

Contrôle mondial de la qualité des mesures de la contamination du milieu marin: 15 années d'efforts au Laboratoire international de radioactivité marine

Des analystes du monde entier travaillent en collaboration

par L. Mee, V. Noshkin et A. Walton

Il y a 30 ans encore, le public ne s'intéressait pas à la pollution des mers. La menace de contamination par les radionucléides consécutive aux essais de puissants engins nucléaires dans l'atmosphère est un des facteurs du changement d'attitude. De fait, la préoccupation que le phénomène fit naître dans tous les milieux mena à la création, en 1961, d'un établissement unique en son genre, le Laboratoire international de radioactivité marine de l'AIEA, à Monaco (LIRM).

Dans le même temps, des incidents de proportions catastrophiques relatés par la presse mondiale et responsables de maintes autres formes de pollution marine ont brusquement éveillé l'attention du public: le naufrage du *Torrey Canyon* au large des côtes d'Angleterre a révélé les conséquences désastreuses de la pollution par les hydrocarbures; le tragique épisode de l'empoisonnement généralisé par le méthylmercure, à Minamata, au Japon, a fait comprendre les dangers que présentent les métaux lourds; la bioaccumulation des préparations à base de DDT et la fragilisation de la coquille des œufs chez les oiseaux marins et terrestres révélées peu de temps après la parution du *Printemps silencieux* de Rachel Carson ont encore aggravé les craintes que suscitaient déjà les pesticides au chlore.

Il faut dire qu'il y a 30 ans les chimistes ne disposaient généralement pas de méthodes d'analyse permettant de quantifier les contaminants responsables de la pollution et d'apprécier leurs effets. L'intérêt de mesurer les polluants éventuels du milieu marin se faisant de plus en plus évident, on entreprit sans attendre d'adapter les techniques utilisées dans d'autres domaines de la chimie pure et appliquée, et les exposés de nouvelles méthodes accompagnés de leurs résultats ne tardèrent pas à peupler les colonnes des publications scientifiques.

Les premières données publiées manquaient de cohérence, notamment en ce qui concerne les niveaux minimaux. Dans certains cas, les améliorations successives des techniques d'analyse bouleversaient les notions

que l'on avait sur les concentrations de base: diminution apparente de trois ordres de grandeur en 40 ans des concentrations minimales de plomb dans l'eau de mer; de trois ordres de grandeur pour l'étain, en 20 ans; et d'un ordre de grandeur pour le mercure en dix ans. Bien évidemment, toutes ces variations étaient des artefacts résultant de la plus grande précision des analyses à mesure que l'on comprenait mieux les problèmes dus à la contamination des échantillons et aux interférences d'ordre méthodologique.

Garantir la qualité des données

Pour suivre l'évolution dans le temps et dans l'espace des concentrations de contaminants, pour établir des critères (et, dans certains cas, une législation) garantissant la qualité des eaux côtières, et pour bien interpréter les études des effets biologiques, il faut évidemment disposer de données comparables et aussi précises que possible. L'assurance de la qualité de l'information n'est pas tâche facile et elle échappait alors à la compétence des organisations nationales, notamment lorsqu'il s'agissait de phénomènes transfrontaliers. Seul laboratoire du Système des Nations Unies capable d'étudier la pollution des mers, le LIRM était tout indiqué pour se charger d'organiser des opérations d'étalonnage interlaboratoires dans le monde entier.

La première opération de ce genre menée par lui date d'il y a tout juste un peu plus de 18 ans; il s'agissait de l'occurrence des radionucléides contenus dans les biotes et les sédiments marins. La radioactivité du milieu marin est principalement due à la présence de radionucléides naturels et les analyses doivent être faites avec le plus grand soin si l'on veut distinguer les contaminants radioactifs artificiels et les mesurer avec précision, notamment quand il s'agit d'émetteurs alpha transuraniens, tel le plutonium. Si l'on ne procède pas à une séparation chimique très fine, le signal provenant du plutonium (239 et 240) peut être complètement masqué par celui de certains isotopes naturels de l'uranium. Les laboratoires qui avaient accepté de participer à l'opération d'étalonnage du LIRM ont reçu des échantillons de matière préalablement déshydratée, broyée et bien homogénéisée. Les résultats des analyses des différents laboratoires ont été collationnés et leur ensemble a fait

M. Walton est directeur du Laboratoire international de radioactivité marine de l'AIEA, à Monaco; M. Noshkin est chef de la Section de radiogéochimie de ce laboratoire et M. Lee est chef de groupe à la Section d'étude du milieu marin.

l'objet d'un traitement statistique. A partir des valeurs centrales de chacun des paramètres étudiés et de la dispersion autour de cette valeur, on a pu évaluer la performance analytique de chaque laboratoire et de l'ensemble du groupe. Si les résultats étaient bien groupés (nous pouvions en conséquence considérer la valeur centrale comme la mesure juste du paramètre étudié), la matière distribuée était certifiée et pouvait alors servir d'étalon à d'autres laboratoires pour vérifier la précision et la justesse de leurs propres méthodes analytiques.

Un «cercle mondial» d'analystes

Au fil des années, le nombre des laboratoires qui participent régulièrement aux opérations d'étalonnage du LIRM n'a cessé d'augmenter et une sorte de «cercle mondial» d'analystes s'est ainsi constituée. Comme les techniques nucléaires peuvent servir à l'analyse d'autres contaminants du milieu marin, en particulier les métaux à l'état de trace (par activation neutronique, par exemple), le «cercle» n'a pas tardé à adopter lui aussi ces méthodes. Les laboratoires utilisant les méthodes classiques (non nucléaires) d'analyse ont ainsi eu l'occasion de comparer leurs résultats à ceux que leurs homologues devaient aux raffinements des techniques nucléaires. Vers la fin des années 70, le LIRM se confirmait dans son rôle de centre mondial du contrôle de la qualité de

l'information sur les contaminants des mers. Plusieurs organismes des Nations Unies — notamment le Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE) et la Commission océanographique intergouvernementale de l'Organisation des Nations Unies pour l'éducation, la science et la culture (UNESCO) — ont demandé au Laboratoire de les aider à organiser des programmes d'assurance de la qualité concernant les contaminants organiques (pesticides, hydrocarbures du pétrole, etc.). A l'heure actuelle, le «cercle» groupe près de 100 établissements et plus de 300 participants (*voir la carte*).

Mener une opération d'étalonnage pour une telle équipe n'est pas une petite affaire. La préparation d'échantillons de chair de moules, par exemple, implique la collecte de plus d'une demi-tonne de moules, leur extraction de la coquille, suivie de déshydratation, broyage et malaxage des tissus jusqu'à ce que l'on obtienne une masse chimiquement homogène. Le contrôle de l'homogénéité est une longue opération qui exige beaucoup de soin et l'on ne distribue les échantillons qu'après avoir soumis 10 sous-échantillons à 10 analyses successives visant à doser quatre métaux différents présents à l'état de trace; l'homogénéité du lot est ainsi garantie à 95% de probabilité.

Certaines opérations sont encore beaucoup plus difficiles à organiser, en particulier s'il s'agit de mesurer

Etablissements participant aux opérations de contrôle de la qualité organisées par le Laboratoire international de radioactivité marine



Près de 100 établissements du monde entier participent aux opérations d'étalonnage interlaboratoires organisées par le LIRM de Monaco en vue du contrôle de la qualité des mesures de la contamination des mers.

des concentrations infinitésimales de contaminants ou si la substance à étudier risque de subir d'importantes modifications chimiques pendant le transport ou la conservation. Quant aux produits de fission, ce sont des fûts de 50 litres d'eau de mer que le LIRM doit envoyer de par le monde (sans parler du problème du prélèvement d'échantillons de cette importance). Pour mesurer la contamination de l'eau de mer par les produits organométalliques qui entrent dans la composition de certaines peintures protectrices des coques de bateaux, il s'est avéré plus économique de réunir les participants à Monaco où ils ont pu à la fois prélever et prétraiter sur place les échantillons nécessaires.

Les résultats

Les résultats de ces opérations à l'échelle mondiale nous permettent d'évaluer les progrès du groupe de participants dans l'analyse des contaminants, de juger de la performance de chaque laboratoire par rapport à l'ensemble et de détecter éventuellement les erreurs systématiques imputables à certaines méthodes analytiques. Les résultats faux de toute évidence (souvent par erreur de calcul) sont écartés et le laboratoire responsable est invité à revoir ses méthodes de manipulation et d'analyse.

Au cours des quelque 33 opérations menées au cours des dix dernières années, plus de 20 000 dosages de contaminants métalliques et organiques ont été faits dans des matières aussi diverses que le poisson, les végétaux marins, les moules, les huîtres, les sédiments côtiers et pélagiques, et le zooplancton, dont plusieurs sont maintenant proposées comme étalons par le service de l'AIEA chargé du contrôle de la qualité des analyses.

La précision du dosage d'un contaminant d'un échantillon prélevé dans l'environnement dépend en partie de la nature de la matière analysée et de la concentration de la substance à doser (en général, plus la concentration est faible et plus l'analyse est délicate). Chaque matière, ou matrice selon l'expression préférée des chimistes, pose des problèmes particuliers au moment de son analyse (y compris les interférences chimiques éventuelles). Il ne suffit pas d'étalonner l'instrument de mesure avec un spécimen idéal pour que le résultat de la mesure d'un échantillon réel se place sur la courbe d'étalonnage. Les valeurs obtenues doivent être validées par comparaison avec des mesures faites sur des matières réelles de composition connue. C'est là que les matières de référence de l'AIEA prouvent toute leur utilité, car elles permettent à l'analyste de vérifier périodiquement la qualité de ses résultats. Notons à ce propos que certaines revues scientifiques n'acceptent de publier des résultats que s'ils portent mention expresse de l'usage d'une matière de référence.

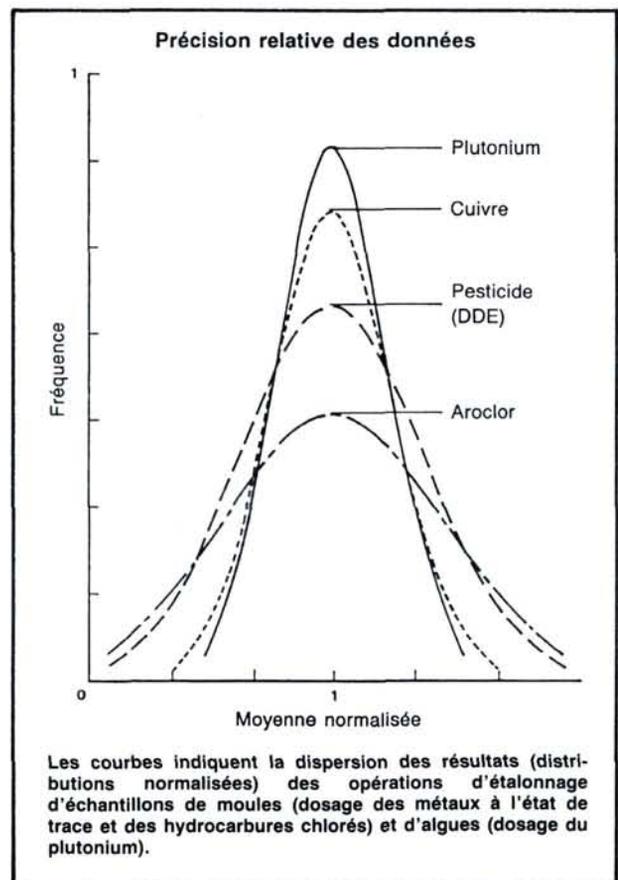
Précision de l'information

On peut se demander quelle est la précision des résultats d'analyse. Les valeurs obtenues avec les échantillons de moules (pour les métaux à l'état de trace et les hydrocarbures chlorés) et d'algues (pour le plutonium) sont à première vue plutôt surprenantes (voir le graphique). Le cuivre, par exemple, peut se doser avec une assez grande précision (le coefficient de variation, qui indique la dispersion, se situe généralement entre 25 et

35%). En revanche, l'Aroclor, mélange à base de PCB (hydrocarbure chloré très toxique utilisé dans les transformateurs électriques), ne se prête qu'à des mesures très peu précises (coefficient de variation entre 70 et 85%). Par ailleurs, le dosage des radionucléides peut être étonnamment précis, si l'on considère en particulier la difficulté de mesurer les émetteurs alpha tels que le plutonium (239 et 240) aux faibles concentrations présentes dans l'environnement. Cela est probablement dû aux méthodes très spécialisées des 45 laboratoires qui communiquent leurs résultats (nombre d'analyses de ces laboratoires ont été formés à Monaco). En revanche, l'imprécision du dosage des pesticides (DDE par exemple) et des hydrocarbures chlorés ne nous permet guère de déterminer les concentrations de ces contaminants critiques dans l'environnement et appelle une concertation internationale dans l'avenir.

Activités régionales

Tous les travaux du LIRM ne sont pas à l'échelle mondiale. En collaboration avec le programme du PNUD sur les mers régionales, le Laboratoire a organisé depuis 1983 des opérations spéciales d'étalonnage pour les contaminants non nucléaires du bassin méditerranéen (MEDPOL), du golfe Persique (ROPME), de l'Afrique occidentale et centrale (WACAF), des mers de l'Asie de l'Est et, plus récemment, de l'Amérique du Sud à l'intention de la Commission permanente du Pacifique-Sud. Ce travail a été grandement facilité par la création, en 1986, d'une section d'étude du milieu marin au Laboratoire, qui s'occupe précisément des contaminants non nucléaires en collaboration avec d'autres orga-



nismes. Les activités de cette section en collaboration avec le PNUE et la Commission océanographique intergouvernementale facilitent toutes les procédures d'assurance de la qualité dans les régions intéressées. En coopération avec le PNUE, la Commission océanographique, l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture, l'Organisation mondiale de la santé et l'Organisation météorologique mondiale, le Laboratoire publie un long recueil de méthodes de référence éprouvées pour l'étude de la pollution des mers. On y trouve un ensemble de techniques fiables et de recommandations pour le prélèvement d'échantillons dans le milieu marin, le dosage de nombreux contaminants chimiques et microbiologiques, la détermination des effets biologiques des contaminants et l'organisation de programmes de contrôle de la qualité. Le Laboratoire participe également à des réunions de groupes d'experts internationaux qui ont pour tâche de rationaliser la diffusion de méthodologies fiables et de matières de référence normalisées.

Encourager la participation

Les opérations d'étalonnage renseignent sur la qualité des résultats obtenus par les laboratoires qui veulent bien les communiquer, mais que dire des laboratoires qui n'envoient pas de résultats ou restent en dehors du circuit ? Il est regrettable que, bien souvent, quelque 50% seulement des participants initiaux décident de communiquer leurs résultats. Il y a à cela plusieurs raisons, notamment d'ordre technique, telles que les pannes de matériel, le manque de personnel ou encore la crainte du laboratoire de ne pas être à la hauteur, cette dernière se justifiant d'autant moins que les opérations ont un caractère tout à fait confidentiel.

La section d'étude du milieu marin s'est efforcée récemment, dans le cadre du programme d'appui général et en collaboration avec le PNUE, de résoudre le problème des défections. Les laboratoires que l'on décide d'aider reçoivent la visite de membres de la section qui ont mission d'analyser les problèmes particuliers que rencontrent ces laboratoires. Ils invitent alors un ou plusieurs membres du personnel du laboratoire à suivre un des cours de formation organisés par la section. Le cours terminé, un spécialiste et un ingénieur électronicien de la section se rendent de nouveau au laboratoire pour y participer à une opération de surveillance de routine (l'électronicien en profite pour vérifier le matériel, et donner des conseils sur la manière convenable de l'étalonner et d'en assurer la maintenance). En outre, et c'est là le plus important, le spécialiste enseigne au personnel du laboratoire la manière de préparer et d'étalonner des matières de référence interne en vue du contrôle de la qualité, et prend des dispositions pour rester en rapport avec le laboratoire, après son retour à Monaco. Le contrôle de la qualité à l'aide de ces matières est un moyen très efficace de garantir au jour le jour la précision et la justesse des mesures. Une vérification à l'aide de la matière de référence interne se fait toutes les dix analyses, et les résultats sont reportés sur un graphique de contrôle de la qualité. Un coup d'œil suffit pour voir si la qualité faiblit (le graphique comporte des repères à cette fin), et l'on ne reprend les analyses de nouveaux échantillons que lorsque le problème est résolu. Les

laboratoires qui suivent cette méthode devraient toujours obtenir de bons résultats lors d'opérations d'étalonnage interlaboratoires.

Assurance de la qualité

Le LIRM, désormais secondé par sa section d'étude du milieu marin, s'est occupé tout particulièrement, au cours des dix dernières années, des laboratoires du bassin méditerranéen. Grâce aux opérations d'étalonnage, la méthode globale d'assurance de la qualité fonctionne (*voir le graphique*).

La première opération (avant que le programme MEDPOL du PNUE ne soit lancé) a révélé que les laboratoires du bassin méditerranéen n'étaient pas au niveau de la moyenne mondiale. A mesure que le programme progressait, la qualité des résultats s'est améliorée de façon spectaculaire, de sorte que le programme de surveillance de la Méditerranée contribue désormais très utilement à la protection de l'environnement et au développement de la région.

Une action concertée dans le domaine de l'assurance de la qualité des résultats est nécessaire, et l'AIEA sera appelée à jouer un rôle important dans l'avenir vu son expérience irremplaçable et la réputation qu'elle a acquise dans ce domaine. Dans les prochaines années, la pression qui s'exerce sur les ressources du milieu marin ne fera que croître en fonction de la demande de denrées alimentaires, d'énergie, de matières premières, de transport et d'espaces de loisirs, et aussi du fait que l'homme continuera délibérément de déverser des déchets dans les océans. Cette contrainte imposée à l'environnement sera particulièrement sensible dans les régions côtières. En mettant en œuvre un dispositif flexible d'appui technique, adapté aux problèmes réels de l'environnement, les organismes des Nations Unies s'efforcent de donner aux scientifiques spécialistes du milieu marin les armes nécessaires pour faire face à la situation, non à titre individuel, mais au sein d'une équipe mondiale animée d'une même préoccupation.

