles concentrations de quelques pg/μL. Moins de potentiel pour une mauvaise interprétation par rapport à l'ECD.	Exemples: DDT/DDE ~ 1-10 pg HCB ~ 1-10 pg Dieldrine ~ 25 pg Toxaphène ~ 500 pg (en mélange technique)
Spectrométrie de masse quadripolaire en mode Capture d'Electron Ionisation Négative (ECNIMS).	Toxaphène et autres OCP hautement chlorés, et PCB avec > 4 atomes de chlore	Colonnes à faible soutirage 30 m x 0,25 mm diam. int., gaz porteur He. Mode ions sélectionnés pour les POP ciblés.	Sensibilité comparable à l'ECD en mode SIM pour quelques POP, en mode ECNIMS. Bien moins de potentiel que l'ECD pour une mauvaise interprétation.	Exemples: DDT/DDE ~ 0,1 pg HCB ~ 0,1 pg Dieldrin ~ 1 pg Toxaphène ~ 10 pg (en mélange technique)
Spectrométrie de masse à piège ionique, mode MS/MS	Tous les PCB, tous les OCP sur la liste POP	Colonnes à faible soutirage 30 m x 0,25 mm diam. int., gaz porteur He. Même colonnes que MS quadripolaire	Sensibilité comparable à l'ECD en mode MS/MS pour certains POP. Bien moins de potentiel que l'ECD pour une mauvaise interprétation.	Exemples: DDT/DDE ~ 1 pg HCB ~ 1 pg Dieldrine ~ 5 pg Toxaphène ~ 100 pg (en mélange technique)
Spectrométrie de masse haute résolution à magnétique en mode Ionisation Electron (EI)	PCDD/PCDF, tous les PCB, tous les OCP sur la liste POP sauf le toxaphène	Colonnes à faible soutirage 30 m x 0,25 mm diam. int., gaz porteur avec gaz porteur He. Mode d'ion pour les POP ciblés à résolution 10'000	Sensibilité comparable à l'ECD en mode SIM. Identification hautement fiable à de faibles niveaux de quelques pg/μL.	Exemples: DDT/DDE ~ 0.05 pg HCB ~ 0.05 pg Dieldrine ~ 0.1-0.5g Toxaphène ~ 10 g (en mélange technique)

¹ La petite quantité introduite dans l'instrument que l'on peut détecter à un rapport signal/bruit (S/N) de ~10.

5.4 Traitement des données

Il y a un certain nombre de paramètres dont il faut rendre compte en même temps que les résultats analytiques. Ceux-ci incluent l'efficacité de l'extraction et le nettoyage des échantillons, ainsi que les blancs, mais les résultats ne doivent pas être compensés pour ces paramètres. Il faudra aussi, au minimum, estimer l'incertitude des résultats, sinon les déterminer si possible en utilisant des résultats provenant de comparaisons faites à l'intérieur du laboratoire ou entre des laboratoires.

La concentration la plus faible que l'on peut détectée (limite de détection, LOD) est définie comme celle correspondant à un signal qui est trois fois le bruit. La concentration la plus faible qui peut être déterminée de manière quantitative (limite de quantification LOQ) est trois fois plus élevée que le LOD. Des substances que l'on détecte à des niveaux entre LOD et LOQ peuvent être désignées comme étant présentes, ou peut-être comme étant présentes à une concentration estimée ; cependant dans ce dernier cas il faut clairement indiquer que la valeur est en-dessous du LOQ. Les résultats en dessous de la limite de détection sont souvent indiqués comme : <"LOD".

Il existe cependant plusieurs techniques statistiques pour traiter des données censurées quand la véritable limite de détection est connue, par exemple en utilisant une donnée statistique très fiable comme la médiane, qui n'est pas affectée par de petits nombres trouvés en dessous du LOD.

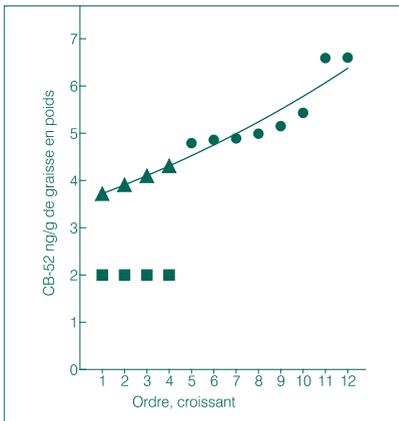


Figure 5.2: Exemple de la substitution de concentrations mesurées en dessous du LOD, par extrapolation des régressions de concentrations du même échantillon annuel supérieur au LOD en ordre de rang. Régression logarithmique

appliquée aux données supérieures au LOD. Cercles = concentrations supérieures au LOD, Triangles = valeurs substituées pour des concentrations trouvées en dessous du LOD, Carrés = LOD/2 – valeurs.

Une autre méthode utilise une estimation de chaque concentration inconnue basée sur la statistique d'ordre empirique attendue (Helsel and Hirsch, 1995). Cette méthode applique une régression logarithmique des concentrations détectées par le rang, puis utilise cette relation pour prédire la valeur des concentrations qui sont trouvées comme étant en dessous de la limite de détection (Figure 5.2).

On peut aussi présenter les résultats comme étant dans l'intervalle entre une valeur où la limite inférieure est basée sur des pics non-quantifiables mis à zéro, et une limite supérieure où les résultats en dessous du LOQ sont posés comme étant égaux au LOQ.

Dans l'analyse de mélanges complexes tels que les PCB, il existe toujours un risque d'une co-élution des pics dans les chromatogrammes au gaz, et des interférences connues devront donc être signalées.

5.5 L'organisation du contrôle de qualité

L'assurance qualité (QA) est primordiale dans toutes les étapes en partant de l'échantillonnage, à travers l'analyse et jusqu'à la présentation des données pour permettre une comparaison de données provenant de sources multiples, à la fois entre les régions et à l'intérieur des régions.

Des données ayant une qualité insuffisante représentent au mieux un gaspillage des ressources, et au pire présentent la possibilité de fausser les résultats de l'évaluation de l'efficacité.

Les exigences pour le niveau de comparabilité des données peuvent varier. Par exemple, des tendances géographiques ou dans l'espace nécessitent un degré suffisant de comparabilité à travers la zone géographique concernée. Cependant, des données venant d'une source particulière qui sont « non-comparables » dans un contexte géographique peuvent très bien encore être valables pour la détermination des tendances avec le temps à condition que leur « dérive » soit consistante dans le temps.

En ce qui concerne les parties de l'assurance qualité qui touchent à l'analyse d'échantillons au laboratoire, il est indispensable que tous les laboratoires qui sont impliqués dans la génération de données pour le PMS, utilisent un système d'AQ/CQ adapté aux besoins du laboratoire. Celui-ci devra comprendre par exemple, l'utilisation de tableaux de contrôle basés sur une analyse régulière des matériaux internes de référence, lorsque ceux-ci sont disponibles. La fourniture

de matériaux de référence aux laboratoires qui n'en ont pas accès pourrait représenter un aspect important du renforcement des capacités analytiques.

Un autre composant d'un système d'AQ pratiqué par la plupart des centres ayant de bonnes pratiques d'AQ, est la participation régulière dans des programmes de comparaisons aux niveaux national, régional ou mondial (exercices d'inter-calibration, tests croisés, projets de tests des performances des laboratoires, etc.). Certains programmes de suivi coordonnés exigent la participation dans de tels exercices. Des comparaisons croisées au niveau international représentent un moyen très utile de comparer les laboratoires qui y participent, mais ceci sera souvent le reflet de la performance « le jour même ». Les tests de mesure de performance des laboratoires sont typiquement conçus pour fournir une évaluation plus continue des compétences des laboratoires.

L'organisation de l'assurance qualité/contrôle qualité (AQ/CQ) mérite une attention particulière dans le cadre du PMS. On trouvera des recommandations au sujet de l'AQ/CQ dans diverses sections de ce document. Pour pouvoir assurer que les données produites par le PMS soient de qualité adéquate, il faudra prévoir des actions couvrant l'ensemble des activités telles que :

- Distribution d'étalons analytiques et de matériaux de référence adéquats;
- La participation de laboratoires dans des exercices croisés appropriés (c'est-à-dire, reconnus internationalement) et dans des projets de test des performances des laboratoires;
- Quand nécessaire, l'organisation de nouveaux exercices de calibration croisée ou de performance des laboratoires;
- Quand nécessaire, la production de matériaux (nouveaux/nécessaires) de référence.

5.6 Références

EC (2002): Directive de la Commission 2002/69/EC du 26 juillet 2002 définissant les méthodes d'échantillonnage et les méthodes d'analyse pour le contrôle officiel de dioxines et la détermination des PCB apparentés aux PCB dans les aliments. Official Journal of the European Communities, L 209/5 L 209/14 (du 6.8.2002)

OCDE, diverses années. Séries OCDE sur les Bonnes Pratiques de Laboratoire et le Suivi de Conformité (divers volumes). OCDE Principes de Bonnes Pratiques de Laboratoire (révisé 1997–1999), OCDE. Disponible à www.oecd.org/ehs/

Exemples: Méthodes Analytiques pour les Pesticides POP

AOAC Méthode Officielle 970.52 Organochlorine and Organophosphorous

Pesticide Residue Method. General Multiresidue Method. 2005 AOAC International

AOAC Méthode Officielle 955.22 Organochlorine and Organophosphorous Pesticide Residue Method. 2005 AOAC International

EPA Méthode 8081A: Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography (and ECD)

ISO 6468 (1996) Water quality – Determination of certain organochlorine insecticides, polychlorinated biphenyls and chlorobenzenes – Gas chromatographic method after liquid-liquid extraction

ISO 10382 (2002): Soil quality – Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls – Gas-chromatographic method with electron capture detection

EPA Méthode 8081A: Organochlorine Pesticides by Gas Chromatography (and ECD)

Exemples: Méthodes Analytiques pour les PCB

DIN 38414-20 (1996): German standard methods for the examination of water, waste water and sludge - Sludge and sediments (group S) - Part 20: Determination of 6 polychlorinated biphenyls (PCB) (P 20)

EN 12766-1 (2000): Petroleum products and used oils – Determination of PCBs and related products – Part 1: Separation and determination of selected PCB congénères by gas chromatography (GC) using an electron capture detector (ECD)

EN 12766-2 (2001): Petroleum products and used oils – Determination of PCBs and related products – Part 2: Calculation of polychlorinated biphenyl (PCB) content

EN 61619 (2004): Insulating liquids – Contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs) – Method of determination by capillary column gas chromatography

EPA Method 1668, Revision A: Chlorinated Biphenyl Congénères in Water, Soil, Sediment, and Tissue by HRGC/HRMS, United States Office of Water, EPA No. EPA 821-R-00-002, Environmental Protection Agency (4303), December 1999

EPA Method 8080: Organochlorine Pesticides and PCBs

EPA Method 8082: Polychlorinated biphenyls (PCBs) by gas chromatography (HYPERLINK "<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/8082.pdf>" www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/8082.pdf)

EPA Method 8275A: Semivolatile organic compounds (PAHs and PCBs) in soils/sludges and solid wastes using thermal extraction/gas chromatography/mass spectrometry (TE/GC/MS), EPA analytical chemistry guidance SW-846

ISO 6468 (1996) Water quality – Determination of certain organochlorine insecticides, polychlorinated biphenyls and chlorobenzenes – Gas chromatographic method after liquid-liquid extraction

ISO 10382 (2002): Soil quality – Determination of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls – Gas-chromatographic method with electron capture detection

JIS K 0093 (2002): Testing method for polychlorobiphenyl in industrial water and wastewater

Exemples: Méthodes Analytiques pour PCDD/PCDF et dl-PCB

EPA Method 1613: Tetra-through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS, October 1994, (www.epa.gov/waterscience/methods/1613.pdf)

EPA Method 8290A: Polychlorinated Dibenzodioxins (PCDDs) and Polychlorinated Dibenzofurans (PCDFs) by High-Resolution Gas Chromatography/High-Resolution Mass Spectrometry (HRGC/HRMS), revision 1 January 1998

EPA Method T09: Determination of polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) in ambient air using high-resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS)

EPA Method 8280A: The analysis of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans by high resolution gas chromatography/low resolution mass spectrometry (HRGC/LRMS) (EPA analytical chemistry guidance SW-846)

EPA Method 8290: Polychlorinated dibenzodioxins (PCDDs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs) by high-resolution gas chromatography/high resolution mass spectrometry (HRGC/HRMS) (EPA analytical chemistry guidance SW-846)

ISO 18073 (2004): Water quality – Determination of tetra- to octa-chlorinated dioxins and furans – Method using isotope dilution HRGC/HRMS

Helsel, D.R. and Hirsch, R.M., 1995. *Statistical Methods in Water Resources. Studies in Environmental Sciences* 49. Elsevier, Amsterdam.

Jensen, S., Häggberg, L., Jörundsdottir, H., Odham, G., 2003. A quantitative lipid extraction method for the residue analysis of fish involving nonhalogenated solvents. *J. Agric. Food Chem.* 51:5607-5611.

de Boer, J., van der Meer, J., Brinkman, U.A.Th., 1996. Determination of chlorobiphenyls in seal blubber, marine sediment and fish: Interlaboratory study. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 79: 83-96.

Nicholson, M., 1989. Analytical results: how accurate are they? How accurate should they be? *Marine Pollution Bulletin*, 20:33-40.

de Boer, J., Duinker, J.C., Calder, J.A., van der Meer, J., 1992. Inter-laboratory study on the analysis of chlorobiphenyl congeners. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 75:1054-1062.

de Boer, J., van der Meer, J., Reutergårdh, L., Calder, J.A., 1994. Inter-laboratory study on the determination of chlorobiphenyls in cleaned-up seal blubber and marine sediment extracts. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 77:1411-1422.

de Boer, J., Oehme, M., Smith, K., Wells, D.E., 2000. Results of the QUASIMEME toxaphene inter-laboratory studies. *Chemosphere*, 41:493-497.

JEFCA, 2001. Summary and conclusions from the Joint FAO/WHO expert Committee on Food Additives, Fifty-seventh meeting, Rome, 5-14 June, 2001.

IUPAC, 2002. Harmonized guidelines for single laboratory validation of methods of analysis. International Union of Pure and Applied Chemistry. *Pure Appl. Chem.*, 74:835-855.

Thompson, M., Wood, R., 1993a. The international harmonized protocol for the proficiency testing of chemical analytical laboratories, *Pure and Applied Chemistry*, 65:2123-2144.

Thompson, M., Wood, R., 1993b. The international harmonized protocol for the proficiency testing of chemical analytical laboratories, *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 76:926-940.

Wallace, J. C., Brzuzy, L.P., Simonich, S. L., Visscher, S. M., Hites, R.A., 1996. Case Study of Organochlorine Pesticides in the Indoor Air of a Home. *Environ Sci Technol* 30:2730-2734.

Wells, D.E., Aminot, A., de Boer, J., Cofino, W.P., Kirkwood, D., Pedersen, B., 1997. *Marine Pollution Bulletin* 35:3-17.

Weigert, P., Gilbert, J., Patey, A.L., Key, P.E., Wood, R., Barylko-Pikielna, N., 1997. Analytical quality assurance for the WHO GEMS/Food EURO programme-results of 1993/94 laboratory proficiency testing. *Food Additives and Contaminants*, 14:399-410.

Wilson, A.L., 1979. Approach for achieving comparable analytical results from a number of laboratories. *The Analyst*, 104:273-289.

Références Web

UNEP/GEF POPs laboratory capacity building project HYPERLINK
"http://www.chem.unep.ch/pops/laboratory/default.htm"
<http://www.chem.unep.ch/pops/laboratory/default.htm>

STAP/GEF workshop report
<http://www.unep.org/stapgef/documents/popsJapan2003.htm>

WHO GEMS/Food <http://www.who.int/foodsafety/chem/gems/en/>

UNEP Regional Seas Program
<http://www.unep.org/water/regseas/regseas.htm>

National monitoring activities http://www.chem.unep.ch/gmn/02_natpro.htm.

Global assessment of PTSs <http://www.chem.unep.ch/pts/default.htm>

US EPA <http://www.nemi.gov>

Japan Environment Agency <http://www.env.go.jp/en/topic/pops/index.html>

ICES <http://www.ices.dk/env>

OSPAR <http://www.ospar.org>

HELCOM <http://www.helcom.fi/Monas/CombineManual2/CombineHome.htm>

International organization for Standardization <http://www.iso.org>

Association of Official Analytical Chemists International <http://www.aoac.org>

Gosstandard http://www.kanexkrohne.com/english/Downloadarea/gosstandard_russia.shtml

EPA method 3545A
<http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/3545a.pdf>

EPA methodology for PCDD/F <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/8290a.pdf>
<http://www.epa.gov/Region3/1668a.pdf>

EPA method 8290A <http://www.epa.gov/SW-846/pdfs/8290a.pdf>

EPA method 1668 <http://www.epa.gov/Region3/1668a.pdf>

EU legislation on QA
http://europa.eu.int/eur-lex/pri/en/oj/dat/2002/l_221/l_22120020817en00080036.pdf
http://europa.eu.int/eur-lex/pri/en/oj/dat/2002/l_209/l_20920020806en00150021.pdf

Quality charts <http://www.eurachem.ul.pt/guides/EEE-RM-062rev3.pdf>

JEFCA, 2001 <http://www.who.int/pcs/jecfa/Summary57-corr.pdf>



6. TRAITEMENT DE DONNEES

6. Traitement de données

6.1 Objectifs et priorités

Les résultats du Plan Mondiale de Surveillance seront utilisés afin de déterminer les évolutions des POP à travers le monde, obtenues par les mesures de suivi, avec l'objectif d'aider à évaluer l'efficacité de la Convention de Stockholm. Un des objectifs primordiaux est donc d'obtenir des données (que l'on peut comparer) qui peuvent indiquer des variations avec le temps des émissions et/ou des expositions à des contaminants potentiellement dangereux, dans les diverses régions.

Pour atteindre cet objectif, il est indispensable d'être en mesure de partager et de disséminer les données et les informations nécessaires, entre les parties prenantes. Les données fournies doivent:

- être pertinentes eu égard aux objectifs de l'évaluation de l'efficacité de la Convention de Stockholm;
- avoir une qualité et un degré de détail suffisants;
- être consistantes et comparables dans le temps;
- être transparentes, et autant que possible être disponibles au public, ceci sans restrictions.

6.2 Politique des données

6.2.1 Terminologie

Afin d'éviter toute confusion, il est important que les termes et concepts de base utilisés dans ce document soient définis pour qu'ils puissent être interprétés de la même manière par toutes les parties concernées.

- **Les données PMS de base:** sont le résultat de mesures effectuées sur des échantillons recueillis sous l'égide du PMS, ou d'autres programmes qui sont compatibles avec les buts du PMS. Celles-ci comprennent des mesures de POP dans des échantillons spécifiques, et aussi des mesures d'autres co-variables liés à ces échantillons (par ex. des co-variables biologiques), qui sont nécessaires pour l'interprétation des données sur les POP d'une manière significative, y compris la localisation et le moment auquel l'échantillonnage a été fait.
- **Les métadonnées PMS:** sont toutes autres données ou informations qui décrivent les données de base PMS d'une manière ou d'une autre. Ceci peut comprendre des informations sur les méthodologies utilisées (par ex. pour l'échantillonnage et l'analyse) et sur les laboratoires responsables pour une classe particulière d'analyses, ou la préparation et mise en œuvre de programmes qui contribuent au PMS, etc.

- **Les données supplémentaires:** sont toutes autres données ou informations qui pourraient être acceptées pour être utilisées dans le processus d'évaluation de la Convention de Stockholm. Celles-ci pourraient comprendre de l'information pertinente et/ou des données provenant de sources publiées (par ex. la littérature scientifique pratiquant l'examen collégial, des évaluations existantes, etc.), des résultats d'activités de modelage qui pourraient assister dans l'interprétation et l'évaluation des données, ou des résultats de recherche qui pourraient être pertinents à l'interprétation des données de base PMS d'une manière valable et significative (par ex. des études de procédé, des études sur les réseaux alimentaires, etc.). De telles données représenteront une contribution importante au processus d'évaluation de la Convention de Stockholm, en particulier pendant la période de démarrage quand l'infrastructure nécessaire pour la gestion des données se trouve peut-être encore dans une phase de développement dans certaines régions.

On peut encore faire une subdivision de données de base PMS (et des données supplémentaires lorsque celles-ci concernent la surveillance de données provenant, par exemple, d'une source publiée) entre :

- **Les données non-collectives:** des valeurs mesurées sur des échantillons individuels (par exemple, la concentration de PCB153 dans le tissu du foie d'un poisson particulier et spécifique) avec une prise d'échantillon faite à un endroit x et à un moment y.

- **Les données collectives:** données résumées de manière statistique, c'est-à-dire valeurs moyennes qui représentent des mesures faites sur un nombre d'échantillons individuels.

6. 2.2 Politique des données

Les activités concernant les données PMS devront contribuer à une bonne transparence du processus, en ce qui concerne à la fois les données elles-mêmes, et la manière de les traiter et de les analyser. La politique pour les données PMS devrait aussi viser à assurer (pour les besoins des évaluations de la Convention de Stockholm) l'accès à l'information la plus significative et la plus récente possible. Certains pays pourraient demander que les données PMS pour leur pays soient approuvées.

En considérant l'accès possible du grand public aux données, une distinction est normalement faite entre les données non-collectives, les données collectives et les métadonnées de haut niveau. La sensibilité au sujet de la mise à disposition au grand public décroît généralement dans l'ordre : données non-collectives > données collectives > métadonnées d'un haut niveau, avec les

données non-collectives n'étant normalement l'objet d'aucune restriction de diffusion.

Certaines données relevées dans le cadre du PMS seront déjà dans le domaine public, ayant été rendues disponibles peu après leur rassemblement. D'autres données cependant pourraient être considérées comme « diffusion restreinte », faisant l'objet d'un moratoire permettant aux scientifiques responsables des données de publier leurs résultats avant de les rendre accessibles au grand public.

Il ne faudrait pas que l'utilisation de données pour les besoins des évaluations de la Convention de Stockholm compromette les droits des propriétaires des données. Ces propriétaires devront donc être informés clairement de la manière dont leurs données seront utilisées, et quelles parties de ces données seront rendues publiques, et à quel moment, afin d'assurer qu'ils soient bien d'accord avec les principes retenus. En plus, une partie importante de la politique des données doit concerner la reconnaissance appropriée et complète des sources des données.

Afin de rendre ceci plus facile, toutes les données provenant du PMS tiendront compte de ce qui suit:

- Les propriétaires des données devront être identifiés (à noter: ceux-ci ne sont pas forcément les mêmes que les fournisseurs des données);
- Il faut décrire clairement toute condition liée à des restrictions limitant la mise à disposition des données au grand public (par les propriétaires des données);
- Il faut que les propriétaires des données fournissent une citation de la source, avec une mention de cette source.

6.3 Données à présenter

Il faut respecter un minimum de conditions de présentation des données afin d'assurer une bonne cohérence entre les ensembles de mesures faites, aussi bien dans le temps qu'à travers différentes régions.

Idéalement, on présentera des données non-collectives (les valeurs des mesures faites sur des échantillons individuels). Lorsque les données sont présentées sous forme de données mises ensemble collectivement (des moyennes) :

- On indiquera clairement le type de moyenne statistique en question (par ex. moyenne, moyenne géométrique, médiane) ; et,
- Les données devront comprendre une estimation de la variabilité (écart type, erreur-type, intervalle de confiance, etc.).

On a identifié l'air (suivi sur des sites qui ne sont pas affectés par une contamination locale) et les tissus humains (lait maternel ou sang) comme étant les matrices prioritaires à surveiller dans le cadre du PMS. Cependant, les procédures de traitement des données devraient aussi tenir compte de résultats provenant de la surveillance d'autres types d'échantillons environnementaux identifiés dans le cadre du PMS (bivalves, tissus et organes provenant d'autres biotes, etc.). Lorsqu'il n'existe pas de données sur des matrices PMS de base ou autres, on fera preuve d'une certaine flexibilité pour permettre l'utilisation d'autres données appropriées, par exemple les niveaux de POP dans les aliments, etc.

6.3.1 Données sur les contaminants

Les contaminants qui posent le plus de soucis sont ceux qui sont l'objet du PMS de la Convention de Stockholm (voir Chapitre 2). Autant que possible, on présentera des données pour des composés ou des congénères et isomères particuliers, identifiés.

Les données sur les concentrations de contaminants devront être accompagnées d'une indication claire à la fois des unités et des conditions de mesure (poids humide, poids en lipides, etc.). Les unités et les conditions des mesures conseillées pour les matrices de base du PMS sont les suivantes :

	Air	Lait maternel et sang	Tissus et organes provenant d'autres biotes
Tous les POP sauf PCDD/PCDF	pg/m ³	ng/g lipide	ng/g lipide
PCDD/PCDF	fg/m ³	pg/g lipide	pg/g lipide

pg/g = pico-grammes/gramme = 10^{-12} = nano-g/kg

fg/g = femto-grammes/gramme = 10^{-15} = pico-g/kg

6.3.2 Les co-facteurs et informations sur la méthodologie

En plus de la présentation des données sur les concentrations de contaminants dans divers milieux, les objectifs du PMS nécessitent que l'on rende compte aussi de suffisamment de données supplémentaires et d'information pour permettre une interprétation valable, par exemple, des fichiers de données basés sur le temps. Ceci suppose que l'on rende compte, pour un ensemble de données particulier, des aspects suivants:

- La localisation du, ou des, endroit(s) d'échantillonnage en question (y compris une description des sites) ;
- La date à laquelle cet échantillonnage a été fait (ou bien la période de temps pendant laquelle l'ensemble des données a été recueilli) ;

- Des informations sur d'autres facteurs qui pourraient être utiles pour l'interprétation des tendances avec le temps (par ex. l'âge et la taille des animaux échantillonnés, les volumes d'air pris, des informations sur les habitudes de la population concernée pour les cigarettes et l'alimentation, les méthodes utilisées, etc.).
- Des données sur les paramètres permettant la conversion entre les systèmes de présentation (par ex. % de lipides et les méthodes utilisées pour la détermination de lipides);
- Des informations sur les méthodologies retenues pour l'échantillonnage et l'analyse, les procédures adoptées pour l'AQ/CQ;
- Des informations sur les résultats obtenus pour des laboratoires lors de tests de contrôle de la qualité de leur performance pendant des exercices (internationaux) d'étalonnage croisé, et sur les programmes d'évaluation de la performance des laboratoires.

D'autres détails concernant les exigences pour les présentations des résultats devront être définis lorsque les plans de surveillance régionaux particuliers auront été mieux définis.

6.3.3 Limites de détection et de quantification

Les définitions des limites de détection (LOD) et de la limite de quantification (LOQ) sont définies au Chapitre 5.4 de ce document.

Les cas d'absence de détection devront normalement être présentés comme "inférieur aux LOD"; ces valeurs doivent être données ; par exemple, dans le cas où la limite de détection est de 0,5 ng/g de lipide, l'absence de détection devrait être présentée comme « <0,5 ng/g lipide ».

6.3.4 Paramètres dérivés

Les valeurs qui sont dérivées, telles des valeurs ajustées, ou bien des paramètres tels que des TEQ, ou encore des additions de congénères, devraient normalement être calculées par ceux qui sont responsables de l'évaluation des données, sur la base des résultats rapportés pour des congénères individuels, etc.

S'il existe un consensus pour accepter les valeurs dérivées, il faudrait fournir une définition détaillée de la méthodologie à appliquer, comprenant une description de la manière d'incorporer des valeurs qui sont en dessous de la limite de détection, le TEF à être appliquer, etc.

Pour les calculs de TEQ dans le cas de l'analyse des PCDD/PCDF, il est forte-

ment conseillé que l'on utilise les limites supérieures et inférieures, en conformité avec les recommandations du Comité Mixte FAO/OMS d'Experts pour les Additifs Alimentaires (JEFCA).

6.4 Qualité des données

Avant que les données puissent être acceptées pour une utilisation dans le cadre de la Convention de Stockholm, il est conseillé que ces données soient reconnues comme ayant une « qualité appropriée⁴ » par une évaluation indépendante.

Les exigences touchant à la qualité des données doivent être les mêmes pour toutes les régions; lorsque cela est nécessaire, l'objectif sera de développer les capacités, et non pas de réduire les exigences par un nivellement vers le bas. L'évaluation de la qualité des données implique divers composants, aux différentes étapes:

- On vérifiera à la source que les données soient d'une qualité appropriée avant qu'on en fasse état dans un rapport. Ceci comprend l'application de méthodologies appropriées ainsi que de procédures AQ/CQ pendant l'échantillonnage et à l'intérieur du laboratoire. Les données devront être examinées de près par le laboratoire qui les génère, et ensuite par un Coordinateur de Programme à qui les données sont destinées ; celui-ci vérifiera que les données ont été correctement transcrites et assemblées, et qu'elles soient complètes par rapport aux exigences de la présentation. Le fournisseur des données veillera à ce que ceci soit fait avant que les données fassent l'objet d'un rapport.
- Au moment de présenter le rapport, et lorsque cette possibilité existe, les données seront évaluées pour leur qualité, par exemple aux centres de données, où des procédures devraient être disponibles pour vérifier que les soumissions soient complètes; il devrait aussi être possible à ces endroits de faire des vérifications de base, comprenant des comparaisons entre des différents composants (par ex. les concentrations relatives des différents paramètres/congénères), et des comparaisons croisées de données de diverses provenances. Les centres de données devront fournir des retours d'information, concernant la qualité de l'information, aux sources qui ont fourni ces données.
- Finalement, les données, ainsi que les intervalles de confiance, et toute autre information justificative concernant l'AQ, l'échantillonnage, et les méthodes

⁴ On pourrait aussi mettre place des groupes chargés d'examiner la qualité des données et de faire des évaluations, à l'intérieur des groupes régionaux d'organisation (voir Chapitre 7 pour plus de détails)

analytiques, etc. devront être évaluées par un comité régional pour en vérifier leur qualité ; ce comité sera responsable pour l'acceptation des données pour être utilisées dans le cadre des évaluations d'efficacité de la Convention de Stockholm

- Il faudrait peut-être mettre au point un système de repérage (flagging) pour les données qui, par exemple, n'ont pas les informations AQ/CQ nécessaires, ne répondent pas à tous les critères de qualité, ou se trouvent entre le LOD et LOQ, mais qui néanmoins peuvent encore être utiles pour certains aspects du processus d'évaluation de la Convention de Stockholm

En plus des considérations des AQ/CQ concernant l'exactitude des données elles mêmes, il faut mettre en œuvre les procédures AQ/CQ afin d'assurer que la qualité soit maintenue pendant le processus d'échange de données. La compilation et la présentation des données comprennent un certain nombre d'étapes ayant un potentiel (considérable) pour une introduction d'erreurs : à la consignation des données, pendant l'application d'algorithmes utilisés pour le traitement des données de transformation, lors de la transmission de données, etc. Ceci est particulièrement vrai quand les données sont transmises au delà de "l'horizon" de ceux qui les connaissent le mieux, et donc qui sont les mieux placés pour détecter des anomalies apparentes, c'est à dire ceux responsables pour la saisie et la compilation de données. Il est donc conseiller :

- Qu'une chaîne appropriée de responsabilité pour la protection des données soit établie, depuis celui qui a la charge de la saisie de l'information jusqu'au panel qui évaluera la qualité des ces données. Cette chaîne devrait être aussi courte que possible.
- Qu'à chaque point de transfert de la chaîne, ceux responsables pour envoyer et recevoir les données apposent leur signature pour confirmer que les données ont été transférées correctement et avec précision. En pratique, ceci suppose (a) que les destinataires confirment que les données qu'ils ont reçues sont en conformité avec les exigences et spécifications pour les livraisons, (b) que ceux qui reçoivent les données préparent des produits qui résument les données (cartes, résumés de statistiques, etc.) qui permettront la détection des erreurs éventuelles dans les données ou des anomalies, introduites pendant le transfert (en cas d'erreurs ces données seront renvoyées à l'expéditeur), et (c) que le livreur de données examine ces produits et confirme que les données semblent avoir été transmises correctement. En fin de compte, toutes les évaluations et produits PMS devront être retournés aux sources des données pour être commentées et/ou confirmées.

6.5 Flux des données et installations de stockage

6.5.1 Champ d'application

L'objectif du schéma opérationnel pour les données du Plan Mondial de Suivi est la compilation de données PMS non-collectives primaires. Les données non-collectives rendent possible le traitement de ces données d'une manière transparente et cohérente en conformité avec des méthodologies d'évaluation agréées. Si ces méthodologies sont modifiées ou améliorées ultérieurement, la disponibilité des données de base PMS non-collectives permet de recalculer ou de faire à nouveau des traitements de données déjà effectués dans le passé. Les données collectives présentent beaucoup moins de possibilités pour effectuer une seconde analyse ou pour faire une synthèse de données de provenances différentes. La plupart des données provenant de sources supplémentaires d'information seront collectives (à moins qu'elles ne soient accessibles en tant que données non-collectives provenant de centre de données et d'archives).

La section sur les métadonnées du PMS, qui donne des détails sur les méthodologies retenues pour la collecte et la génération de données de base du PMS, ainsi que sur les résultats des essais d'étalonnage et d'inter-calibration pour les laboratoires, devra tenir compte des données de base PMS et être communiquée aux centre des données; en plus, cette section devra être rendue disponible pour les groupes d'évaluation sous une forme appropriée. Puisque les résultats des tests d'inter-calibration et performance sont souvent présentés par les organisateurs avec un système de codage des laboratoires (non-divulgué), il faudra que les laboratoires eux-mêmes rendent compte de ces résultats, en même temps que des données concernant les mesures.

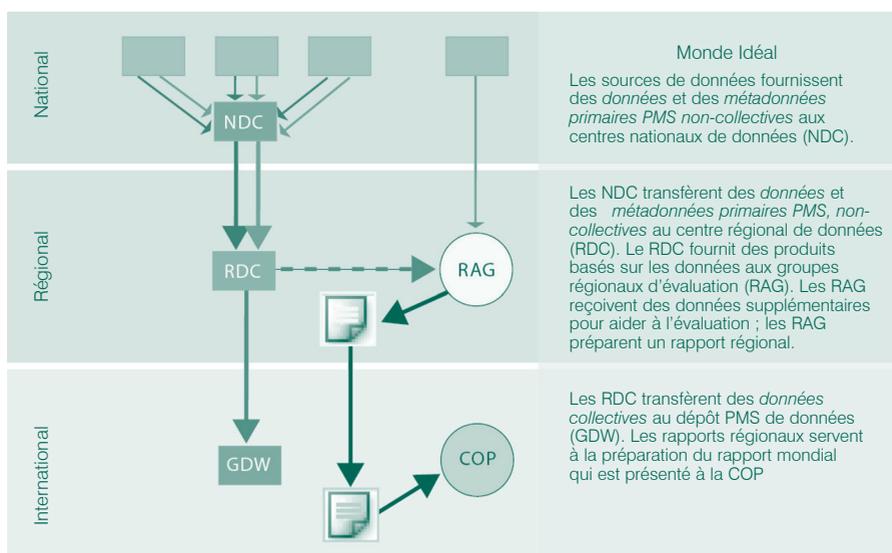
Les indications sur les flux de données pour le PMS qui sont présentées ici sont axées sur la compilation et de la présentation des données au niveau international. On suppose que ce sont les pays participants qui sont responsables pour l'organisation de la compilation et aussi de la présentation des données au niveau national. Cependant les pays participants, et les Parties adhérents à la Convention qui ont besoin d'aide pour renforcer leurs capacités dans ce contexte, peuvent s'adresser au PMS pour une telle assistance ; celle-ci peut comprendre un échange d'expériences entre les Parties et les pays.

6.5.2 Stockage des données du PMS (compilation et archivage)

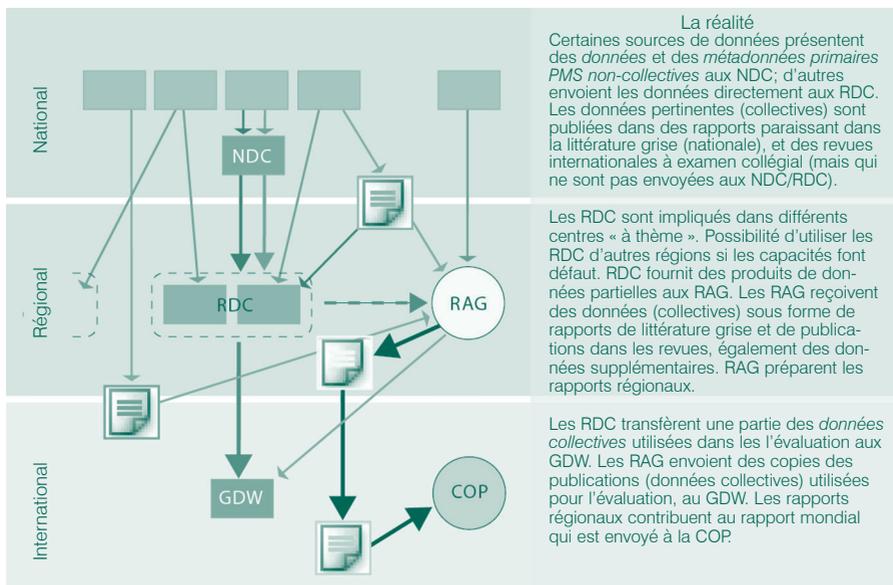
Le modèle suggéré actuellement pour la présentation des résultats suppose que l'on rassemble et stock les données de base du PMS à l'intérieur d'un « dépôt régional de données », dans chacune des 6 régions géographiques.

En plus des centres de données régionales, un seul “dépôt de données” PMS sera établi dans le but de compiler et mettre en archive des données collectives, ainsi que des produits et des résultats de données, y compris des données supplémentaires qui sont utilisées pour les évaluations de la Convention de Stockholm. Un des buts principaux du dépôt de données sera de permettre une bonne transparence pour le processus de collecte, rendant ainsi plus facile l'accès aux données et aux résultats qui sont la base de toute conclusion concernant la suffisance et l'efficacité des évaluations. Le dépôt de données PMS pourra aussi fonctionner comme le centre de données responsable de l'entretien de la base de données des métadonnées, y compris les métadonnées sur la mise en oeuvre du PMS dans les diverses régions ; le centre pourra aussi entretenir l'information et la documentation qui pourraient être requises par les groupes d'évaluation responsables, par exemple, des évaluations de la qualité des données, telle que l'information sur la performance des laboratoires.

La solution idéale pour une région donnée est indiquée dans le diagramme de déroulement suivant (1).



Pratiquement cependant, il est peu probable que cette solution soit réalisée. Le diagramme de déroulement ci-dessous (2) montre la situation la plus probable, au moins pour quelques régions pendant un certain temps encore.



Afin de s'assurer que les données soient traitées dans les centres avec l'expertise appropriée pour comprendre ces données, il est conseillé, même dans les régions avec des centres de données bien développés, que le dépôt régional de données consiste en fait en plusieurs centres spécialisés plutôt que d'une seule unité ; le GDW peut consister en un nombre limité de centres à thème spécialisés, le minimum pour couvrir les types de données concernées, la préférence allant à ceux qui peuvent servir de centres régionaux à thème pour des fichiers de données multidisciplinaires (sang, lait, etc.).

S'il n'est pas possible d'identifier des centres de données appropriés dans une ou plusieurs régions, il faudrait chercher une solution provisoire pour faciliter le traitement des données en attendant qu'une capacité adéquate soit mis en place dans la région ; une option possible serait d'utiliser des bureaux existant dans une région voisine.

La mise en place de capacités pour les activités de gestion des données PMS sera indispensable dans plusieurs régions. Une manière de réaliser ceci de manière efficace serait de mettre en place des solutions modèles dans quelques régions, et ensuite de considérer des possibilités de faire un transfert de technologie (par ex., ces centres modèles pourraient mettre leur base de données existantes à la disposition à d'autres centres---en accompagnant ce transfert d'accords de licences appropriés afin d'éviter de contrevenir aux

droits de la propriété intellectuelle) et de formation de personnel pour créer en place des centres de données dans d'autres régions. Un effort sera nécessaire aussi pour apporter un soutien aux capacités dans le domaine de la gestion de données au niveau des sources des données, à la fois pour former les responsables dans les centres au sujet des besoins et exigences du PMS, et aussi pour assurer l'envoi de données ; cette dernière activité pose un problème, non seulement pour les pays en développement mais aussi au niveau des flux de données dans les régions qui ont déjà des programmes en place, y compris l'échange de données. Il est impératif que le reportage de données fasse partie intégrale de la mise en place du PMS (le suivi) à tous les niveaux---des projets pilotes simples aux activités nationales dans la plupart des pays avancés----- il ne faut pas que la gestion de données devienne une simple activité secondaire. Il faut se rendre compte que les tâches de gestion des données peuvent être responsables pour jusqu'à 5-10% des finances d'un programme de suivi ; sans cette investissement cependant, les autres 90% ne serviraient presque à rien.

6. 5.3 Sélection des centres de données PMS

La sélection des centres de données PMS devra tenir compte des points suivants :

- Les données devraient être compilées dans des centres qui ont été fondés sur des bases garantissant leur existence continue et aussi leur stabilité pendant une longue période (au moins des dizaines d'années) ; les centres ne disposant pas de perspectives de financement devront être écartés.
- On fera la compilation des données dans des centres où le personnel interne possède l'expertise appropriée, en termes de la gestion de données et aussi de la compréhension du type de données à traiter.
- Les données devront être traitées dans des centres disposant des ressources techniques nécessaires pour le traitement qu'il y a à faire, y compris la communication et le transfert des et du site), préparation de produits à base des données, etc.

On considère le PMS comme une activité à long terme. Dans certains cas il faudra plusieurs années avant que l'on puisse faire une interprétation fiable des tendances. Il faut absolument éviter des défaillances dans le processus de gestion des données découlant de changements fréquents de localisation ou des méthodes opératoires sur les sites de stockage des données.

Il existe aujourd'hui un certain nombre de centres de données ou de programmes qui pourraient être considérés soit comme candidats pour le stockage de données PMS dans une région, soit comme centres qui pourraient devenir

partenaires, soit comme centres qui pourraient faciliter le renforcement de capacités au niveau des installations de stockage dans d'autres régions. Quelques-uns de ces centres sont présentés dans le tableau 6.1.

6.5.4 Systèmes normalisés d'échange de données et de reportage

C'est une tâche majeure de pouvoir présenter les données d'une manière qui soit techniquement faisable et aussi raisonnablement commode pour les parties concernées, et qui minimise les chances d'erreur tout en assurant que les exigences de reportage soient complètement respectées.

L'échange de données PMS fera certainement appel à une grande variété de formats. Les systèmes de reportage des données devront donc être aussi souples que possible, tout en cherchant à promouvoir un niveau de normalisation aussi élevé que possible. Il faudra sans doute imposer un certain nombre de restrictions pour assurer que les données présentées respectent un minimum d'exigences en ce qui concerne le contenu et le niveau des détails.

Il est aussi important que la compilation des données respecte des normes convenues, si elles doivent être utilisées en rapport avec des activités de modelage, par exemple pour la compréhension des mouvements environnementaux à l'intérieur de, et entre régions. Si le dépôt de données PMS est bien conçu, il représentera une source potentielle de données qui pourront être utilisées pour valider le modèle, etc. On ne traitera pas plus en détail cependant ce sujet dans ce document d'orientation.

Il faudra peut-être établir un format standardisé qui pourra être utilisé lors des échanges entre les sites de stockage régionaux et le dépôt de données PMS afin que le dépôt puisse remplir sa mission correctement.

Il ne faut pas sous-estimer les problèmes et les coûts liés au développement de nouveaux systèmes d'échange ainsi qu'aux formats pour la présentation de données, et aussi les coûts liés à l'adaptation des bases de données pour être compatibles avec de nouveaux systèmes. La mise à jour de banques de données existantes est déjà un processus onéreux qui pourrait bien avoir besoin de ressources supplémentaires si les centres sont appelés à traiter des volumes plus importants de données. Il faudra donc faire de grands efforts pour exploiter à fond les centres déjà existants, pour éviter de « réinventer la roue ». Il sera peut-être plus économique dans beaucoup de régions de collaborer, pour les tâches de traitement de données, avec des programmes existants et « d'acheter » des services de traitement de données auprès de programmes déjà en place, plutôt que de développer un nouveau système en partant de zéro ; on évitera ainsi une duplication des efforts avec des consé-

quences peut-être négatives pour toutes les parties concernées. En même temps, il faut reconnaître la diversité des capacités régionales disparités dans les capacités dans ce domaine. Dans certaines régions il faudra peut-être développer de nouvelles capacités. Ici encore, une coopération (par ex. des partenariats) avec des systèmes déjà établis, fonctionnant bien, dans d'autres régions pourrait bien présenter des avantages, à la fois financiers et en terme du temps nécessaire pour mettre en place ces capacités.

6.5.5 Quelques facteurs de complication

Il y a un certain nombre de questions qu'il faut considérer, à la fois par rapport à la gestion des données, et dans le contexte plus large contexte du PMS ; pas la moindre concerne la langue. Le fait d'imposer une langue commune est à discuter (par ex. l'anglais, ou la langue la plus utilisée dans une région). Cependant, à un point ou un autre sur le chemin menant de la source des données jusqu'au dépôt des données, il faudra faire face aux problèmes de langues, et les résoudre. La présentation et envoi de données n'est pas un processus à sens unique. Ceux qui sont responsable pour la compilation et l'archivage de données, et aussi pour leur évaluation auront des questions à poser aux sources de l'information, des demandes pour les éléments manquants, des demandes pour des clarifications, etc. Ceci s'applique aussi aux aspects techniques des données ; par exemple, le terme « PCB » pourrait être les polychlorobiphényles pour les uns, et le pentachlorobenzène pour les autres ; il faut attribuer une priorité élevée à un accord, et son application, d'un système de codage normalisé pour la présentation des données.

Des données pertinentes sont peut-être disponibles dans plusieurs sources, officielles (gouvernementales) et autres (par ex. universités, et littérature avec examen collégial). On suppose que les évaluations faites pour la Convention de Stockholm feront appel à des données provenant de plusieurs sources, et toutes ne seront pas sous formes de fichiers de données. La banque de données PMS, au moins, devra être capable d'accepter des données dans différents formats, y compris des sous forme de documents électroniques ou de copies papier.

En plus des restrictions sur les données que pourraient imposer les propriétaires de ces données, pour des questions de la protection de propriété intellectuelle, certains types d'information sont sensibles et protégées par une législation nationale sur la confidentialité ; un exemple est l'information sur les personnes. Des restrictions sur les données concerneront typiquement l'interdiction d'associer des données au nom d'une personne ; les données qui sont

diffusées dans le cadre d'échanges internationaux ont tendance à avoir un facteur plus élevé d'agrégation (mise ensemble de données individuelles), ce qui pourrait aller à l'encontre d'un désir de disposer d'informations plus détaillées. Inversement, quelques pays ont une législation qui exige que les données soient rendues publiques. Il faudrait tenir compte des deux situations en développant une stratégie pour les données PMS.

6.6 Analyse des données

Afin de favoriser la comparabilité entre les régions, il est nécessaire de trouver un accord sur des outils d'évaluation harmonisés (tels que des méthodes statistiques pour l'évaluation de tendances temporelles) et il faudrait établir un consensus sur les produits. A nouveau, il faudra que ceci soit fixé en association avec une nouvelle élaboration du plan de suivi et de la méthodologie d'évaluation correspondant. Certains programmes internationaux (par ex. OSPAR, AMAP, EMEP) utilisent déjà des méthodes normalisées que l'on pourrait considérer pour une adoption par le PMS.

Une identification fiable des tendances nécessitera une évaluation statistique de la structure de chaque programme de suivi national contribuant au PMS, afin d'assurer qu'il est suffisamment puissant pour détecter les tendances qui pourraient présenter un intérêt. Pour cela il faudra définir la précision requise de l'analyse.

Il ne faut pas oublier que la puissance statistique (c'est-à-dire la qualité des résultats) aura tendance à baisser lorsque des données provenant de plusieurs laboratoires sont combinées. Étant donné la variabilité attendue, d'après des études faites entre laboratoires, il est conseillé de présenter des tendances propres pour chaque site pour les concentrations des POP, basées sur les résultats de laboratoires individuels.

6.7 Coûts et implications financières

Les coûts de développement de systèmes nécessaires à l'intérieur de différents pays leur permettant de collecter et de communiquer les données au PMS, sont quasiment impossibles à estimer. Ils dépendront à la fois des quantités de données à traiter, et des capacités existantes dans le pays concerné. Des facteurs additionnels sont les structures gouvernementales et la manière dont les institutions impliquées sont organisées et financées. Ces facteurs seront très différents d'un pays à un autre. Lorsque les capacités sont insuffisantes, il faudra mettre en place des mécanismes pour renforcer ces capacités afin de créer les infrastructures requises.

Concernant le fonctionnement des centres de données régionaux PMS, on trouvera également des différences entre les régions en fonction de la situation actuelle, et surtout de la disponibilité de centre de données existants qui pourrait servir comme un centre régional (ou alors un composant à thème à l'intérieur d'un réseau de centres régionaux). A ce niveau cependant, il devra être possible d'estimer les coûts opérationnels du, ou des centres régionaux en se basant sur des activités similaires dans d'autres programmes. Les coûts sont composés essentiellement de deux composants :

- **Les coûts de mise en place:** les investissements initiaux nécessaires pour équiper un centre de données de la technologie requise, et pour mettre en place (développer ou adapter) des banques de données et les procédures de traitement de données pour que les exigences du PMS soient respectées.
- **Les coûts opératoires:** les coûts de traitement des données PMS sur une base routinière, pour recevoir les données, pour appliquer les procédures AQ/AC, pour archiver les données dans des banques de données, et pour obtenir des produits basées sur les données (en soutien des activités d'évaluation). Ceux-ci sont des coûts récurrents, et concernent surtout l'utilisation du personnel pour traiter les fichiers PMS. Ces coûts dépendent partiellement du volume (et complexité) des données en jeu.

Les coûts d'établissement peuvent être réduits de manière significative (ou même éliminés totalement) par l'utilisation de centres existants. Aussi, les coûts opérationnels peuvent réduits notablement en faisant appel aux centres de données existants qui sont également utilisés par d'autres programmes (internationaux), évitant ainsi la duplication dans la présentation de données qui pourraient servir plusieurs objectifs/programmes ; ceci diminue aussi le poids sur les pays concernés. De la même manière, l'harmonisation des procédures de gestion de données, l'analyse des données, et les produits de données peuvent contribuer ensemble à des solutions de traitement de données plus économiques.

Il sera peut-être possible dans certaines régions de mettre en place un système de partage des coûts pour le fonctionnement des centres de données régionaux, en concluant des accords entre les pays d'une région; dans d'autres cas, et aussi probablement pour le « dépôt de données » PMS, cette activité pourrait être reconnue comme une activité de base, justifiant un financement central.

Plusieurs programme internationaux (AMAP, OSPAR, etc.) et leurs centres de données respectifs (voir Tableau 6.1) devront pouvoir fournir des informations pertinentes sur le financement des activités liées aux données qui pourront

être utilisées comme base pour estimer les coûts d'établissement et d'opération des centres de données (régionaux).

Les coûts présentés ci-dessus n'incluent pas les coûts additionnels pour les activités d'évaluation des données, par exemple, pour convoquer des groupes d'experts responsables des évaluations des données PMS.

6.8 Acceptation des données, et information à inclure pour l'évaluation.

L'évaluation de l'efficacité prendra en compte les données et les informations provenant d'une large gamme de sources, aussi longtemps que celles-ci sont considérées être d'une qualité appropriée et aussi pertinentes au vue des objectifs de l'évaluation de l'efficacité et de la suffisance

En pratique, la plupart des données rassemblées dans le cadre du PMS auront comme source des activités de suivi gouvernementales, des agences, et des institutions. Cependant, et jusqu'au moment où les capacités sont bien en place dans toutes les régions, l'évaluation devra inclure des données et des informations provenant de plusieurs autres sources justifiées, telles que des revues scientifiques à examen collégial ou des données collectées dans le cadre de programmes internationaux.

Assez tôt dans le processus de mise en oeuvre, les Groupes Régionaux d'Organisation (ROG) devront réaliser un inventaire des sources de données qui pourrait être utile aux évaluations dans leur région, comprenant à la fois les programmes et les documents/publications qui pourraient contenir des informations pertinentes. Afin d'assurer la transparence du processus, cet inventaire devra être rendu accessible au grand public. Ceci donnera l'occasion aux parties prenantes d'identifier les sources manquantes et permettra aussi aux pays de passer en revue les données proposées qui seraient liées à leur situation nationale.

Si un pays désirerait remettre en question ou contester l'inclusion de données ou d'information provenant d'une source particulière, il faudra que ce pays fournisse une argumentation avec justification pour cette demande d'exclusion. En principe, les données et les informations devront être acceptées pendant l'étape de reportage ; cependant les pays devraient avoir l'opportunité de faire une évaluation critique de la manière dont les données et les informations sont utilisées dans le rapport d'évaluation, pendant l'examen critique et le processus d'approbation des rapports régionaux.

Tableau 6.1 Exemples des installations existantes de stockage de données

Institut	Domaine d'expertise	Avantages	Inconvénients
Données sur l'air			
Norwegian Institute for Air Research (NILU)	Données de suivi de l'air	Opération et développement de bases de données depuis plus de 30 ans; rassemble des données venant d'environ 40 pays (Europe et Russie); centre de données fournit plusieurs autres programmes internationaux (AMAP, EMEP, OSPAR, HELCOM). Collaboration avec des initiatives sur les données, en Asie (EANET, Corée)	
Cooperative Program for Monitoring and Evaluation of Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe under Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution (EMEP) (see NILU)	Synthèse des données POP (régionale)	Accent sur l'Eurasie, tous les pays européens, plus la Russie. Activités sur le transport hémisphérique et le modelage	
Données lait humain/sang			
AMAP human health group / Institut National de Santé Publique du Québec	Suivi de tissus humains (sang et lait maternel)	AMAP Human Health sub-programme data (Arctic focus); CHUQ coordonnées QA/QC programmes de	Activités de gestion de données ciblées actuellement uniquement sur

comparaison inter-laboratoire pour les laboratoires faisant le suivi du sang humain (env. 20 pays, Arctique, Europe, Amériques du Nord et du Sud)

besoins AMAP d'évaluation

GEMS/Aliments	Suivi de tissus humains (lait maternel)		Activités de gestion de données en soutien aux programmes de suivi OMS sur le lait maternel
---------------	---	--	---

Autres milieu MS – marin (biotes, sédiments)

International Council for the Exploration of the Sea (ICES)	Données sur le suivi marin (abiotique/ biotique)	Opération et développement de bases de données depuis plus de 30 ans; rassemble des données venant d'environ 20 pays (surtout région du NE Atlantique); le centre de données fournit plusieurs autres programmes internationaux (AMAP, EMEP, OSPAR, HELCOM). Systèmes de présentations des rapports comprenant des systèmes de codage adoptés internationalement, et des rapports d'information méthodologique et concernant l'AQ/CQ.	Reporting formats are detailed. Complexity of reporting formats has deterred reporting from some countries and potential data sources.
---	--	---	--

Autres milieux PMS – eaux douces, aliments

National Water Research Institute, Burlington, Canada	Eaux douces	Centre de données pour UNEP GEMS/Eaux (Global Environmental Monitoring System/ Freshwater Quality Programme; mondial (ca. 70 pays)	Les milieux d'eau douce ne sont pas une priorité pour le PMS; surtout des paramètres physique/qualité de l'eau pour les rivières principales
---	-------------	--	--

GEMS/Aliments

University of Alaska- Fairbanks (SYNCON)	Gestion de données	Centre de données de l'AMAP Terrestrial/ Freshwater data centre (Focus Arctique); systèmes souples de reportage des données; bases de données en ligne	Current status of operations?
--	--------------------	--	-------------------------------

6.9 Références

USDA Pesticide Data Program

<http://www.ams.usda.gov/science/pdp/Qc10.pdf>

JECFA recommendations

<http://www.inchem.org/documents/jecfa/jecmono/v48je20.htm#3.2.3>

ICES Environment data centre <http://www.ices.dk/env/index.htm>

ICES Reporting format <http://www.ices.dk/env/repfor/index.htm>

AMAP data collection <http://www.amap.no/>

UNEP GEMS/Water <http://www.cciw.ca/gems/gems.html>

Canada NPRI http://www.ec.gc.ca/pdb/npri/npri_home_e.cfm



7. STRATEGIE, PROCEDES ET STRUCTURE PROVISoire POUR LES RAPPORTS DE SUIVI REGIONAUX

7. Stratégie, procédés et structure provisoire pour les rapports de suivi régionaux

7.1 Introduction

Afin d'aider à l'élaboration du Plan Mondial de Suivi, il serait utile de considérer la stratégie, les procédés et la structure des premiers rapports de suivi régionaux. Le texte de ce chapitre a été préparé en vue d'assister les groupes régionaux d'organisation (ROG) pendant qu'ils préparent et mettent en œuvre leurs activités de collecte d'information, et préparent le rapport de suivi régional ; il est basé sur les résultats provenant des Groupes de Travail Techniques, suivant la décision SC-2/13, et est modifié en accord avec la décision SC-3/19. On trouvera de l'information additionnelle sur les rôles et responsabilités des groupes régionaux d'organisation dans le Plan Mondial de Suivi modifié et le plan de mise en œuvre pour la première évaluation⁵, tel qu'adopté par la Conférence des Parties de la Convention de Stockholm lors de leur troisième réunion.

7.2 Le contexte

Les structures provisoires résumées ci-dessous sont basées sur un examen des objectifs de l'Article 16 de la Convention de Stockholm et du Plan Mondial de Suivi, ainsi que d'une considération de la manière dont d'autres initiatives traitent des tâches similaires. Bien que certains programmes de surveillance régionaux et mondiaux aient été établis pour rendre compte de la présence de POP dans l'environnement, il n'existe que très peu d'expérience récente au sujet du suivi des POP visant à contribuer à l'évaluation de l'efficacité d'un accord international juridiquement contraignant. On trouve dans le Protocole de 1998 sur les POP, dans le cadre de la Convention sur la Pollution de l'Air par Propagation Transfrontière (qui est entrée en vigueur en octobre 2003) (UNECE 1998) l'Article 10, une exigence de passer en revue la suffisance et l'efficacité des obligations en tenant compte des effets de déposition des POP. La première revue a été terminée en 2005 (UNECE, 2005).

Les POP ont été inclus dans quelques programmes de surveillance établis pour soutenir des accords internationaux sur la prévention de la pollution, par exemple les évaluations périodiques dans la mer Baltique dans le cadre de la Convention de Helsinki de 1992 (par ex. HELCOM 1996) et le Programme Conjoint d'Évaluation et de Suivi dans le cadre des Conventions d'Oslo et de Paris en 1992 sur la Protection de l'Environnement Marin de l'Atlantique du Nord-Est (OSPAR 2000). Des activités de suivi sont aussi envisagées pour soutenir des actions dans un certain nombre de Programmes PNUE Régionaux pour le Suivi et l'Évaluation des Mers, et aussi des Plans d'Action, avec un degré variable de mise en œuvre. Des exemples sont le Plan d'Action pour la Méditerranée de la Convention de Barcelone ; aussi, la Convention sur la Protection et la Mise en Valeur de Milieu Marin dans la Région Elargie des Caraïbes. Des résultats d'évaluation découlant

⁵ Version provisoire contenue dans les documents : UNEP/POPS/COP3/22/AMEND et UNEP/POPS/COP3/23/AMEND

de ces actions sont publiés dans la Série PNUE des Rapports et Etudes Régionaux sur les Mers. Un programme nord Américain de suivi et d'évaluation, qui inclura les 12 POP actuels de la Convention de Stockholm Convention est en voie d'élaboration au Canada, au Mexique et aux Etats-Unis (CEC 2002).

7.3 Résumé de la stratégie pour le rapport de suivi

Le Plan Mondial de Suivi des POP sera composé d'éléments concernant l'organisation régionale. La collecte d'information régionale et la préparation du rapport régional de suivi seront planifiées, organisées et mises en œuvre sur un plan régional en suivant un cadre accepté par tous.

Les rapports régionaux, ici aussi dans un format accepté, fourniront la base pour un des éléments de la compilation du Secrétariat pour l'évaluation de l'efficacité, les deux autres étant les rapports nationaux soumis par les Parties conformément à l'Article 15, et l'information de non-conformité fournie conformément aux procédures établies sous l'Article 17. Dans la Figure 7.1, on présente un survol de la structure proposée pour l'organisation ainsi que les activités à prévoir en vue de l'évaluation de l'efficacité.

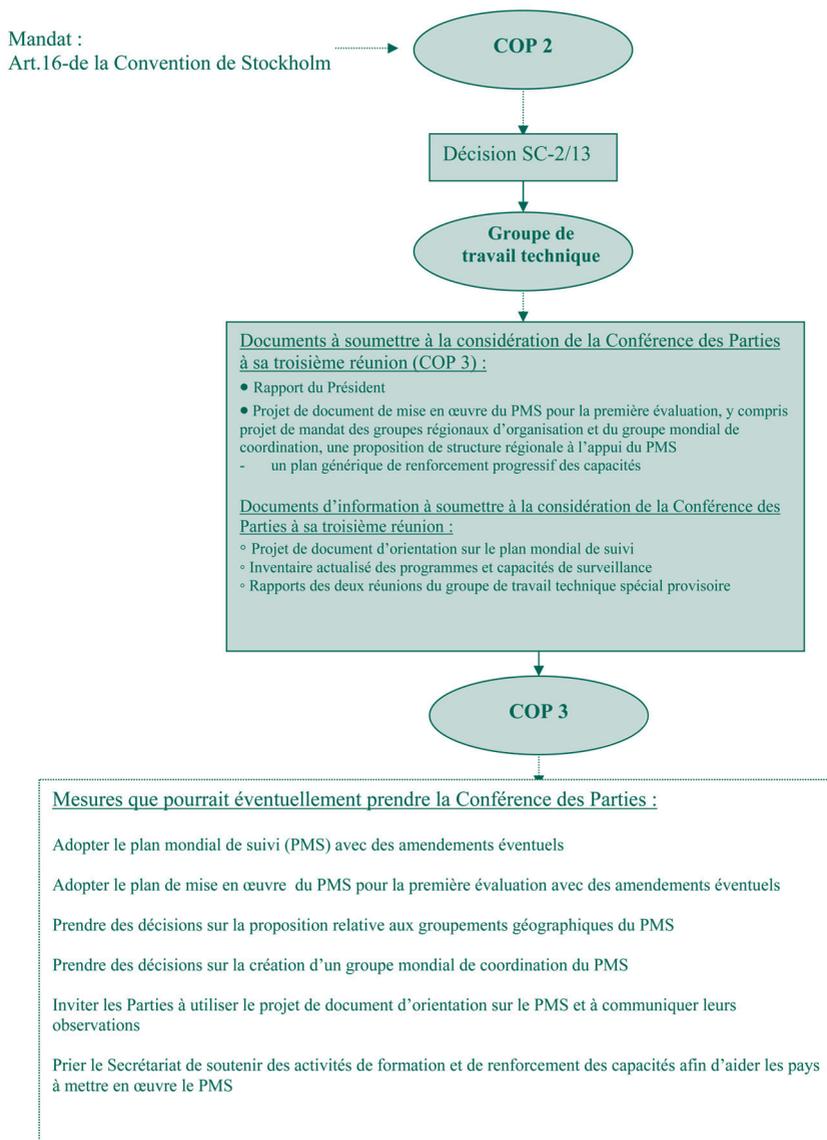
7.4 Les régions

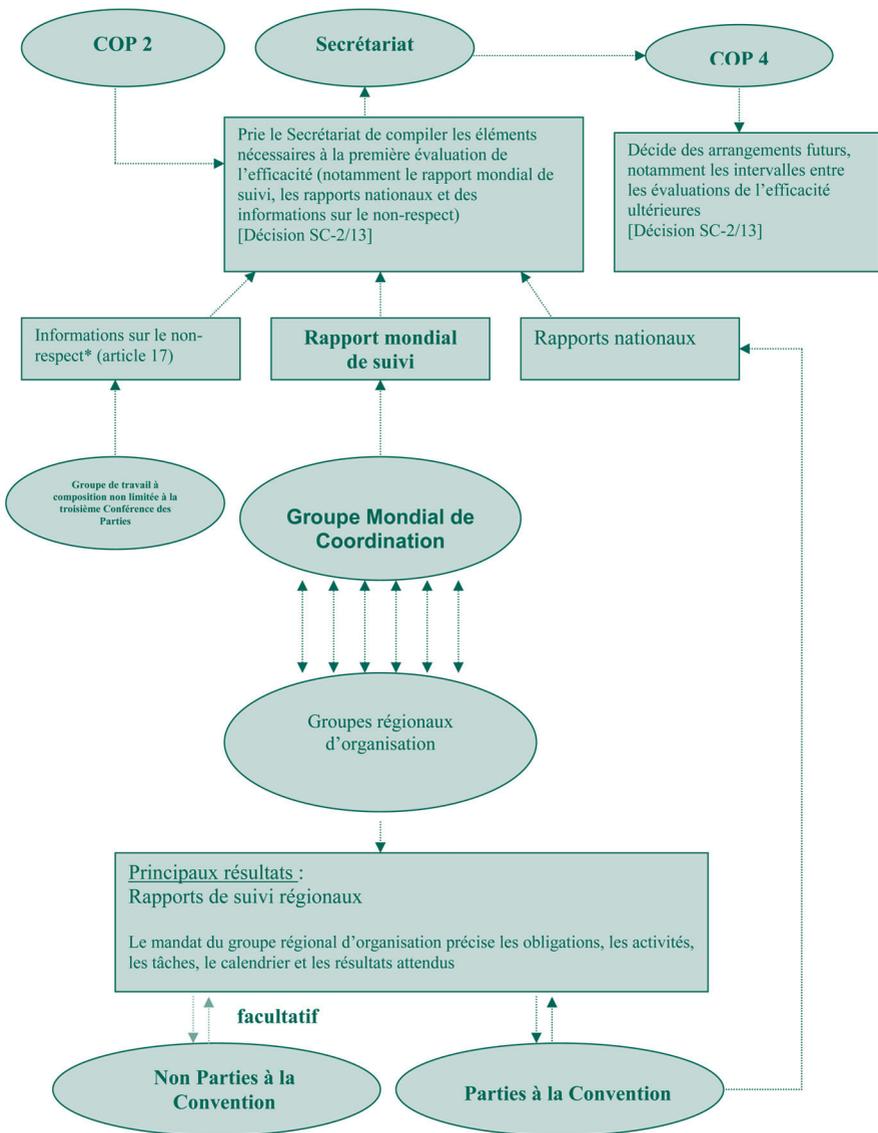
En mettant en place les régions, une attention doit être portée pour assurer qu'elles fournissent une base adéquate pour la génération, la collecte, le reportage et la présentation des résultats. Des réseaux régionaux pour la mise en œuvre du Plan Mondial de Surveillance seront établis afin de faciliter la génération de données décrite ci-dessus. En définissant ces régions, on a fait attention à la question de pouvoir optimiser les arrangements existants pour la coopération de soutien, afin d'être rationnel sur le plan géographique, et de fournir un système économiquement viable pour la génération, la collecte, le reportage et la présentation des données. Dans le but de favoriser une coordination globale pour le premier rapport de suivi mondial, les Parties rendront compte de manière souple à travers les cinq régions des Nations Unies. Pour les programmes de suivi qui couvrent plus d'une région des Nations Unies, les résultats seront notifiés par une des régions des Nations Unies, et les autres régions des Nations Unies impliquées seront informées⁶. Les informations provenant de l'Arctique et l'Antarctique seront incorporées dans les régions appropriées en faisant attention d'éviter des chevauchements entre régions. A l'intérieur de chaque région, toutes les activités seront placées sous la direction d'un groupe régional d'organisation (ROG). Quelques détails concernant les rôles et responsabilités de ce groupe sont indiqués ci-dessous. On pourrait introduire des arrangements sous-régionaux et interrégionaux pour tenir compte des aspects linguistiques, politiques et géophysiques pour faciliter encore l'organisation du travail.

Des partenariats et jumelages stratégiques, entre et à l'intérieur des régions sont à encourager chaque fois que cela est possible.

⁶ Par exemple, l'Australie, la Nouvelle Zélande et les Iles du pacifiques pourraient présenter leurs résultats à travers un groupe de pays de l'Europe de l'Ouest et d'autres pays, ou par la région de l'Asie et du Pacifique

Figure 7.1: Elaboration du rapport mondial de suivi sur la première évaluation de l'efficacité





* Toute procédure susceptible d'être mise en place par la Conférence des Parties (Décision SC-2/13).

7.5 Stratégie régionale pour la collecte d'information

Les régions seront les unités opérationnelles pour la collecte des données et des informations, pour l'analyse et pour la préparation du rapport régional de suivi. Un groupe régional d'organisation sera mis en place dans chaque région et sera responsable pour la mise en œuvre du Plan Mondial de Suivi dans cette région, en tenant compte des réalités régionales. Le secrétariat invitera les Parties à proposer des noms pour le groupe régional d'organisation, ayant des compétences dans les domaines du suivi et de l'évaluation des données. Les membres du groupe incluront trois membres régionaux qui serviront sur le groupe mondial de coordination, avec en plus trois membres additionnels et des experts invités, en fonction du nombre de pays et leurs besoins. Le groupe régionale d'organisation aura la possibilité de proposer un pays coordinateur pour la région et pourrait au début recevoir une aide du Secrétariat. Pour effectuer ce travail, on utilisera autant que possible des moyens électroniques pour les communications. Les groupes régionaux d'organisation devront être opérationnels aussi rapidement que possible pour permettre la réalisation de progrès significatifs dans leur travail.

Les responsabilités du groupe régional d'organisation comprendront, *inter alia* :

- La mise en place des membres;
- L'identification des endroits où des données de suivi appropriées sont disponibles, ou ne le sont pas;
- Le développement d'une stratégie régionale pour la mise en œuvre du Plan Mondial de Suivi;
- La mise en place et la promotion de réseaux de suivi régionaux, sous-régionaux et interrégionaux, partout où cela est possible;
- La coordination, avec les Parties, des arrangements pour l'échantillonnage et l'analyse;
- Assurer le respect des protocoles concernant l'assurance qualité et le contrôle qualité, en prenant bonne note des exemples donnés dans ce document d'orientation au sujet de la collecte d'échantillons et les méthodologies analytiques, de l'archivage et de l'accessibilité des données, ainsi que des méthodologies pour l'analyse des tendances, dans le but d'assurer la qualité et de permettre une comparaison des données;
- Entretenir les interactions avec d'autres groupes régionaux d'organisation et le Secrétariat, selon les besoins;
- Identification des besoins pour le renforcement des capacités dans sa région;

- Assistance, dans le but d'adresser les problèmes des insuffisances, pour la préparation de propositions pour projets, y compris par des partenariats ;
- Préparation d'un résumé des expériences dans le domaine de la mise en œuvre des tâches assignées ci-dessus pour la transmission aux groupes de coordination, à travers le Secrétariat;
- Préparation de rapports régionaux comprenant, lorsque c'est approprié, des informations d'Antarctica ;
- Encourager la transparence des communications et de la dissémination d'information entre, et à l'intérieur des régions, en notant la nécessité d'impliquer les parties prenantes ;

Dans les paragraphes qui suivent, on explique le processus en plus de détails.

Les groupes régionaux d'organisation, avec l'aide du Secrétariat, seraient responsables pour l'élaboration et la finalisation de l'inventaire préparé par le Secrétariat, en consultation avec le group mondial de coordination afin d'identifier des programmes de chaque région qui pourraient apporter une contribution.

Les groupes régionaux d'organisation appliqueraient les critères déjà établis par le groupe mondial de coordination, pour sélectionner des programmes qui pourraient apporter une contribution, dans chaque région. Le résultat du travail d'ensemble des groupes régionaux d'organisation est d'identifier les contributions de divers programmes et activités existants qui pourraient fournir les données et/ou les informations recherchées directement, sans la nécessité de les améliorer, ainsi que ceux qui pourraient contribuer après avoir subis un certain renforcement de leurs capacités. Les groupes régionaux d'organisation passeront en revue ces contributions en termes du degré de couverture de la région et décideront si des renforcements de capacités régionales sont nécessaires pour le premier rapport de suivi, et dans le cas positif, la nature du renforcement nécessaire. Cette information constituera une donnée indispensable pour la consolidation des données, et pour la mise en place des dispositions prévues. Les modalités exactes seront déterminées par les groupes régionaux d'organisation afin de bien représenter les conditions dans la région, et seront effectuées de manière rapide et efficace.

Ensuite, les groupes régionaux d'organisation, aidés par le secrétariat, vérifieraient la conformité des programmes régionaux possibles, avec les directives méthodologiques permettant d'atteindre les niveaux nécessaires de comparabilité pour les données. Ceci sera fait au vue des résultats obtenus des travaux du PNUE/FEM sur les capacités et les performances des laboratoires. Les groupes régionaux d'organisation prépareraient des plans pour s'assurer que seules

les données et les informations qui répondent aux mesures prises pour garantir la comparabilité des informations soient utilisées pour les rapports de suivi.

Les groupes régionaux d'organisation examineraient de quelle manière les données et les informations provenant de leur région pourraient être stockées et évaluées, y compris la possibilité de développer des dépôts de données régionaux. D'autres conseils sur le traitement des données sont présentés au Chapitre 6 de ce document. Il faudrait explorer la possibilité d'utiliser des centres de données à thème déjà existants, ainsi que la possibilité de les utiliser pour plus d'une seule région.

Le groupe régional d'organisation, avec l'assistance du Secrétariat, mettrait ensuite en place des dispositions pour des réseaux régionaux de surveillance visant à la collecte des données de base, en choisissant une ou deux des options :

- participer à des programmes internationaux de collaboration pour les Parties qui souhaitent suivre cette approche, ou,
- les obtenir directement des Parties qui souhaitent faire une contribution nationale en tenant compte du travail du groupe mondial de coordination visant à identifier des insuffisances dans les capacités et dans les données régionales.

Ensuite, les groupes régionaux d'organisation mettront en place (lorsque ceci est approprié) un processus régional afin de compléter les données de base existantes, ceci dans le but d'aborder la question des insuffisances dans la couverture régionale. Il serait utile d'explorer les opportunités d'arrangements et de partenariats stratégiques, y compris avec le secteur international de la santé, et en développant des arrangements de jumelage collaboratif avec d'autres pays ou avec des organisations internationales de suivi. Des modalités spécifiques comprennent :

- L'organisation d'arrangements avec des Parties et des pays signataires disposant de capacités existantes et ayant la possibilité de fournir des données de suivi comparables sur les milieux de base;
- La mise en place d'arrangements avec des programmes internationaux existants (régionaux et mondiaux) qui peuvent fournir des données de suivi comparables pour les milieux de base qui soient pertinentes pour l'évaluation de l'efficacité. Ce travail ne donnerait pas droit à un soutien pour le renforcement des capacités sauf s'il concernait l'assistance pour des Parties ou régions n'ayant pas la capacité nécessaire pour participer à ces programmes; et,
- L'organisation d'arrangements dans des régions qui ne disposent pas des capacités nécessaires pour pouvoir contribuer à un PMS, tel qu'envisagé par la Conférence des Parties. On s'attend à ce que ce travail nécessite un sou-

tion pour le renforcement des capacités.

Il faudrait que ces arrangements soient bien documentés et une description devrait être disponible assez tôt dans le processus. Celle-ci détaillera aussi les mesures spécifiques à entreprendre afin d'obtenir des données à temps pour le premier rapport de suivi.

Le groupe régional d'organisation devra préparer un plan et le mettre en œuvre, en fonction des financements disponibles, pour le développement des capacités régionales qui seront nécessaires pour la mise en œuvre des accords signés. A ce sujet, le Secrétariat développe actuellement, et met à jour, un inventaire régional complet, ainsi qu'une analyse des capacités et les besoins perçus ; ceci se fait avec l'aide des points de liaison de la Convention de Stockholm.

Le produit final du groupe régional d'organisation sera un programme régional opérationnel ainsi qu'un premier rapport sur le suivi régional. Ces rapports régionaux formeront une des bases pour le rapport mondial de suivi servant à la première évaluation d'efficacité.

7.6 Dispositifs pour l'étude du transport environnemental mondial et régional

Afin de préparer le rapport sur le transport environnemental régional et mondial, et si l'intention est de mieux comprendre les mouvements dans l'environnement des substances sur la liste de la Convention de Stockholm, il faudrait envisager une gamme de possibilités. Celles-ci pourraient comprendre :

Pour les POP qui sont transportés surtout par l'air (les « voleurs »), les données PMS peuvent être évaluées en utilisant de l'information sur le potentiel de transport aérien (par ex., les valeurs des distances caractéristiques de transport---CTD) associée à une connaissance des courants de l'air – tels que c'est exposé au Chapitre 4.1.

L'analyse des retro-trajectoires (relativement facile en termes de données et de soutien de l'infrastructure) telle que décrites au Chapitre 4.1. On peut étendre ceci à la création de cartes de densité de probabilité pour une meilleure interprétation des données sur les tendances par rapport aux entrées d'advection pour les sites PMS.

L'utilisation de modèles à l'échelle régionale ou mondiale (plus complexes et exigeants en terme de données à l'entrée, bien qu'une gamme de modèles sont disponibles); les données PMS peuvent être utilisées pour initialiser les modèles et pour évaluer les chemins de transport à une échelle régionale et transrégionale (transcontinentale). Ceci est une technique qui est spécialisée

et aussi exigeante pour les ressources, et qui sera peut-être difficile à mettre en œuvre.

Comme autre option, les groupes d'organisation régionaux pourraient mettre en place une équipe réduite d'experts qui prépareraient un rapport ou des rapports, en se basant sur la littérature publiée et/ou sur les données prises dans le composant « suivi de l'air » du PMS. Avec cette approche, les techniques interprétatives telles que le modelage et l'analyse des retro-trajectoires feront partie des rapports qui seront passés en revue par les experts, et ne seront pas un composant direct du PMS.

Dans le cas des produits chimiques pour lesquels le transport par l'eau est aussi important (les « nageurs »), les données PMS peuvent être évaluées en utilisant des informations sur les courants marins, les apports potentiels sur les rivières et des considérations au sujet des échanges air-eau au dessus de grands plans d'eau. Ceci est particulièrement pertinent pour des données PMS provenant des régions côtières. Les mouvements dans l'eau, cependant, pourraient ne pas être critiques pour la première liste des 12 POP dans les Annexes A, B et C de la Convention de Stockholm.

Le paragraphe 2 de l'Article 16 déclare que les arrangements qui seront mis en place pour fournir à la Conférence des Parties des données de suivi comparables sur la présence de substances listées dans les annexes, devront aussi comprendre des indications pour la COP sur le transport régional et mondial de ces substances. Ces informations seront donc aussi fournies par le PMS. Le document sur les directives décrit un cadre pour les facteurs possibles de transport, dans le rapport régional. Ces directives comprendraient une description :

- De chaque objectif de l'Article 16;
- De ce que pourraient être les produits optimaux qui sont à fournir à la Conférence des Parties au sujet des éléments de transport mondiaux et régionaux, en tenant compte aussi des préoccupations financières telles qu'exprimées aux réunions précédentes de la Conférence des Parties ;
- Des données, ainsi que les outils analytiques et d'évaluation nécessaires pour soutenir les produits optimaux;
- Des capacités actuelles des divers outils développés par la communauté scientifique, qui peuvent aider à démontrer le transport à grande distance des POP. Plusieurs de ces outils impliquent des modèles (par ex. Shatalov, 2001, et aussi tel que résumé par exemple par Scheringer and Wania, 2003; (OCDE, 2002) et (AMAP, 1999). Des modèles traitant du devenir et du transport peuvent être utiles pour l'analyse des données d'observation générées par

le PMS (Koziol and Pudykiewicz, 2001) en particulier par rapport à la quantification du transport régional et mondial. D'autres méthodes qui sont moins exigeantes utilise une analyse à retro-trajectoire (par ex., Bailey *et al*, 2000);

- De l'évaluation des données résultant du vaste effort de recherche fait au sujet du transport régional et mondial des POP;
- Des soucis ont été exprimés par la Conférence des Parties au sujet des coûts. Il est donc important lorsqu'on prépare des arrangements, d'entreprendre de nouvelles activités liées à la préparation de rapport de suivi régional, uniquement si on peut démontrer que de tels outils sont absolument indispensables pour l'évaluation de l'efficacité.

On a déjà présenté dans ce document quelques recommandations dérivées de consultations globales. Par exemple la distribution mondial des POP dans tous les milieux environnementaux est due surtout au fait qu'ils ont la caractéristique de se propager rapidement dans l'atmosphère avec des cycles successifs de partitionnement entre l'air et les autres milieux. Quelque soit donc la décision prise au sujet des résultats à fournir, il est indispensable que des échantillonnages d'air soient effectués sur des sites qui ne sont pas affectés par des sources locales, et pour lesquels on dispose d'informations météorologiques fiables.

Ce facteur a été une des considérations majeures du processus de consultation qui a abouti à la recommandation que l'air soit pris comme un des milieux prioritaire à surveiller pour le PMS POP, et ces besoins sont anticipés dans les sections traitant de l'air dans ce document d'orientation.

Une approche conceptuelle qui peut être adoptée par les groupes régionaux d'organisation en développant leurs directives, est de considérer la question du point de vue d'une « équipe d'évaluation de transport ».

Ceci facilitera l'identification d'une gamme de produits utiles pour ce composant de l'évaluation avant d'aborder la question de définir les données, les outils et les méthodes nécessaires pour compléter la tâche.

Il a été noté que le Rapport Mondial de l'Evaluation Régionale des Substances Toxiques Persistantes (FEM/PNUE 2000/3) comprenait une évaluation du transport à grande distance de ces substances. On considère que la structure utilisée pour cette étude a bien fonctionné et il est proposé qu'elle pourrait constituer une première structure provisoire pour un rapport de transport unique comprenant les éléments de transportation à la fois régionaux et mondiaux comme il est demandé à l'Article 16. Cette structure est fournie à l'Annexe 2 sans modifications.

7.7 Le premier rapport sur le suivi

Des directives provisoires pour la préparation des rapports régionaux de suivi, comprenant une structure annotée du rapport, sont fournies au Chapitre 7.8 ci-dessous. En préparant le premier rapport régional sur le suivi, le groupe régional d'organisation devra tenir compte de ce qui suit:

- La fenêtre de référence proposé pourrait être 2003 +/- 5 ans. Ceci pourrait être le point de départ pour l'évaluation des changements avec le temps.
- Il existe peut-être des options pour fournir des informations additionnelles qui ne sont pas imposées par l'accord, par exemple, des tendances dans les données datant d'avant l'entrée en vigueur de la Convention, ou bien des données provenant d'autres matrices.
- Des questions pourraient surgir au sujet du droit à la propriété pour certaines données (gouvernements *versus* scientifiques). On devrait considérer alors la possibilité d'accords sur la stratégie des données.

7.8 Structure provisoire des rapports régionaux sur le suivi (à être modifié pour utilisation dans le cas de régions particulières, selon les besoins)

7.8.1 Introduction

Les objectifs de l'Article 16 de la Convention, et du PMS.

7. 8.2 Description de la région

- Caractéristiques globales de la région en termes de politique, de géographie, des liens avec les POP, des activités industrielles, de l'agriculture etc.
- Les régions, leurs frontières et les raisons de leur sélection ; et,
- Les arrangements sous-régionaux (par ex., définition, et raisons pour toute sous-région qui aurait été créée).

7. 8.3 Organisation

- La stratégie organisationnelle prédominante pour le PMS et pour la préparation du rapport régional de suivi comprend :
- Ateliers préparatoires, ainsi que des consultations et communications *via* internet, peut-être sponsorisées par le Secrétariat et/ou d'autres donateurs;
- Mise en place et responsabilités des groupes régionaux d'organisation;
- Accord sur un cadre de base pour fournir des informations comparables;
- Des plans de mise en œuvre basés sur le cadre mondial, et préparés et exécutés au niveau des régions ;
- Stratégie de collecte d'information.

Une brève description du processus et des décisions prises pour décider quelles informations sont nécessaires (indépendamment de la présence ou non de sources préexistantes pour ces informations), en mettant l'accent sur la formation de la matrice d'échantillonnage.

Stratégie pour l'utilisation d'information venant de programmes existants

Des informations résumées sur les liens et les arrangements avec d'autres programmes utilisés comme sources de données et/ou d'informations.

7. 8.4 Méthodologie pour l'échantillonnage, l'analyse et la manipulation des données

Stratégie pour réunir de nouvelles informations

Explication dans le contexte de la matrice d'échantillonnage concernant les milieux, la sélection des sites, la fréquence de l'échantillonnage, et les protocoles acceptés dans le but de conserver l'intégrité de l'échantillon (par ex., assurance et contrôle de la qualité, transport, stockage, and mise en réserve des échantillons). Identification des insuffisances et renforcement des capacités nécessaires pour combler ces lacunes.

- Air;
- Tissu humain (lait et/ou sang maternel);
- Autres informations à prendre en considération pour le rapport régional de suivi (par ex., informations provenant d'autres matrices, ou des données historiques sur les tendances).

Stratégie concernant les procédures analytiques

Ceci comprendra une courte description des procédures analytiques utilisées pour assurer une bonne qualité et comparabilité des données.

- Décisions prises au sujet des techniques analytiques et la comparabilité (y compris des échanges entre laboratoires);
- Protocoles concernant l'extraction, le nettoyage d'échantillons, l'analyse, les limites de détection, et le contrôle de qualité.

Stratégie au sujet des laboratoires participants

- Description générale de l'approche pour le classement des laboratoires en fonction de leur niveau d'instrumentation;
- Description des critères nécessaires pour effectuer un classement des laboratoires, si l'on en utilise dans la région, et identification des laboratoires concernés.

Manipulation des données et préparatifs pour le rapport régional de suivi

- Protocoles agréés pour l'acquisition des données, le stockage, l'évaluation et l'accès;
- Considérations statistiques;
- Le dépôt de données;
- Données de programmes existants.

7. 8.5 Préparation des rapports de suivi

- Description des arrangements mis en place par le groupe régional d'organisation en vue de surveiller la préparation de l'important rapport régional de suivi pour cette région;
- Identification des rôles et responsabilités de l'équipe d'experts préparant le rapport provisoire ; cette équipe aura été choisie par le groupe régional d'organisation pour rédiger le rapport pour la région en question.

7. 8.6 Résultats

Pour chacune des substances inscrites dans les Annexes A, B et C de la Convention de Stockholm, une courte description :

- des sources historiques et actuelles;
- des considérations régionales;
- d'autres informations (par ex., tendances des les niveaux environnementaux publiés ailleurs).

Il serait utile de disposer de ce qui précède en format texte aussi bien qu'en format de tableaux. Le texte pourrait être arrangé en séquence simple (par ex., insecticides du type cyclodiène; DDT; toxaphène; hexachlorobenzène; PCB; PCDD et PCDF).

Les résultats dans leur contexte

Pour plusieurs régions, le PMS POP fournira les premiers ensembles d'information disponibles sur les niveaux dans l'environnement des substances chimiques des Annexes A, B et C. La détection de tendances risque donc d'être difficile. Pour le premier rapport de suivi, et dans les régions où il pourrait exister des données sur les tendances, il faudrait fournir une courte description de la base statistique utilisée pour la détection de ce paramètre. Il faudrait aussi inclure une liste des insuffisances identifiées dans les données (par ex., analytiques, traitements, capacités de stockage) ainsi que les besoins en capacité nécessaires pour les combler.

Présentation des niveaux et des tendances dans les régions

Pour le premier rapport régional de suivi, il sera suffisant de présenter les résultats sur les niveaux des substances inscrites dans les Annexes A, B et C dans chacun des milieux ; dans certains cas c'est tout ce qui sera disponible. Ces informations viendront en soutien aux évaluations de tendances qui seront effectuées dans les évaluations d'efficacité ultérieures. Les résultats pourraient être présentés dans la séquence suivante simple (insecticides du type cyclodiène; DDT; toxaphène; hexachlorobenzène; PCB; PCDD et PCDF). Pour les PCDD/PCDF et les PCB apparentés aux dioxines, les niveaux seront exprimés aussi en équivalents toxiques (TEQ). Pour chaque substance ou groupe, les résultats seront présentés dans l'ordre suivant :

- Air;
- Tissus humain (lait et/ou sang maternel);
- D'autres informations en relation avec le rapport sur le suivi (par ex. informations provenant d'autres matrices, ou données sur les tendances historiques).

Information concernant le transport à grande distance

Voir les options au Chapitre 7.6 de ce document de directives.

7. 8.7 Résumé des conclusions

L'objectif sera de fournir un résumé clair et concis des résultats du Plan Mondial de Suivi pour les POP, destiné à la Conférence des Parties lorsqu'elle considèrera l'évaluation de l'efficacité de l'Article 16, y compris les informations pertinentes scientifiques, par ex., les niveaux, mais comprenant aussi une courte présentation de l'insuffisance des données régionales et des besoins en capacité.

7.9 Références

AMAP, 2002-4. AMAP Assessment Reports: Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo.

CEC, 2002. North American Action Plan on Environmental Monitoring and Assessment. North American Commission for Environmental Cooperation, Montreal, pp. 36.

EEA, 1998. Europe's Environment: The Second Assessment. Office for Official Publications of the European Commission of the European Communities, Luxembourg, and Elsevier Science, Oxford, United Kingdom.

Farrington, J.W., Tripp, B.W. (Editors), 1995. International Mussel Watch Project. Initial Implementation Phase. Final Report. NOAA Technical Memorandum NOS ORCA 95 Silver Springs, MD.

GEMS/FOOD, 1997. GEMS/FOOD-Working together for safe food., Global Monitoring System / Food Contamination Monitoring and Assessment Programme, (WHO/FST/FOS/97.9), World Health Organization, Geneva.

GEMS/FOOD, 1998. Infant Exposure to Certain Organochlorine Contaminants from Breast Milk - A Risk Assessment. International Dietary Survey Food and Safety Unit, Programme of Food and Safety. WHO/FSF/FOS/1998.4, World Health Organization, Geneva.

GESAMP, IMO, FAO, UNESCO-IOC, WMO, WHO, IAEA, UNEP 2001. A sea of Troubles. GESAMP, Reports and Studies, No 79, pp. 40 GRID Arendal, UNEP.

GIWA, 2000. GIWA in Brief. Global International Waters Assessment, Kalmar, Sweden.

HELCOM, 1996. Third Periodic Assessment of the State of the Marine Environment of the Baltic Sea, 1989- 93; Baltic Sea Environment Proceedings, No.64B, Helsinki.

Koziol, A. S., Pudykiewicz, J. A., 2001. Global-scale environmental transport of persistent organic pollutants. *Chemosphere*, 45:1181-1200.

O'Connor, T.P., 1998. Mussel Watch results from 1986-1996. *Marine Pollution Bulletin*, 37:14-19.

OSPAR, 2000. Quality Status Report 2000 for the North-East Atlantic. OSPAR, Commission for Protection of the Marine Environment of the North East Atlantic, London.

Tanabe, S. (Editor), 2000. Mussel Watch: Marine Pollution Monitoring in Asian Waters. Centre for Marine Studies (CMES) Ehime University, Japan.

UNECE, 1998. Protocol to the 1979 Convention on Long-range Transboundary Air Pollution on Persistent Organic Pollutants, United Nations, New York and Geneva.

UNECE, 2005. First sufficiency review of the LRTAP POPs protocol. (SSC to check the correct reference)

UNEP, 2003. Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances. (SSC to check the correct reference)

UNEP, 200X. Third Global Environmental Outlook. (SSC to check the correct reference)

Van Leeuwen, F.X.R., Malisch, R., 2002. Results of the third round of the WHO-coordinated exposure study on the levels of PCBs, PCDDs and PCDFs in human milk. *Organohalogen Compounds*, 56: 311-316

Références Web

GIWA, 2000 <http://www.giwa.net>

GEF/UNEP, 2000/3 HYPERLINK

"<http://irptc.unep.ch/pts/>" <http://irptc.unep.ch/pts/>

POP GMP, 2004, HYPERLINK

"<http://www.chem.unep.ch/gmn/default.htm>"

<http://www.chem.unep.ch/gmn/default.htm>



ANNEXE 1

Annexe 1

Description de paramètres importants pour la détermination des POP dans l'air, dans le sang humain et dans le lait maternel

La section qui suit est extraite, dans une large mesure, des recommandations pour l'analyse des POP préparées dans le cadre du projet PNUE/FEM « Evaluation des Capacités Existantes et des Besoins de Renforcement des Capacités pour Analyser les POP dans les Pays en Voie de Développement ». Avant de commencer toute analyse de POP, il faut établir un modèle approprié pour l'étude afin de s'assurer que l'échantillonnage et les analyses qui suivront seront en conformité avec les objectifs de l'étude. Toutes les activités devront être effectuées par du personnel qualifié, en respectant un plan bien conçu et en utilisant des méthodes approuvées sur les plans international et national ; il faut aussi utiliser les mêmes méthodes dans tous les cas, et pendant toute la durée du programme. Il faut comprendre que des erreurs dans l'échantillonnage ou l'analyse, ainsi que pendant la présentation et le stockage des données où tout écart des procédures standards opérationnelles peuvent mener à des données sans valeur, ou même à des données qui peuvent endommager le programme. Avant de commencer, le modèle de l'étude doit être discuté et approuvé par toutes les parties prenantes, y compris les utilisateurs des données.

Les laboratoires ont la possibilité d'adopter des méthodes publiées pour l'extraction des échantillons, le nettoyage et l'analyse, et doivent les faire valider à l'intérieur du laboratoire. Les besoins de base les plus importants sont :

Le laboratoire doit être en mesure de démontrer une compétence dans les domaines de l'infrastructure, l'instrumentation, et du personnel qui doit être bien formé pour être capable d'effectuer des analyses spécifiques ;

- La validation des méthodes d'analyse, y compris les méthodes propres au laboratoire ;
- Des procédés d'opération normalisés (*SOP en anglais*) pour les méthodes validées, y compris tous les équipements et consommables du laboratoire ;
- Des critères d'assurance et de contrôle de qualité (AQ/CQ) décrits dans les SOP, par exemple, l'analyse des échantillons à blanc, l'utilisation de matériaux de référence, rapport signal/bruit, et la sensibilité du système d'analyse.

L'échantillonnage

L'objectif de toute activité d'échantillonnage est d'obtenir un échantillon qui peut répondre aux buts de l'étude. Pour cette activité on considère qu'il est indispensable d'assurer la représentativité et l'intégralité de l'échantillon

pendant toute la procédure d'échantillonnage. En plus, il est indispensable d'assurer une bonne qualité pour ce qui concerne l'équipement, le transport, la normalisation, et la traçabilité. Il est important qu'il y ait accord sur toutes les procédures d'échantillonnage et que celles-ci soient documentées avant le commencement d'une campagne d'échantillonnage.

Bien qu'il soit peut-être trop onéreux d'obtenir une accréditation complète pour l'échantillonnage, l'assurance qualité et l'assurance contrôle (AQ/AC), il est nécessaire de mettre en place les procédures pour l'échantillonnage.

Procédures générales pour l'échantillonnage

- Les procédures générales d'échantillonnage comprennent:
- La préparation de l'équipement(s) pour l'échantillonnage, peut-être l'envoi des échantillons ;
- La définition des critères pour l'acceptation des échantillons au laboratoire;
- L'établissement de procédures opératoires standard pour l'échantillonnage;
- L'établissement de procédures d'assurance qualité, par exemple, des blancs pour utilisation sur le terrain, la chaîne de responsabilité pour le stockage d'échantillons;
- L'établissement de procédures pour les blancs sur le terrain.

Infrastructure et mise en place

Concernant les procédures d'échantillonnage, les besoins indispensables comprennent:

- Equipements: instruments appropriés pour l'échantillonnage en fonction du type de matrice et le POP;
- Matériaux: instrumentation pour l'échantillonnage qui est compatible avec l'analyte, y compris les ustensiles, les flacons, etc. (en inox ou verre, jamais en plastique);
- Protection personnelle: ceux responsables pour l'échantillonnage doivent porter des habits de protection adéquats, suivant le type d'échantillons qu'ils prélèveront;
- Les échantillons à blanc: ceux-ci permettent d'évaluer des contaminations éventuelles;
- Conservation: les échantillons et les échantillons à blanc sont conservés selon la matrice et les exigences découlant du type de POP;
- Transportation: systèmes de transport adéquats qui minimisent la possibilité d'une contamination de l'échantillon, garantissant ainsi son intégrité et sa bonne conservation jusqu'à l'arrivée au laboratoire chargé de son analyse ;

- La disponibilité d'équipement de surveillance in situ : pour mesurer les paramètres environnementaux ciblés, en fonction de chaque environnement. Les conditions environnementales devront être consignées par écrit;
- Registres des données géo-références et des photographies: disponibilité d'un GPS pour localiser les sites d'échantillonnage avec précision et pour assurer la localisation du site ultérieurement;
- Protocole normalisé: des procédures d'échantillonnage bien établies doivent être appliquées. De telles procédures d'échantillonnage ont été mises au point par des institutions ou organisations telles que l'ASTM (American Society for Testing and Materials), la CE (Commission Européenne), US-EPA (US Environmental Protection Agency), GEMS (Global Environment Monitoring System), et l'OMS (Organisation Mondiale pour la Santé);
- L'étiquetage: des étiquettes sans ambiguïté sont nécessaires;
- Protocole pour les entretiens: peut-être nécessaire pour les échantillons humains;
- Approbation d'un comité d'éthique: peut-être nécessaire pour les échantillons humains;
- Interface entre le personnel responsable pour l'échantillonnage et le laboratoire d'analyse : une coopération étroite est cruciale entre les personnes responsables de la planification, les responsables de l'échantillonnage, le laboratoire d'analyse, et les utilisateurs des données;
- Formation du personnel: le personnel doit être suffisamment formé et bien au courant des techniques d'échantillonnage;
- Capacité de stockage: le laboratoire doit disposer d'une capacité suffisante de stockage, c'est-à-dire : réfrigérateurs ou congélateurs à des températures suffisamment basses afin d'assurer l'intégrité des échantillons. Ces températures doivent être surveillées et enregistrées de manière continue;
- Traitement des déchets: considération des systèmes de traitement/manipulation appropriés pour les déchets générés pendant l'échantillonnage.

Procédures d'opération normalisées (SOP)

Une procédure d'opération normalisée (SOP) doit être établie pour chaque type de matrice. Pour ces procédures, il faut tenir compte des facteurs suivants:

- L'objectif de la campagne d'échantillonnage, y compris les protocoles d'échantillonnage et les spécifications;
- La taille de l'échantillon avec les exigences et les limitations des analyses afin de respecter la réglementation ou d'autres objectifs de l'étude;
- Description et localisation géographique des sites d'échantillonnage, de

- préférences avec les coordonnées GPS;
- Directives pour des échantillons représentatifs;
 - Critères pour les échantillons composites, par exemple : le nombre de sous-échantillons, l'homogénéisation;
 - Description des procédures pour les blancs utilisés sur le terrain;
 - Date et heure de prélèvement de l'échantillon;
 - Conditions pendant l'échantillonnage;
 - Intervalles de temps entre les campagnes de prélèvement;
 - Spécifications de l'équipement de prélèvement, y compris les procédures d'opération, de maintenance et de nettoyage (la verrerie peut être nettoyée en chauffant le verre au-delà de 300 °C pendant la nuit);
 - L'identité de la ou les personne(s) qui auront effectué le prélèvement;
 - Description complète des caractéristiques de l'échantillon;
 - Etiquetage (les numéros des échantillons doivent être assignés dans le protocole, et des étiquettes doivent être préparées à l'avance pour être emportées sur le terrain);
 - L'étiquetage d'échantillons (sur le terrain) et l'enregistrement des échantillons pour un suivi ultérieur;
 - Indication des niveaux attendus pour les concentrations des POP dans l'échantillon;
 - Toute observation additionnelle qui pourrait assister dans l'interprétation des résultats;
 - Procédures de l'assurance de qualité pour éviter des contaminations croisées. Les procédures d'opération normalisées devront aussi comprendre une section avec des détails sur l'équipement de protection personnel qui sera utilisé, ainsi qu'une liste d'autres mesures à prendre qui semblent être justifiées pour la sécurité.

La sous-traitance à un laboratoire extérieur d'échantillonnage

On ne peut pas proposer de recommandations générales au sujet de la personne qui devrait effectuer l'échantillonnage. Pour certaines matrices, par ex. le sang humain, un spécialiste tel qu'un médecin ou une infirmière doit faire le prélèvement. Il y a du pour et du contre au sujet de la sous-traitance à un laboratoire pour faire le prélèvement. La sous-traitance de l'échantillonnage peut représenter un avantage pour les laboratoires qui ne disposent pas de personnel ni d'équipement appropriés, mais le laboratoire doit s'assurer que l'échantillonnage a été fait en respectant les conditions de l'assurance qualité et l'assurance contrôle (AQ/CQ).

Dans le cas où un laboratoire est sous-contracté pour faire l'échantillonnage, il est conseillé de rendre responsable le laboratoire d'analyse pour l'établissement et l'utilisation d'un protocole d'échantillonnage. Les responsables de cette opération doivent utiliser des cachets de sécurité, et aussi suivre les critères de conservation pour garantir l'intégrité de l'échantillon pendant le transport.

Le transport et le stockage

Les SOP comprennent aussi des exigences pour le transport et le stockage d'échantillons. Plus spécifiquement, ces critères couvrent:

- Les conditions de transport et de stockage pour chaque matrice d'échantillon, y compris des installations et infrastructure adéquats nécessaires, par ex. congélateurs ;
- La conservation de l'intégrité des échantillons pendant le transport (température, lumière, etc.);
- Des provisions pour un stockage adéquat, y compris:
 - Un registre des performances des réfrigérateurs et congélateurs, par ex. : l'enregistrement et le contrôle des températures;
 - La disponibilité d'équipement de secours automatique en cas de coupures de courant;
 - Il se peut que des limites existent pour le temps de stockage, les températures et les autres paramètres;
 - La conservation d'échantillons individuels pour éventuellement en refaire analyse (échantillons de contre-expertise);
- Traitement de l'échantillon avant analyse : critères statistiques pour obtenir des sous-échantillons et des échantillons composites (regroupements) qui soient représentatifs; homogénéisation de solides et de tissus.

Note: il se peut qu'il existe des exigences pour les envois qu'il faudra prendre en compte et respecter. En particulier dans le cas d'envois internationaux, il faut tenir compte de la réglementation pour le transport et les formalités de douanes, car des restrictions pourraient exister.

Analyse

Les étapes importantes à considérer ici sont:

- Les procédures et critères d'acceptation pour la manipulation et la préparation de l'échantillon au laboratoire;
- Les procédures AQ/CQ doivent être suivies par le laboratoire;
- La participation aux études internationales sur les calibrations croisées, et l'analyse des matériaux certifiés ou des matériaux de référence pour le laboratoire, sont essentielles.

Mise en place et infrastructure

Afin de garantir la conservation des échantillons, le contrôle de la possibilité de contamination croisée, la normalisation de la technique, l'étalonnage, et un bon entretien des instruments, les exigences listées ci-dessous sont considérées comme étant indispensables. De manière générale, le laboratoire devrait être propre et sans risque, bien organisé, et disposer de personnel ayant une formation appropriée pour l'exécution des analyses. Il sera peut-être possible, si les critères ci-dessus ont été bien mis en œuvre, que le laboratoire obtienne une accréditation. Les conditions nécessaires comprennent:

- Les conditions générales environnementales du laboratoire devant permettre de disposer de suffisamment d'espace pour chaque étape de l'analyse, et aussi d'éviter des interférences entre les différents échantillons. Ces conditions comprennent:
 - La séparation physique des étalons et des échantillons;
 - Les concentrations attendues de POP (les contaminations croisées seront minimisées en séparant les échantillons hautement contaminés de ceux à faible contamination);
 - Le contrôle des températures et la mise en place d'une climatisation;
 - La disponibilité d hottes d'extraction;
 - Un endroit réservé à la manipulation de produits inflammables;
 - Des dispositions pour l'élimination des déchets produits par le laboratoire.
- la mise en place d'une chaîne de responsabilité pour les échantillons, avec des registres appropriés: vérifier l'intégrité et la conservation des échantillons (entretien) en termes de température, d'emballage, de registres, de personnes responsables à chaque étape, d'établissement de critères d'acceptation (les conditions aussi bien que les quantités de matériaux, en fonction de l'analyte et la matrice) ;
- Séparation d'aliquotes: dans le cas d'analyses complémentaires (par exemple: déterminations des graisses) avant la congélation de l'échantillon;
- Sélection et validation de la méthode d'analyse: utiliser le protocole de validation de la méthode, suivant le type d'analyte et de matrice (sélectivité, reproductibilité, efficacité d'extraction, récupération, limite de détection, limite de quantification, précision). Qualité des solvants et des réactifs (des blancs). Matériel en verre propre (éviter une contamination croisée). Entretien et étalonnage des équipements auxiliaires (fours, balances, éprouvettes, pipettes, verrerie). Il faut décrire et documenter clairement les protocoles et les procédures.

Extraction

Il existe différentes méthodes pour l'extraction, qui comprennent le Soxhlet, et les extractions en phase solide, liquide-liquide, et pressurisées. Après l'extraction, l'extrait sera concentré. Pour faire cela, on fera une optimisation de la technique pour éviter une perte excessive de l'analyte. Typiquement, cette étape comprend: une évaporation sous vide ou avec de l'azote (à noter : un bon contrôle de la température, de courant d'azote, et du vide est indispensable). Il faut éviter si possible de sécher l'extrait complètement ; on peut considérer la possibilité d'ajouter un produit à haut point d'ébullition, comme « conservateur ».

- Il faut éliminer l'eau, les lipides, les protéines, et le soufre avant ou pendant l'extraction. Cela peut se faire :
 - En éliminant l'eau par séchage de l'échantillon à l'aide de sulfate de sodium ou par une autre méthode généralement acceptée;
 - Par l'élimination des lipides avec de l'acide sulfurique ou par filtration sur gel après l'extraction;
 - Par la dénaturation des protéines avec de l'oxalate;
 - En éliminant le soufre à l'aide de cuivre activé ou par filtration sur gel après extraction.
- La pureté des solvants d'extraction est un autre point important. Il ne faut utiliser que des solvants de haute pureté distillés dans du verre;
- L'extraction devra être normalisée par rapport aux temps d'extraction, au type de solvant, et à la performance des équipements auxiliaires;
- Avant l'extraction, il faut ajouter des étalons internes afin de contrôler l'efficacité de l'extraction;
- Les taux de récupération des étalons d'extraction varient avec le POP à analyser, ainsi qu'avec la matrice. En se basant sur des expériences connues (provenant d'études internationales d'étalonnage) on peut avancer, comme règle générale, les chiffres suivants:
 - Pour les PCB et pesticides : 80 %-120 % (pour la récupération des PCB tetra- et penta-chlorés, on peut être accepter jusqu'à 60 %);
 - Pour PCDD/PCDF: 50 %-130 % (pour les PCDD/PCDF hepta- et octa-chlorés, 40 % 150 % sont acceptables).

Les extraits qui ne sont pas utilisés dans les analyses peuvent être stockés, de préférence dans des ampoules en verre, à 20°C.

Traitement préalable des échantillons (*clean-up*)

Cette préparation, ou nettoyage préalable de l'échantillon, est effectuée pour éliminer des substances/matériaux de l'analyte afin d'obtenir des résultats sans ambiguïté. La purification devrait être suffisamment efficace pour que la rétention ne soit pas influencée par la matrice (en particulier lorsqu'on n'utilise pas d'étalon interne ou qu'on ne dispose pas de détecteur de masse spécifique). Le nettoyage est effectué à l'aide de diverses combinaisons d'adsorbants et de solvants suivant la sélectivité, le conditionnement et le flux dans la colonne. Pendant la purification, il est nécessaire de contrôler ou de maintenir les facteurs suivants:

- Un étalon interne est ajouté à une concentration qui donne un rapport signal/bruit d'au moins 20/1, avec des concentrations fixes d'étalons internes pour obtenir des facteurs de réponse adéquats;
- Contrôler la coupe des fractions.

Séparation

La séparation des POP est effectuée en utilisant la chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à capture d'électrons (ECD), un détecteur de masse sélectif (détecteur MS) ou bien, si possible, la spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS). D'autres techniques de séparation, telles que la chromatographie liquide à haute pression (HPLC), se sont avérées insuffisantes.

- En générale, il faut choisir une phase stationnaire appropriée, et arriver à obtenir suffisamment de séparation des pics pour permettre une quantification précise (on ne peut pas donner de critères chiffrés types, mais on devrait pouvoir obtenir une résolution suffisante avec des colonnes capillaires de longueur 30-60 m, de diamètre interne 0,15 à 0,25 mm, d'une épaisseur de filme de 0,1-0,3 μ m et en utilisant de l'hélium ou de l'hydrogène comme gaz porteur) (NB: on ne peut pas utiliser l'hydrogène combiné avec une détection spectrométrie de masse);
- La séparation de paires critiques de substances doit être vérifiée, par exemple, les paires PCB 28 et 31, ainsi que 118 et 149, dans les analyses de dioxines impliquant la séparation des PCDD/PCDF des di-phényle éthers polychlorés (PCDE);
- L'hélium, par rapport à l'azote, présente un meilleur choix pour la séparation efficace les pesticides POP et les PCB. Le meilleur gaz pour obtenir la séparation désirée est l'hydrogène mais il présente quelques risques du point de vue de la sécurité. Si toutes les précautions sont prises et les procédures pour la sécurité sont en place, on peut envisager l'utilisation d'un générateur d'hydrogène.

- Les procédures de nettoyage préalable des échantillons devraient être efficaces pour éviter une contamination du détecteur;
- Pour l'analyse des PCB et la détection ECD, il faut utiliser un minimum de deux étalons internes – un qui sort au début, l'autre à la fin du chromatogramme. Il est recommandé d'utiliser aussi un congénère PCB qui élué au milieu du chromatogramme. Ainsi, les trois congénères suivants sont recommandés: PCB #112, #155, and #198. Ces trois congénères sont tout à fait stables et ne sont pas normalement présents dans des mélanges de PCB commerciaux. A noter: le déca-chlorobiphényle (PCB #209) n'est pas recommandé car il a tendance à précipiter facilement dans des solutions standards ; aussi, lors de temps de rétention longs, les pics sont souvent assez larges et accusent des effets de rémanence. On a aussi identifié le PCB #209 dans des échantillons environnementaux et on ne pourra pas le quantifier si ce congénère est choisi comme étalon interne.
- Une manipulation et conservation appropriées de tous les étalons et les matériaux de référence.

Injection:

- Assurer de la propreté de l'injecteur (un insert en verre désactivé, évaluation de l'activité avec un critère d'acceptation, par exemple, pour le DDE/DDT : < 20 %);
- Vérifier la relation split/splitless , les flux et l'état du diaphragme;
- Bonne reproductibilité (par exemple, un critère de < 5 %), et
- Vérification des conditions chromatographiques, y compris:
 - Résolution, forme symétrique du pic ;
 - Reproductibilité des temps de rétention;
 - Pureté des gaz;
 - Utilisation d'une seconde colonne de polarité différente, comme colonne de confirmation;
 - Vérification de la gamme linéaire de l'instrument.
 - Enregistrement et traçabilité des services et de la performance de l'équipement.

Identification

L'information disponible pour permettre l'identification les substances qui sont éluées de la colonne de chromatographie gazeuse dépend du type de détecteur utilisé. Les critères généraux suivants peuvent être utilisés:

- Le temps de rétention doit être similaire pour l'échantillon et l'étalon interne;
- La confirmation des pics peut être effectuée sur une seconde colonne à polarité différente;

- On peut effectuer des injections du matériau de la matrice (*injection spikes*- ou des co-injections) pour vérifier les composants et la quantification;

Pour des combinaisons HRGC-ECD, les recommandations spécifiques suivantes sont données:

- Temps de rétention $\pm 0,2$ min;

Pour des combinaisons de détection HRGC-MS, les recommandations spécifiques suivantes sont données:

- Une identification positive devrait être faite utilisant des rapports isotopiques proche de 20 % de la valeur théorique;

- Pour une identification positive avec un détecteur MS, le temps de rétention de l'étalon interne, marqué par rapport à l'échantillon mesuré, devrait être dans les 3 secondes ;

- Il est utile de faire appel à des bibliothèques MS (si un balayage complet est effectué).

Quantification

En générale, la quantification de l'analyte doit se faire en conformité avec la méthodologie basée sur un étalon interne. Pour les PCDD/PCDF et les PCB apparentés aux dioxines, quelques exigences additionnelles sont typiquement nécessaires. Les exigences suivantes sont considérées comme étant indispensables:

- Au moins un étalon représentatif du groupe d'analyte PCB à analyser devrait être ajouté à un niveau normal de quantification ;

- Pour la quantification, il faut s'assurer que la concentration des substances se trouve à l'intérieur de la partie linéaire de la réponse déjà établie pour le détecteur. (A noter: ceci n'est pas nécessaire quand un étalonnage à plusieurs niveaux est effectué!);

- Intégration: sélectionner le niveau de la ligne de base et aussi un rapport signal/bruit adéquat pour l'intégration, en fonction du type d'échantillon ; vérifier la forme générale du chromatogramme et la forme des pics, puis vérifier l'intégration manuellement;

- Vérification que la concentration des échantillons blancs est notablement plus faible que celles des échantillons à mesurer ; recommandation: < 10% ;

- Le bruit devra être défini aussi proche que possible du pic étudié;

- Au moins 10 points de données devront être échantillonnés à travers un pic en vue d'une quantification (A noter: quelques instruments font ceci automatiquement);

Etalonnage

- Les étalons internes marqués représentent un plus, s'ils sont disponibles;
- Des étalonnages à points multiples devraient être effectués;
- Des vérifications d'étalonnage journalières, en relation avec l'analyse d'une série d'échantillons, devront être effectuées (pour des lots importants, les dérives d'étalonnage doivent être vérifiées pendant le travail d'analyse);
- On utilisera des matériaux de références appropriés pour vérifier la performance.

Préparation des rapports

Les dernières étapes de l'analyse sont la compilation des données et la préparation du rapport, avec aussi le stockage des données. Le formulaire de présentation des résultats devra comprendre:

- Date, nom et description de l'échantillon, méthode utilisée, noms du personnel qui ont effectué les analyses, et la signature de la personne responsable du laboratoire POP ;
- On n'utilisera que les unités SI (International System) et celles-ci devront être vérifiées avant que le rapport ne soit approuvé;
- Il faut fournir des références claires pour les raisons justifiant les valeurs de concentrations, par ex., poids au départ, poids des lipides, ou volume ;
- Les valeurs inférieures au LOQ mais supérieures au LOD doivent être présentées comme "LOD-LOQ", les données inférieures au LOD comme "<LOD";
- L'efficacité de récupération devra être précisée;
- Des informations mesurées ou estimées sur l'incertitude des résultats devront être fournies;
- Les valeurs données ne doivent pas être corrigées pour tenir compte du pourcentage de récupération;
- Il faut démontrer que le blanc est 10 fois plus faible que la valeur qui est présentée. Les valeurs données ne devront pas être corrigées par des blancs de laboratoire (A noter : les blancs de laboratoire peuvent présenter des fluctuations, par exemple pour le PCB 118). La manipulation de tous les blancs de laboratoire nécessite une documentation écrite ; dans le cas de blancs de laboratoire élevés, la manipulation de ces cas doit être clairement indiquée dans le SOP, ainsi que leur justification.

Définitions

Les limites de détection et de quantification sont définies comme suit:

- La LOD doit être 3 fois le bruit;
- La LOQ doit être 3 fois le LOD.

Les résultats pour les paramètres des sommes, lorsqu'un ou plusieurs composés individuels sont <LOQ, doivent être présentés comme des intervalles ayant une limite inférieure calculée avec la <LOQ fixée à 0, et la limite supérieure avec <LOQ fixée pour être égale à LOQ.

Il y a deux méthodes disponibles pour fournir des informations sur l'incertitude :

- La quantification de l'incertitude pour chaque étape;
- L'incertitude globale dérivée des résultats provenant des essais inter- et intralaboratoire.

D'autres facteurs importants à prendre en compte

Entretien de l'équipement

On considère que l'entretien de l'équipement analytique est un des aspects les plus importants dans l'analyse des POP. Il est extrêmement coûteux d'avoir des contrats de service pour tout entretien et il est donc important de former le personnel du laboratoire pour leur permettre de faire l'entretien de base lorsque les résultats AQ/CQ ne sont plus acceptables.

Les laboratoires doivent prévoir une formation correcte, couvrant l'entretien de base, lorsque de nouveaux équipements sont installés dans les laboratoires.

Formation du personnel de laboratoire

Les ressources humaines sont cruciales pour tout travail analytique. Il faut prendre en compte les problèmes spécifiques suivants, et les résoudre :

Le manque de personnel de laboratoire qualifié pour effectuer le travail analytique a été identifié comme un des problèmes cruciaux;

Les besoins en formation. Il existe deux niveaux de formation:

- Formation de personnes pour suivre les procédures analytiques, et pour présenter un rapport sur les résultats;
- Formation de personnes pour résoudre les problèmes qui surgissent, et pour effectuer la maintenance nécessaire lorsque les critères AQ/CQ se montrent insuffisants;
- Les pays avec du personnel expérimenté devront assister les autres pays dans la formation de leur personnel de laboratoire;
- Il existe un besoin dans la région pour des cours de formation ainsi que d'ateliers annuels de formation pour le transfert de savoir-faire sur les technologies.

Locaux

Il existe certaines exigences au sujet des locaux pour les laboratoires chargés de l'analyse des POP ; celles-ci comprennent:

Des conditions environnementales appropriées (l'humidité est un facteur très critique) pour l'analyse instrumentale mais aussi pour la préparation des échantillons :

- Minimisation des vibrations (très importante pour les instruments HRMS);
- Contrôle de température pour le gaz porteur, l'hélium, utilisé avec l'ECD;
- A certains endroits, l'air d'entrée doit être purifié. Idéalement ceci supposerait un laboratoire bien ventilé avec de l'air filtré à l'arrivée à l'aide de filtres fournis par HEPA (HEPA Corporation) et des filtres au carbone. L'analyse d'échantillons blancs mettra en évidence les interférences ; pour identifier l'influence due à l'environnement du laboratoire, un petit volume d'un solvant laissé dans une boîte de Pétri pendant deux jours permettra de piéger les composés dans l'atmosphère ;
- Ventilation conforme aux normes de sécurité de l'Hygiène du Travail;
- Il faut garantir l'élimination des déchets de laboratoire et les échantillons hautement contaminés, ceci en adoptant une manière conforme aux règles de bonne gestion environnementale.

Références

UNEP/GEF POPs Laboratory Project: [HYPERLINK](#)

"<http://www.chem.unep.ch/pops/laboratory/default.htm>"

<http://www.chem.unep.ch/pops/laboratory/default.htm>

Le texte complet des directives peut être téléchargé au site: [HYPERLINK](#)

"<http://www.chem.unep.ch/pops/laboratory/documents.htm>"

<http://www.chem.unep.ch/pops/laboratory/documents.htm>



ANNEXE 2

Annexe 2

Structure possible des rapports sur la propagation à longue distance dans l'environnement

Le Rapport Mondial sur l'Évaluation à l'Échelle des Régions des Substances Toxiques Persistants (GEF/UNEP 2000/3) comprenait une évaluation des connaissances de la propagation à longue distance de ces substances. On considère que la structure utilisée dans cette étude a bien fonctionné et il est proposé qu'elle pourrait constituer une première structure provisoire pour un seul rapport sur le transport pur couvrir à la fois les éléments de transport régionaux et mondial, tel qu'il est demandé à l'Article 16. Cette structure est fournie ici sans modification afin de contribuer aux opérations de planning et aussi à la préparation d'une structure de rapport.

- 1 Les raisons de l'intérêt pour les chemins de propagation dans l'environnement
- 2 Comparaison des substances des Annexes A, B et C pour les chemins de propagation environnementale
- 3 Comparaison du comportement des POP pendant la propagation environnementale dans les régions
 - 3.1 Influences spécifiques aux régions sur le transport atmosphérique des polluants organiques persistants
 - 3.1.1 Influence des caractéristiques de flux d'air sur le transport atmosphérique des polluants organiques persistants
 - 3.1.2 Influence de l'échange air-surface et la dégradation sur le transport atmosphérique des polluants organiques persistants
 - Dégradation atmosphérique
 - Dépôt atmosphérique
 - Basses altitudes
 - Altitudes moyennes
 - Hautes altitudes
 - 3.2 Transport environnemental spécifique aux régions
 - Influence des courants sur le transport océanique
 - Influence de la déposition de particules sur le transport océanique
 - 3.3 Influences spécifiques aux régions sur le transport par rivière

3.4 Influences spécifiques aux régions sur le transport par animaux migratoires

4 Le devenir et le transport des POP dans l'environnement

4.1 Approches génériques à l'évaluation du potentiel de transport environnemental à grande distance

4.2 Approches régionales à l'évaluation du potentiel de transport environnemental à grande distance

- Modèles « box » régionaux non résolus dans l'espace
- Modèles « box » régionaux résolus dans l'espace
- Modèles de transport régionaux hautement résolus, basés sur la météorologie

4.3 Approches globales à l'évaluation du potentiel de transport environnemental à grande distance

- Modèles « box » résolus dans l'espace
- Modèles de transport régionaux basés sur la météorologie hautement résolus,

5 Incertitudes

6 Sommaire

This publication may be reproduced in whole or in part and in any form for educational or non-profit purposes without special permission, provided acknowledgement of the source is made.

The Secretariat of the Stockholm Convention and UNEP would appreciate receiving a copy of any publication that uses this publication as a source. No use of this publication may be made for resale or for any other commercial purpose whatsoever without prior permission in writing from the United Nations Environment Programme.

Published by the Secretariat of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants in April 2007 with the assistance of the UNEP/DEC Information Unit for Conventions. For more information please contact:

Secretariat of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants
United Nations Environment Programme
International Environment House
11-13, chemin des Anémones
CH-1219, Châtelaine, Geneva, Switzerland
ssc@pops.int - www.pops.int
Printed on recycled paper 

<http://www.pops.int>

