



**Intercomparaison analytique de
produits phytosanitaires sur support
de collecte atmosphérique**

F. MARLIERE

*Unité Qualité de l'air
Direction des Risques Chroniques*

AVRIL 2004

Intercomparaison analytique de produits phytosanitaires sur support de collecte atmosphérique

AVRIL 2004

F. MARLIERE – M. ROUEZ – M- P. STRUB

S. FABLE – J. BEAUMONT

Ce document comporte 68 pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	F. MARLIERE	M-P. STRUB	M. RAMEL
Qualité	Ingénieur de la DRC	Ingénieur de la DRC	Responsable LCSQA
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. RÉSUMÉ	3
2. INTRODUCTION	4
3. LABORATOIRES PARTICIPANTS	4
4. RÉALISATION DES ÉCHANTILLONS	7
5. TRAITEMENT STATISTIQUE DES RÉSULTATS	8
5.1 exploitation statistique.....	8
6. RESULTATS.....	15
6.1 Résultats bruts	15
6.2 Résultats du traitement statistique.....	31
6.3 Discussion	62
7. CONCLUSION	67

1. RESUME

Dans le cadre de l'activité du Laboratoire Central de la Qualité de l'Air (LCSQA), l'INERIS a mené une intercomparaison auprès de 12 laboratoires volontaires et susceptibles de réaliser les analyses de pesticides présents dans les prélèvements d'air ambiant pour les AASQAs répartis sur le territoire national. Elle a comporté 27 composés constituant la liste « INERIS ». L'expérimentation a porté sur une dizaine d'échantillons de mousse dopés à différentes concentrations. Les laboratoires étaient informés de la liste des molécules à rechercher, ainsi que des gammes de concentration. Parmi cette liste, chaque laboratoire a analysé les composés pour lesquels il possédait un savoir-faire, ce dernier n'appartenant pas forcément au domaine de l'air.

Trois dopages ont permis de juger de la compétence analytique (méthodes d'analyse, type d'extraction, appareillage) des laboratoires, tandis qu'un quatrième reflétait leur capacité à traiter un échantillon réel chargé d'autres polluants atmosphériques couramment rencontrés dans les prélèvements des AASQAs (HAP par ex.)

Au vu des résultats bruts, les laboratoires participants disposent d'équipements analytiques permettant d'obtenir une détection satisfaisante sinon optimale. Il n'en est pas de même concernant les équipements mis en œuvre pour l'extraction des mousses où les différences peuvent être notables entre extraction avec piston et flacon en verre, et le soxhlet ou l'ASE.

Un traitement statistique de type « z-score » des données a été réalisé.

D'une manière générale, la reproductibilité analytique interlaboratoire des substances analysées varie de 40 à 50 % en moyenne sur l'ensemble des substances et des dopages.

Globalement, il ressort que l'ensemble des substances sélectionnées pour cet essai d'intercomparaison analytique est analysé de manière correcte, et qu'il n'apparaît pas nécessaire de revoir les procédures d'analyse mises en œuvre.

Quelques laboratoires se distinguent par leurs très bons résultats, d'autres présentent des limites de détection insuffisantes, d'autres encore montrent des difficultés analytiques pour quelques composés. La présence d'impuretés atmosphériques a semblé gêner quelques laboratoires. Dans l'éventualité d'une sous-traitance analytique des échantillons d'AASQAs, il leur appartient d'affiner leur procédure de purification afin d'éviter les phénomènes de coélution.

On notera enfin que certains laboratoires ne savent doser qu'un nombre restreint de composés qu'il conviendrait d'augmenter comparé au nombre de molécules généralement recherchées par les AASQAs.

2. INTRODUCTION

L'INERIS développe une méthodologie de prélèvement et d'analyse de substances phytosanitaires dans le milieu atmosphérique dans le cadre de son action au sein du Laboratoire de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA). Une phase préliminaire d'intercomparaison analytique avait été réalisée en 2001 en adressant à trois laboratoires des mousses dopées par des quantités connues de produits phytosanitaires. Au regard des résultats obtenus, il était apparu nécessaire de renouveler ce type d'essai en élargissant le cercle des laboratoires participants. Ce nouvel essai a été effectué de manière non officielle en vue du recensement des méthodes analytiques mises en œuvres et dans le but d'observer les écarts ou équivalences des résultats et de connaître les capacités des laboratoires à répondre aux besoins de sous-traitance analytique des AASQAs.

L'ensemble contribue à la définition de méthodes d'analyse validées. Il permettra en outre de constituer la base d'une discussion entre laboratoires, et ainsi d'améliorer la cohérence et la fiabilité des analyses sous-traitées par les AASQAs. De taille volontairement limitée compte-tenu de la préparation qu'il nécessite, cet essai a impliqué 12 laboratoires répartis sur le territoire national, l'INERIS étant le douzième participant et le laboratoire organisateur.

Il s'est agi de déterminer la validité et la reproductibilité de l'ensemble du traitement analytique (extraction, concentration, analyse) sur une matrice nouvelle, à savoir les mousses PUF (polyuréthane) désormais très largement utilisées dans les AASQAs.

L'expérimentation a donc été menée, pour chaque laboratoire, sur une dizaine d'échantillons à analyser contenant les pesticides de la liste INERIS (à l'exception du glyphosate) à différentes concentrations. Les laboratoires étaient informés de la liste des molécules à rechercher, ainsi que des gammes de concentration. Parmi cette liste, chaque laboratoire a analysé les composés pour lesquels il possédait un savoir-faire, ce dernier découlant généralement des analyses d'eaux.

La participation à cet essai n'a demandé aucun frais de participation et les analyses ont été réalisées sur les fonds propres de chaque laboratoire. L'exploitation des résultats donnera lieu à leur diffusion anonyme à l'ensemble des participants et conduira à une discussion technique (debriefing) visant à identifier d'éventuels problèmes.

3. LABORATOIRES PARTICIPANTS

Sur la base d'une liste de structures capables d'analyser les traces de pesticides en France, une douzaine de laboratoires a été contactée afin de connaître leur position relative à cet essai. La perspective d'un nouveau marché pour les laboratoires contactés a permis de regrouper relativement rapidement huit laboratoires souhaitant participer. Seuls quatre ont refusé notre offre, déclarant avoir une surcharge de travail pendant cette période ou un manque de savoir-faire dans l'immédiat ou encore amplement assez de travail avec l'analyse des fruits et légumes. Au final, onze laboratoires ont participé à l'essai, à la fois des structures publiques (instituts) et privées. Leur répartition géographique sur le territoire national a été prise en compte afin de faciliter leur éventuel futur contact avec les AASQAs. On notera que quelques uns travaillaient déjà en sous-traitance de certaines AASQAs.

La liste des laboratoires participants (et des personnes contactées) est présentée ci-dessous :

Micropolluants Technologie

Dr Lafargue

Tel : 03 82 88 22 90

Z.I. du Gassion

BP 80293

57108 Thionville

Cereco

Mr Bourdon

Tel : 03 27 21 71 71

Avenue Jean Monnet

59111 Lieu St Amand

Léres

Mme Aimé-Chaumet

Tel : 02 99 02 29 30

Avenue du professeur

Léon Bernard

35043 Rennes

**Institut Européen de
l'environnement de Bordeaux**

Mr Dupeyron

Tel : 05 56 01 84 00

1 rue du Professeur Vèzes

33300 Bordeaux

Laboratoire LARA

Mme Alonso Stéphanie

Tel : 05 61 49 24 28

75 voie du TOEC

31300 Toulouse

**Laboratoire d'analyses
de Brest Océan**

Mr Dussauze

Tel : 02 98 34 11 00

120 rue A. De Rochon

BP 52

29280 Plouzané

Ianesco Chimie

Mme Gourmaud Marie-Jeanne

Tel : 05 49 44 76 13

3 rue Raoul Follereau

BP 90974

86038 Poitiers

Wolff Environnement

Mr Hennequin

Tel : 01 69 36 51 89

7 rue Jean Mermoz

Z.I. St Guenault

91031 Evry

Institut Pasteur

Mr Lacoste Philippe

Tel : 03 20 87 73 62

1 rue du Professeur Calmette

BP 245

59019 Lille

CARSO

Mr Schnepf / Mme Telouk

Tel : 06 73 67 78 95

321 avenue Jean Jaurès

69362 Lyon

CEDRA

Mr Tsaconaf

Tel : 03 80 32 03 10

3 rue de Mardors

21560 Couternon

4. REALISATION DES ECHANTILLONS

Des solutions de dopage ont été préparées à partir de solutions mères concentrées conservées à -20°C . Afin de limiter les interactions entre produits, les composés ont été séparés selon leur famille chimique. Nous avons utilisé quatre solutions de dopage contenant les 27 produits à rechercher. Ont été regroupés les organochlorés et organophosphorés d'une part, les amides, les triazines et les urées substituées d'autre part et enfin, en deux solutions, les pesticides appartenant à d'autres groupes ou représentant parfois une famille à eux-seuls comme l'oxadiazon ou la perméthrine.

Quatre niveaux de dopage ont été réalisées. Chaque niveau a été dupliqué (échantillons Cx et Cx bis) afin de vérifier la répétabilité des mesures pour une concentration donnée, mais également de pallier les éventuelles pertes d'un échantillon lors d'erreurs de manipulation sur une mousse. En complément des mousses dopées, les laboratoires ont disposé de mousses vierges pour la réalisation de leurs blancs analytiques.

Ainsi, dans un premier temps, chaque laboratoire a reçu huit mousses ; deux blancs (C0 et C0 bis) et deux fois trois concentrations (C1, C1bis, C2, C2bis, C3, C3bis). L'INERIS, en tant qu'organisateur de l'essai, a reçu cinq fois plus d'échantillons que les participants pour s'assurer de la fiabilité du dopage, soit quarante mousses (10 fois les trois concentrations et dix blancs).

Les dopages ont été déterminées de manière à obtenir des niveaux du même ordre de grandeur que ceux rencontrés lors des campagnes de mesures. Dans l'air, les pesticides sont détectés à des concentrations s'échelonnant du $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (niveau de fond) à $250 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (proximité de pulvérisation). Les trois concentrations retenues pour les dopages sont : 1, 10 et $50 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$. Avec l'hypothèse d'un prélèvement grand volume à $30 \text{ m}^3\cdot\text{heure}^{-1}$ pendant 24 heures (soit 720 m^3 prélevés), on obtient des dopages de 720 ng, 7.2 μg et 36 μg par composé dans chaque mousse PUF. Ces valeurs ont été reproduites en injectant 1.75, 17.5 et 80 μl des solutions de dopage.

Contrairement à ces dopages, réalisés sur une matrice propre, une quatrième concentration a été réalisée, mais sur des mousses qui ont été placées, avant dopage, deux heures durant sur des DIGITEL en fonctionnement sur le site de l'INERIS. Cet essai devrait permettre de reproduire plus précisément les conditions réelles de mesures en ajoutant aux mousses des impuretés et notamment des HAP ou autres substances susceptibles de perturber les analyses ou d'interagir avec les composés injectés. Ces mousses ont été dopées à une concentration intermédiaire en injectant 40 μl des solutions de dopage.

En pratique, l'ensemble des manipulations de cet essai (dopage, emballage, étiquetage,...) a été réalisé par un opérateur unique. Les échantillons d'une même série ont été préparés le même jour, puis ont été placés au congélateur (-20°C) en attendant d'être expédiés. Le temps de conservation des échantillons est identique pour une même série et n'a pas excédé 24 h sur l'ensemble des séries préparées. Par concentration, l'attribution des échantillons à chaque laboratoire se fait aléatoirement. Les mousses dopées, emballées et étiquetées (stockées au congélateur) ont été placées au hasard dans des cartons rembourrés (isolant) et munis de 2 blocs réfrigérants puis ont été envoyées en colis « express ». Les laboratoires ont été préalablement prévenus de la date d'expédition du colis. Le laboratoire de chromatographie de l'INERIS a reçu les échantillons dans les mêmes délais d'expédition que les autres laboratoires (24 h maximum) après la mise sous carton.

Chaque laboratoire a mis en œuvre sa propre méthode d'analyse suivant son expérience du domaine « pesticides » et son équipement. Les résultats ont été retournés exprimés en µg pour chacune des substances analysées, les dates des différents traitements (extraction, analyse) étant précisés.

5. TRAITEMENT STATISTIQUE DES RESULTATS

L'exploitation statistique des résultats a été réalisée au moyen d'applications développées à l'INERIS dans le cadre d'essais d'aptitude portant sur l'analyse des eaux. Ces derniers sont réalisés « en routine » au laboratoire de chimie analytique environnementale et ont donc nécessité un traitement statistique préconçu et normalisé.

Le traitement peut se résumer aux étapes suivantes :

- Saisie des résultats
- Recherche de la normalité de la population
- Recherche d'aberrants éventuels par les experts
- Recherche d'aberrants éventuels par traitement statistique
 - Test de Cochran : étude des variances intralaboratoires
 - Test de Grubbs : étude des moyennes interlaboratoires

5.1 EXPLOITATION STATISTIQUE

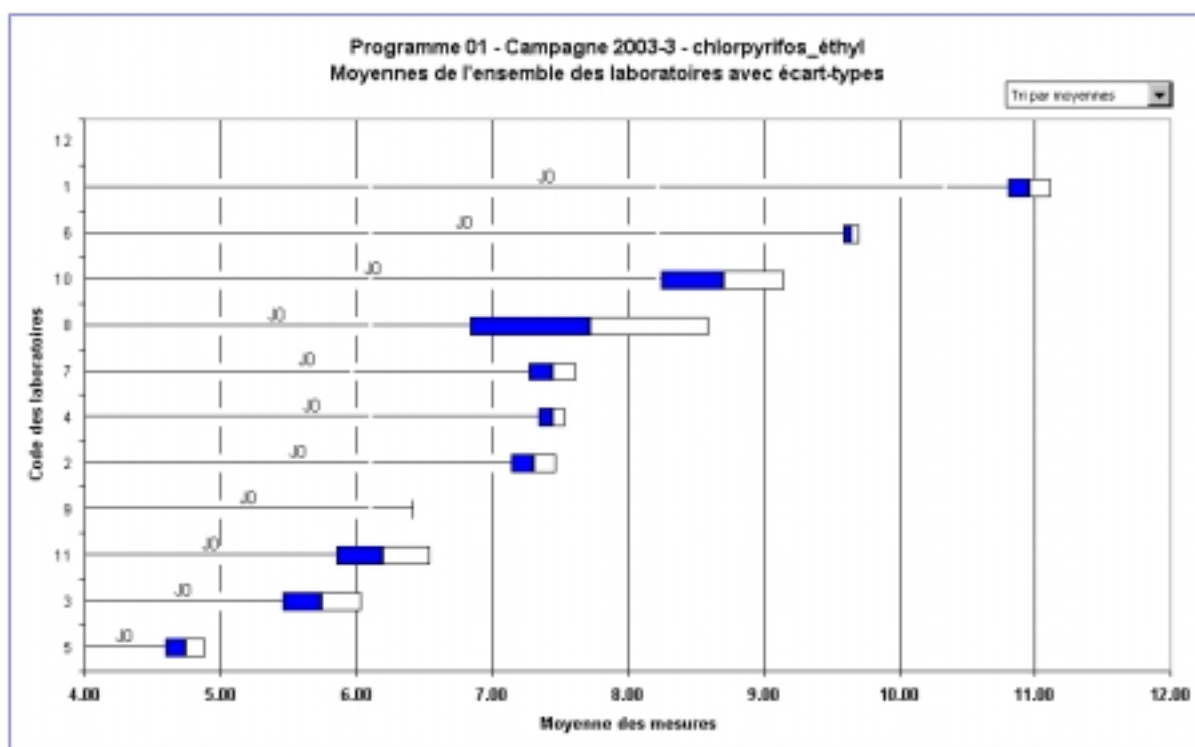
L'application informatique, mise au point à l'INERIS par le Laboratoire d'Informatique et d'Instrumentation pour l'Environnement, utilise le langage de programmation Visual Basic et fonctionne sous Excel. Elle est articulée autour de quatre étapes successives:

- Préparation Statistique en vue de l'Avis des Experts (arrondissement des décimales, ajout de formules statistiques, insertion des graphes et de la droite de Henry)
- Intégration des Avis des Experts par marquage des laboratoires écartés
- Analyse statistique (Recherche de valeurs aberrantes menée conformément à la norme NF ISO 5725-2 § 7.3.2)
- Présentation de l'ensemble des résultats statistiques sous forme de tableaux et de graphiques (détermination des valeurs de référence : moyenne consensuelle, écart type associé, z score, etc....)

Etape de saisie et de préparation statistique des données

Les données traitées sous Excel regroupent l'ensemble des résultats de l'ensemble des participants, la moyenne globale et l'écart type pour chaque participant ainsi que la moyenne et l'écart type de l'ensemble de la population pour chacun des paramètres étudiés, ici les différentes substances analysées..

La figure suivante présente un exemple de feuille graphique réalisée par l'application pour la présentation des moyennes et des écarts types de l'ensemble des laboratoires dans le cas du chlorpyrifos.

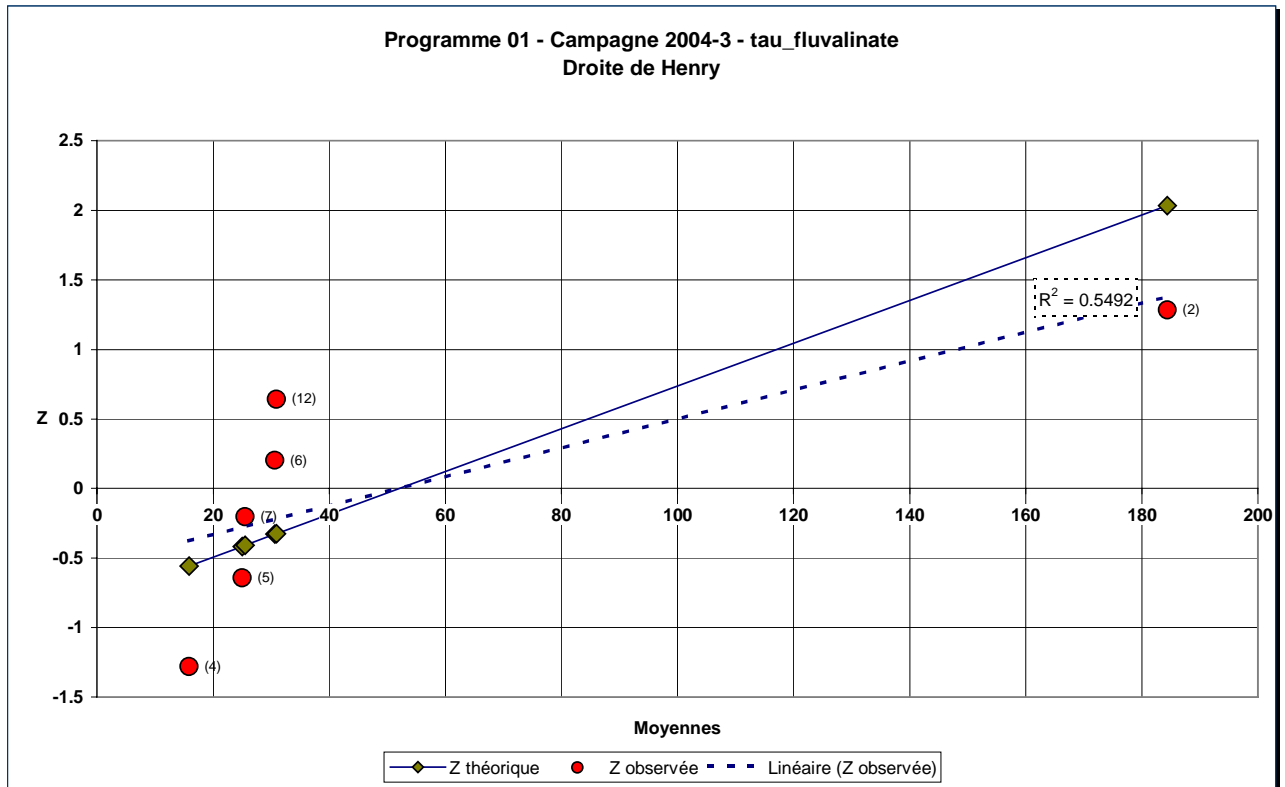


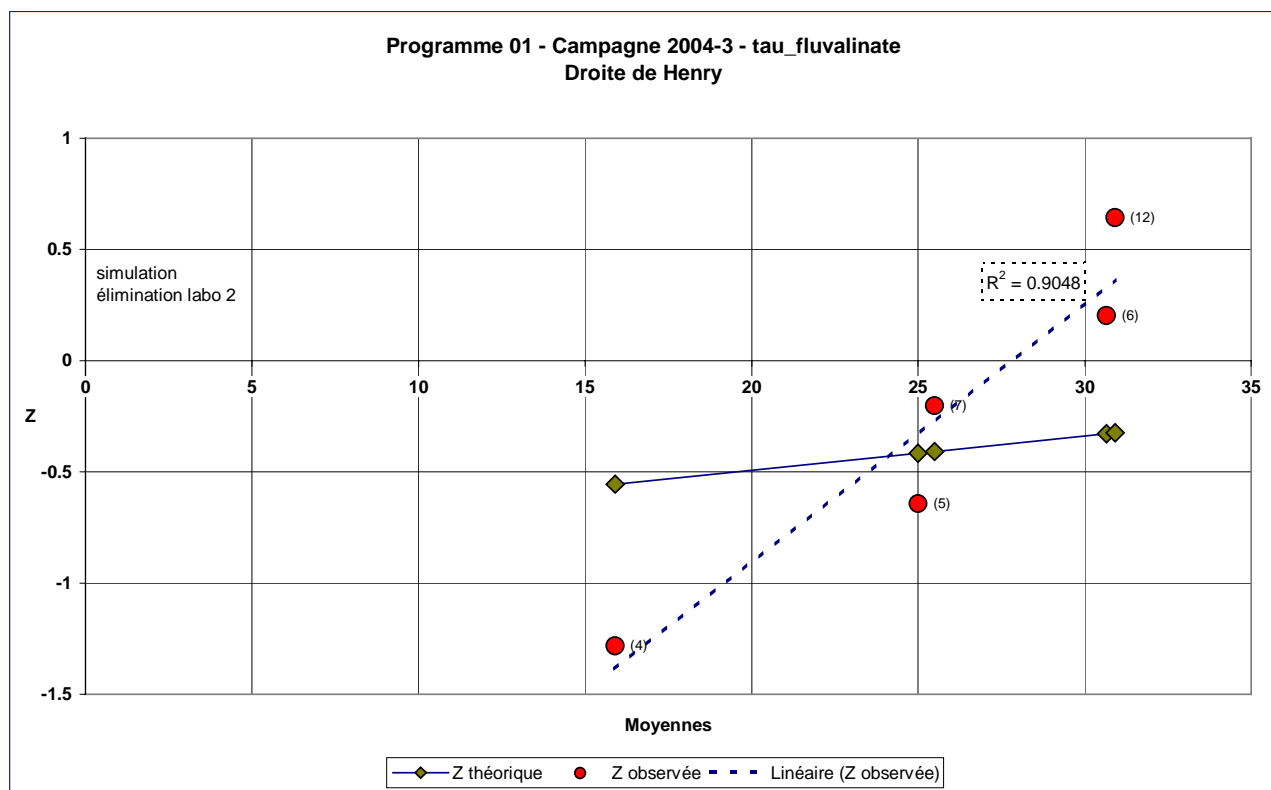
La droite de Henry, tracée à partir des résultats de tous les participants, permet de visualiser la pertinence de l'hypothèse de départ (nécessaire au traitement statistique) selon laquelle les résultats d'analyse des participants concernant un paramètre (composé) peuvent être décrits par une loi normale. La droite théorique représente la répartition des résultats appartenant à une population idéale décrite par une loi normale ; la courbe des valeurs observées est superposée à cette courbe théorique en vue de l'avis des experts.

Elimination des résultats aberrants par avis d’experts

L’ « **intégration des avis des experts** » par marquage des laboratoires écartés constitue la seconde étape du traitement des données. Elle permet d’écarter du traitement statistique certains laboratoires ou certaines données d’un participant jugées aberrantes. Les droites de Henri facilitent ce travail. En effet, il est possible, sur ces courbes, de représenter l’effet de la mise à l’écart des résultats litigieux. A titre d’exemple, les figures suivantes présentent la représentation graphique des résultats fournie par le traitement statistique dans le cas particulier du tau-fluvalinate, respectivement avant et après avoir écarté le résultat du laboratoire 2 pour valeur aberrante.

En vert, figurent les points de la droite théorique et, en rouge, les résultats observés, le coefficient R^2 indiquant le niveau de corrélation entre les deux. La mise à l’écart de certains résultats permet d’améliorer sensiblement cette corrélation.





A partir de ces courbes, le rôle de l'expert technique est d'écarter ou au contraire d'accepter ces résultats comme appartenant ou non à une population de participants :

- ayant une maîtrise homogène de la mesure du paramètre.
- ayant reçu un matériau d'essai correct.
- n'ayant pas fait d'erreur de calcul.
- décrite par une Loi Normale.

Elimination des valeurs aberrantes par analyse statistique.

L'analyse statistique proprement dite peut, après ces étapes, être lancée. Son interprétation fait intervenir les notions suivantes :

La recherche des valeurs aberrantes est menée conformément à la norme NF ISO 5725-2, § 7.3.2. Le test de Cochran analyse la variabilité intralaboratoire et permet d'établir un écart type de référence pour un paramètre. Le test de Grubbs repose sur la variabilité interlaboratoire et permet d'établir les moyennes de référence.

Dans la suite du texte, l'expression « population » désigne l'ensemble des résultats correspondant à un paramètre : $\{X_{i1}, X_{i2}\}$, pour i allant de 1 à n , n étant le nombre total de participants.

Test de Cochran

A partir des écarts-types S_i des $\{X_{i1}, X_{i2}\}$ de la population, classés par ordre croissant, la statistique de Cochran C est calculée pour le candidat présentant l'écart-type le plus élevé :

$$C = \frac{S_{\max}^2}{\sum_{i=1}^n S_i^2}$$

La valeur de C est ensuite comparée aux valeurs tabulées dans la norme NF ISO 5725-2, § 8.1- tableau 4-p.23.

- Si $C \leq$ valeur critique à 5 % tabulée dans la littérature, le candidat est accepté comme correct pour le paramètre considéré ;
- Si $C >$ valeur critique à 5 % tabulée dans la littérature, et si $C \leq$ valeur critique à 1 % tabulée dans la littérature, le candidat est considéré comme douteux pour le paramètre considéré ;
- Si $C >$ valeur critique à 1 % tabulée dans la littérature, le candidat est considéré comme aberrant pour le paramètre considéré ;

Le test de Cochran est réalisé de manière itérative jusqu'à ce qu'aucun point aberrant ou douteux ne soit plus détecté. A chaque itération, la population est réduite d'un individu : les numérateurs et dénominateurs de C , ainsi que les valeurs critiques à 5% et 1 %, changent.

Lorsque l'écart-type est nul (du fait des duplicas lors de la saisie ou de la maîtrise des participants), il n'est pas possible de réaliser le test de Cochran (division par la somme des variances dans la formule). Ces cas ont été traités en acceptant l'ensemble des laboratoires pour le critère considéré.

L'écart-type S caractéristique de la population pour un paramètre est construit après élimination des points douteux ou aberrants.

Test de Grubbs

A partir des moyennes X_i des $\{X_{i1}, X_{i2}\}$ de la population, classées par ordre croissant, la statistique de Grubbs G est calculée pour chaque valeur extrême $X_{i \max}$ ou $X_{i \min}$:

$$G_{\max} = \frac{X_{i \max} - \bar{X}}{S}$$

avec : \bar{X} = moyenne des X_i ,

S = écart-type sur la population des X_i

La valeur de G est ensuite comparée aux valeurs tabulées dans la littérature en se référant à Grubbs et Beck :

- Si $G \leq$ valeur critique à 5 % tabulée dans la littérature, le candidat est accepté comme correct pour le paramètre considéré ;
- Si $G >$ valeur critique à 5 % tabulée dans la littérature, et si $G \leq$ valeur critique à 1 % tabulée dans la littérature, le candidat est considéré comme douteux pour le paramètre considéré ;
- Si $G >$ valeur critique à 1 % tabulée dans la littérature, le candidat est considéré comme aberrant pour le paramètre considéré ;

Le test de Grubbs est réalisé de manière itérative, alternativement à l'extrémité haute et à l'extrémité basse de la population, jusqu'à ce qu'aucun point aberrant ou douteux ne soit plus détecté. A chaque itération, la population est réduite d'un individu : les numérateurs et dénominateurs de G , ainsi que les valeurs critiques à 5% et 1 % sont différents.

La moyenne M caractéristique de la population pour un paramètre est construite après élimination des points douteux ou aberrants

Détermination des valeurs de référence : moyenne consensuelle et écart-type associé

A l'issue des tests de Cochran et Grubbs, les valeurs isolées sont signalées par un dièse (#) et les valeurs aberrantes par un double dollar (\$\$) suivi de la valeur du test puis de la valeur critique.

Le logiciel calcule ensuite les moyennes et les écart-types par paramètre sur l'ensemble des laboratoires, puis sur les laboratoires non aberrants uniquement afin d'établir les valeurs de référence.

Attribution d'un critère d'évaluation à chaque participant pour chaque paramètre

Il existe plusieurs façons d'attribuer un critère d'évaluation de la compétence ou de la performance de chaque participant pour chaque paramètre. Le critère d'évaluation de la performance d'un participant le plus souvent utilisé est le Z score.

Un score en Z, ou z-score, peut être construit pour chaque candidat et chaque paramètre : le Z-score du candidat i est obtenu par application de la formule :

$$Z_i = \frac{\bar{X}_i - \bar{X}}{S}$$

Il est défini au niveau international comme la mesure standardisée du biais du laboratoire. La population des scores en Z relative à un paramètre présente la même distribution que celle de \bar{X}_i , avec comme principale caractéristique d'être centrée sur zéro et d'avoir un écart-type égal à 1. Elle n'est donc pas liée au niveau de concentration.

Les critères d'interprétation communément acceptés sont les suivants :

$Z_i < 2$: score satisfaisant ;

$2 \leq Z_i \leq 3$: score discutable nécessitant une surveillance ou une action préventive ;

$3 < Z_i$: score insatisfaisant nécessitant une action corrective.

Homogénéité des matériaux d'essai

Une fois les résultats aberrants déterminés, le calcul de l'homogénéité des matériaux d'essai peut être réalisé.

L'homogénéité des matériaux d'essai a été vérifiée par la relation $\frac{S_s}{S} \leq 0.3$

où S_s = écart type d'échantillonnage des matériaux de contrôle

S = écart type global des résultats des participants hors aberrants

Cette relation doit être établie pour chaque pesticide à chaque concentration de dopage. Elle permet d'affirmer que le matériau d'essai implique un écart maximal de 30% sur les résultats obtenus.

L'écart type d'échantillonnage S_s a été calculé à partir d'écarts type de répétabilité analytique déterminés courant 2002 lors d'essais internes au laboratoire de chimie environnementale de l'INERIS selon:

$$S_s^2 = S_x^2 - \frac{S_r^2}{2}$$

avec S_x = écart type global des échantillons de contrôle

S_r = écart type de répétabilité analytique

6. RESULTATS

Le test d'homogénéité a été réalisé sur l'ensemble des échantillons de contrôle pour chaque série de dopage. Pour chaque série, l'homogénéité est vérifiée à plus de 80 %.

Les résultats de l'essai d'aptitude ont fait l'objet, dans un premier temps d'un dépouillement et d'une exploitation « classique » avec calcul de moyennes, écart-types et pourcentages d'écart. Cette exploitation a été effectuée en prenant pour référence la concentration théorique de chaque composé pour chacun des dopages. Dans un second temps, une exploitation « statistique » a été effectuée selon la description faite plus haut.

Un numéro a été attribué à chaque laboratoire afin de préserver la confidentialité des résultats. Chaque laboratoire est informé de son numéro d'attribution.

6.1 RESULTATS BRUTS

Les paramètres propres aux conditions de traitement des échantillons de l'essai pour chaque laboratoire participant (dates de prise en charge, techniques d'extraction et d'analyse), y compris l'INERIS, sont résumés dans le tableau ci-dessous.

On note que la plupart des laboratoires mettent en œuvre la technique d'extraction classique au Soxhlet, et celle de l'ASE plus récente. De même le dichlorométhane est largement utilisé, seul ou en mélange. Deux laboratoires (n°6 et n°1) se distinguent par la mise en œuvre respectivement d'une technique ultrason et d'une association flacon/piston.

Les résultats bruts sont regroupés sous forme de tableaux pour chaque concentration où sont également mentionnées les valeurs moyennes, écarts type et les intervalles de confiance à 95 % (moyenne ± 2 écart-types) pour chaque pesticide. Ils permettent d'apprécier la dispersion des résultats.

Deux tableaux synthétisent ensuite les données des tableaux précédents par substance, en reprenant les quantités dopées, les moyennes et écart-types des résultats et précisent l'incertitude élargie ($2 \times \sigma / \sqrt{n}$) associée à la valeur moyenne calculée sur l'ensemble des résultats d'analyse d'une part (tableau 1), sur les seuls résultats du laboratoire organisateur d'autre part (tableau 2). L'incertitude est exprimée en pourcentage de la concentration moyenne. Cette valeur détermine la manière dont la moyenne arithmétique se rapproche de la valeur vraie. On note que les incertitudes sur les moyennes calculées sont de l'ordre de 30 % quelle que soit la concentration de dopage. Du tracé de ces incertitudes sous forme d'histogrammes, on retire que certaines substances, l'incertitude associée à la concentration moyenne est nettement inférieure au niveau moyen de 30 % (atrazine, chlorpyrifos-ethyl, diazinon, lindane, oxadiazon,...), d'autres sensiblement plus élevées (deltaméthrine, diflufenicanil, diuron, epoxyconazole, krésoxim-méthyl, tafluvalinate, trifluraline). On observera que l'incertitude est plus élevée pour la plupart des substances dans le cas du dopage « pollué » C4.

L'incertitude sur la moyenne calculée des résultats de l'INERIS est de l'ordre de 6 à 10 %, avec une tendance décroissante en moyenne avec la quantité dopée.

Les graphiques présentant les résultats par laboratoire exprimés en pourcentage d'écart par rapport à la valeur théorique sont regroupés ci-après. L'échelle des écarts a volontairement été écartée à +/- 100% afin de mieux visualiser les écarts peu importants.

Conditions de réception, d'extraction et d'analyse des échantillons

laboratoire	réception		extraction				analyses		
			dates		conditions	dates		appareillage	
	exp 1	exp 2	éch 1	éch 2		éch 1	éch 2		
n°9	06-juin	25-juil	06-juin	25-juil	soxhlet éther diéthil/hexane 10/90 pdt 16h	11-juin	29-juil	GC/MSD mode SIM	
n°6	06-juin	25-juil	12-juin	09-juil	ultrasons dichlorométhane / acétone	25-juin	10-août	HPLC-DAD / GC-ECD-NPD-MSD	
n°10	NR	26-juil	NR	30-juil	soxhlet dichlorométhane 12h	NR	28-août	LC-MS-DAD / GC-MS	
n°8	06-juin	25-juil	18-juin	26-juil	ASE dichlorométhane	18-juin	21-juil	GC-MS / HPLC-MS	
n°7	NR	25-juil	NR	01-août	ASE hexane/dichlorométhane 80/20	NR	03-août	GC-MS / HPLC-UV	
n°1	06-juin	26-juil	08-juil	12-août	flacon+piston en verre et méthanol	08-juil	18-août	GC-MS	
n°11	06-juin	25-juil	19-juin	25-juil	ASE hexane/dichlorométhane 50/50	10-juil	01-oct	HPLC-DAD / GC-MS-ECD	
n°5	06-juin	25-juil	10-juin	26-juil	soxhlet éther diéthil/hexane 5/95 pdt 8h	02-juil	19-août	HPLC-DAD / GC - MS	
n°3	06-juin	25-juil	19-juin	30-juil	soxhlet dichlorométhane pdt 16h	12-juin	02-août	GC-ECD-NPD	
n°4	06-juin	NR	NR	NR	soxhlet dichlorométhane	NR	NR	HPLC / GC-ECD-NPD-MS	
n°2	06-juin	26-juil	NR	NR	NR	NR	NR	NR	
n°12	06-juin	25-juil	01-août	12-août	ASE dichlorométhane	23-août	24-août	HPLC-DAD / GC-ECD-TSD	

NR : non renseigné.

Concentration C1 : résultats des onze participants à l'essai d'intercomparaison d'analyses de pesticides fixés sur mousses PUF

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	INERIS	[C] théorique	Moy (μ)	Ectype (σ)	μ(-2σ)	μ(+2σ)													
alachlore	1,99	1,73	1,87	1,89	1,2	1,1	1,83	1,93	1,75	1,83	1,3	1,3	2,27	2,18	0,72	1,67	1,67	1,35	1,82	< 1	< 1	1,857	1,817	2,18	1,63	0,37	0,90	2,37		
atrazine	0,59	0,61	0,55	0,54					0,69	0,7	1,1	0,8	1,14	0,98	0,22	0,58	0,58	0,63	0,8	< 1	< 1	0,94	0,971	0,71	0,71	0,24	0,23	1,19		
carbaryl	0,22	0,28	0,28	0,31					0,585	0,54	0,9	1,1	< 0,02	< 0,02	0,38			0,64	0,86	< 1	< 1	0,789	0,743	0,70	0,57	0,27	0,03	1,11		
chlorothalonil	0,08	0,04	0,75	0,87			0,46	0,57	1,26	1,455	*	*	1,38	1,45		0,72	0,72	0,99	1,02	< 1	< 1			1,50	0,84	0,46	-0,06	1,76		
chlorpyrifos-éthyl	0,8	1,16	0,69	0,69	0,6	0,5	0,67	0,81	0,665	0,59	1,1	1	0,72	0,68	0,25	0,55	0,55	0,85	0,86	< 1	< 1	0,612	0,556	0,70	0,71	0,21	0,29	1,14		
deltaméthrine	0,51	0,29	< 0,25	< 0,27	0,5	0,4	0,94	0,11	0,69	0,64	1,2	0,7	< 0,1	< 0,1	< 0,1			4,45	1,95			0,525	0,789	0,76	0,98	1,09	-1,21	3,17		
diazinon	0,69	0,59	0,59	0,63			0,98	0,99	0,75	0,73	1	1,1	0,84	0,8	0,22			0,8	0,78	< 1	< 1	0,811	0,857	0,70	0,77	0,20	0,37	1,18		
dichlorvos	0,3	0,25	0,59	0,53			0,28	0,34	0,595	0,495	1,1	1,1	0,15	< 0,01	< 0,1			< 0,2	< 0,2	< 1	< 1	0,958	0,954	0,72	0,53	0,29	-0,06	1,11		
diffufenicaniil	0,73	0,56	0,59	0,63					0,66	0,645	2,4	2,3	0,71	0,71	0,56	0,56	0,56	0,33	0,51	< 1	< 1	0,7	0,739	0,74	0,82	0,59	-0,35	1,99		
diuron	0	0	0,73	0,81					0,595	0,59	0,5	0,6	0,1	0,28	0,64			0,17	0,24	< 0,06	0,06	0,887	0,764	0,77	0,44	0,31	-0,18	1,05		
endosulfan	0,64	0,56	1,1	1,28	0,3	0,3	0,66	0,68	0,66	0,645	0,5	0,5	0,82	0,84	0,11	0,57	0,57	0,67	0,63			0,617	0,592	0,71	0,63	0,25	0,13	1,13		
epoxyconazole			0,48	0,55					0,57	0,51	2,3	1,3	0,74	0,67	0,36			0,44	0,54	< 0,2	< 0,2			0,74	0,77	0,57	-0,36	1,90		
fenoxap-p-ethyl	0,62	0,52	0,64	0,38					0,595	0,635			0,71	0,69	0,23	0,46	0,46	0,16	0,21	< 1	< 1	0,67	0,699	0,70	0,51	0,19	0,13	0,89		
fenpropimorphe	1,58	1,26	0,59	0,64					0,7	0,64	1,4	1,5	0,84	0,81	0,1	0,57	0,57	0,16	0,21	< 1	< 1	0,784	0,786	0,70	0,77	0,44	-0,11	1,66		
folpel			< 0,25	< 0,27					0,66	0,585	*	*	0,57	1,61				0,82	0,66	< 1	< 1	0,785	0,498	0,71	0,77	0,35	0,07	1,48		
isoproturon	0,52	0,35	0,89	0,91					0,77	0,76	0,1	0,2	0,69	0,73	0,75			0,23	0,31	0,14	0,25	0,901	0,942	0,70	0,56	0,31	-0,05	1,17		
krésoxim-méthyl	1,45	1,09	0,61	0,66					0,69	0,64	1,7	1,5	0,81	0,72				0,44	5,51	< 1	< 1	0,787	0,895	0,77	1,25	1,28	-1,32	3,82		
lindane	0,3	0,28	0,26	0,35			0,77	0,74	0,295	0,295	0,3	0,3	0,5	0,41	0,12	0,26	0,26	0,32	0,31	< 1	< 1	0,262	0,236	0,36	0,34	0,16	0,02	0,67		
malathion	0,3	0,36	0,52	0,61	0,6	0,6	1,18	1,57	0,605	0,635	0,8	0,8	0,7	0,61	0,32			0,49	0,45	< 1	< 1	1,072	1,158	0,71	0,71	0,33	0,05	1,38		
métolachlore	2,81	2,3	2,15	2,45			11,58	14,25	2,13	2,17	2,1	2,1	3,71	3,6	0,75	2,18	2,18	1,19	1,99	1,8	< 1	< 1	2,401	2,18	2,49	3,30	3,38	-3,46	10,06	
oxadiazon	0,63	0,49	0,52	0,54					0,685	0,615	0,5	0,5	0,82	0,8	0,33	0,44	0,44	0,4	1,22	< 1	< 1	0,757	0,725	0,73	0,61	0,21	0,19	1,04		
parathion-méthyl	0	0,02	0,25	0,3	0,5	0,5	0	0	0,575	0,6	0,9	1,3	0,64	0,64	0,12	0,37	0,37	0,49	0,39	< 1	< 1	0,901	0,951	0,76	0,47	0,35	-0,24	1,17		
perméthrines	3,79	2,97	3,53	4,15	1,9	1,5	4,86	4,52	3,27	2,93			4,28	4,28								3,33	1,52	3,975	3,62	3,87	3,41	1,03	1,35	5,48
tau-fluvalinate			3,2	2,7			0,54	0,57	0,87	0,825	1,6	1,4	0,51	0,55							< 1	< 1	0,808	0,69	0,78	1,19	0,90	-0,60	2,98	
tebuconazole	0,8	0,62	0,45	0,48					0,54	0,445	1,7	1,3	0,92	1,12	0,34	0,27	0,27	0,44	0,54	< 0,4	< 0,4	0,539	0,633	0,68	0,67	0,39	-0,11	1,45		
terbutylazine	0,69	0,61	0,46	0,49					0,63	0,69	1,6	0,6	0,61	0,57	0,1	0,54	0,54	0,27	0,41	< 1	< 1	0,903	0,926	0,70	0,63	0,32	-0,01	1,27		
trifluraline	0,39	0,42	0,46	0,49			9,62	7,99	0,485	0,45	1,1	1,1	0,87	0,86	0,14	0,45	0,45	0,48	0,45	< 1	< 1	0,945	0,82	0,73	1,47	2,61	-3,75	6,70		

2,3 concentration en μg/mousse

□ concentration non renseignée

* détecté mais non quantifié

Concentration C2 : résultats des onze participants à l'essai d'intercomparaison d'analyses de pesticides fixés sur mousses PUF

	1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		INERIS	[C] théorique	Moy (µ)	Ec type (σ)	µ-2σ	µ+2σ	
chlorpyrifos-éthyl	11,1	10,83	7,17	7,45	6	5,5	7,36	7,53	4,865	4,615	9,7	9,6	7,3	7,6	8,48	6,96	6,42	6,43	9,1	8,31	6,5	5,9	5,5	6,0	7,04	7,34	1,76	3,83	10,96
alachlore	24	23,71	19,18	10,8	11,3	10,1	13,93	14,41	13,16	12,6	10,6	11,3	23	23	21,1	23,9	17,86	17,49	18,3	17,2	19,7	19,8	16,1	17,5	21,80	17,06	4,64	7,80	26,35
atrazine	7,6	7,71	5,61	<1,4					5,205	4,75	5,8	7,2	9,5	8,9	7,42	6,99	6,74	6,52	6,9	8,1	7,6	7,1	10,7	10,4	7,11	7,40	1,60	4,20	10,61
carbaryl	3,51	3,41	0,86	1,13					3,17	2,74	16,1	15	<0,02	1,5	2,21	6,35			7	5,6	9	6,3	7,0	6,4	7,01	5,84	4,44	-3,04	14,72
chlorothalonil	3,64	4,06	10,23	10,31			8,47	10,86	9,07	8,01	*	*	16	17			10,83	11,3	12,79	12,38	18,5	17,6			15,02	11,36	4,33	2,71	20,05
deltaméthrine	3,36	3,37	2,41	2,58	4,3	4,5	11,63	12,24	3,565	2,92	6	6,3	5,9	5,8	10,8	6,26			9	7,99					7,60	6,05	3,12	-0,19	12,30
diazinon	7,4	7,54	6,58	2,58			9,54	9,68	4,53	4,645	10,6	11,3	8,7	8,2	9,55	8,54			8,83	8,7	7,9	7,5	10,2	9,4	7,00	8,09	2,17	3,76	12,42
dichlorvos	4,01	3,94	6,85	8,06			5,29	5,14	4,08	4,28	3,4	2,9	1,2	1,7	4,07	0,93			0,37	0,44	3,3	2,9	7,6	7,5	7,23	3,90	2,35	-0,80	8,60
diffufenicanil	7,96	7,88	5,81	6,1					3,9	3,575	32,1	33,4	7,5	7,4	6,76	8,87	6,47	6,39	6,1	8,7	10,7	9,8	5,7	6,2	7,35	9,56	8,12	-6,68	25,81
diuron	8,59	7,37	10,01	9,12					5,59	2,84	11,8	12,6	1,06	2,5	2,77	5,53			3,6	5	3,54	3,94	7,8	8,1	7,70	6,20	3,38	-0,57	12,97
endosulfan	7,52	7,43	11,8	13,33	3,1	3,6	2,63	2,89	5,095	5,115	4,8	5,3	7,3	6,6	8,85	7,59	5,9	5,88	6,27	6,14	9	8,5	5,7	6,2	7,13	6,61	2,59	1,42	11,80
epoxyconazole			4,35	<1,4					3,8	3,35	16	18,4	5,2	5,9	7,11	7,59			5	6,3	1,89	2,86			7,45	6,03	5,14	-3,46	17,11
fenoxap-p-éthyl	6,94	6,7	3,84	3,01					2,96	3,085			7,1	6,7	8,84	6,4	6,32	6,25	3	3,8	10,6	11	5,5	5,8	7,05	5,99	2,46	1,07	10,92
fenpropimorphe	15,8	16,23	6,54	2,97					5,75	5,345	12,9	13	8,5	8,5	6,84	2,76	6,3	6,39	3	3,8	8,8	6,3	7,6	7,1	7,04	7,72	3,96	-0,19	15,64
folpel			<1,2	<1,4					4,065	3,81	*	*	8,6	17					7,55	7,72	8,8	8,2	7,5	7,9	7,11	8,11	3,58	0,94	15,27
isoproturon	10,14	9,63	9,59	9,42					5,98	5,47	10,8	10,8	7,2	7,2	3,44	4,95			3,5	3,12	4,56	4,86	7,4	7,7	7,01	6,99	2,62	1,74	12,24
krésoxim-méthyl	16,94	17,62	6,41	6,71					4,475	4,105	16,6	16,4	8,8	8,6					4,6	5,13	9,7	8,7	6,4	6,4	7,75	9,22	4,88	-0,49	18,94
lindane	3,21	3,3	3,04	3,35			5,73	5,72	2,405	2,32	2,8	3	5,4	4,9	4,05	3,81	2,69	2,75	3,12	3,04	3	2,8	2,6	2,6	3,57	3,44	1,06	1,32	5,55
malathion	7,6	7,84	6,15	6,12	6,8	6,2	19,88	17,52	4,48	4,215	20,2	17,2	9,1	8,8	9,14	5,49			4,03	3,52	10,6	9,8	11,8	12,2	7,12	9,50	5,08	-0,67	19,66
métolachlore	33,97	32,76	24,61	25,81			76,26	84,01	17,05	15,85	17	17	36	37	19,7	20,7	23,13	22,64	22,6	25,3	34,2	34	20,4	22,5	24,86	30,21	17,59	-4,97	65,39
oxadiazon	7,49	7,37	5,33	5,59					4,925	4,81	5,6	6	7,7	8,1	8,89	7,56	4,87	4,92	5,4	6,05	10,5	9,7	6,3	7,8	7,32	6,75	1,69	3,37	10,12
parathion-méthyl	0	0	3,43	3,37	5,1	4,4	12,54	5,33	3,97	3,565	20,4	15,4	7,4	8,8	10,1	8,05	6,48	6,36	5,05	4,9	8,3	7,9	9,1	9,3	7,61	7,05	4,54	-2,03	16,14
perméthrines	43,36	42,71	35,25	40,14	16,9	17,1	43,88	49,01	24,03	21,94			44	43							93	90,1	32,6	38,0	38,68	42,19	21,76	-1,33	85,71
tau-fluvalinate			45,09	48,47			5,49	6,69	4,495	3,75	9	9,7	5	5,4									5,5	5,9	7,84	12,87	15,95	-19,03	44,77
tebuconazole	9,26	9,17	3,72	1,12					3,08	2,89	14,9	18,8	12	12	10,7	6,74	5,18	5,13	5,8	6,8	1,7	2,74	7,0	7,5	6,83	7,30	4,63	-1,96	16,56
terbuthylazine	9,08	8,67	5,35	5,51					5,12	4,89	5,3	6,6	5,5	6,8	6,4	5,5	6,25	6,06	4,7	5,7	19,3	17,3	8,1	8,1	7,01	7,52	3,91	-0,31	15,34
trifluraline	3,59	3,51	5,35	5,51			24,06	29,74	3,89	4,07	9,7	10,2	9,2	8,8	10,4	6,9	7,16	7,12	5,78	5,92	7,1	6,5	8,7	7,4	7,32	8,75	6,31	-3,86	21,36

2,3 concentration en µg/mousse

□ concentration non renseignée

* détecté mais non quantifié

concentration C3 : résultats des onze participants à l'essai d'intercomparaison d'analyses de pesticides fixés sur mousses PUF

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	INERIS	[C] théorique	Moy (μ)	Ec type (σ)	μ-2σ	μ+2σ															
alachlore	185,8	75,8	78,2	90,5	45,7	24,07	28,24	65,46	72,98	6,4	5,8	104	107	125		76,12	84,32	103,7	111,7	18,4	18,1	124,0	118,7	89,65	74,14	46,47	-18,81	167,08				
atrazine	46,1	21,2	21,2					24,38	26,7	31,7	28,2	43	44	43		28,54	33,11	31,1	31,3	2,1	2,1	40,6	41,5	32,48	30,10	12,85	4,40	55,81				
carbaryl	12,68	4,98	6,14					18,45	15,73	63,2	61,9	11	17	33,6				33	25	< 1	2,7	34,4	32,8	32,03	24,84	18,71	-12,59	62,26				
chlorothalonil	24,62	34,1	35,4			18,42	21,42	40,55	46,05	*	*	67	72			56,55	62,1	61,06	58,6	3,4	13,6			68,67	40,99	21,49	-1,99	83,98				
chlorpyrifos-éthyl	61,56	28,5	30,4	31,2	31,4	24,86	23,69	23,24	24,8	42,8	42,3	35	38	51,9		28,01	31,8	34,48	36,94	9	16,9	44,0	41,1	32,19	34,27	14,22	5,83	62,72				
deltaméthrine	17,66	12,2	12,3	20,8	19,3	18,58	25,08	24,26	18,27	11,7	11,7	40	42	39,6				26,5	29,3					34,72	23,14	10,17	2,81	43,48				
diazinon	57	25	26			32,61	32,22	23,11	27,19	52,5	52	38	39	48,3				35,87	36,96	14,9	20,5	42,8	44,0	32,00	36,00	11,83	12,13	59,87				
dichlorvos	35,6	26,2	25,1			12,05	15,08	25,95	24,1	26,5	26,3	12	10	18,5				2,59	2,36	3,9	5,1	39,0	38,9	33,06	19,41	12,14	-4,88	43,69				
diflufenicanil	54,6	20,4	18,1					20,48	20,83	147,7	129,2	32	36	51,4		30,17	32,52	40	47	6	12,4	33,4	32,1	33,60	42,46	37,34	-32,23	117,15				
diuron	170,6	37,7	40,7					23,58	12,18	27	26	21	29	30,8				31,3	31,9	0,2	0,27	42,8	42,6	35,20	35,48	38,31	-41,14	112,10				
endosulfan	63,45	55,3	55,8	15,6	16,7	3,58	5,02	22,64	25,58	23,7	22,6	41	42	44,8		26,17	26,47	30,1	29,59	11,2	21,4	44,6	42,7	32,61	30,55	16,33	-2,10	63,20				
epoxyconazole		11,6	13,7					18,46	18,08	74,6	76,5	32	29	48,2				30	40	0,37	4,7			34,05	30,71	24,44	-18,17	79,59				
fenoxap-p-ethyl	39,68	19,7	19,9					15,77	16,55			32	34	33,7		32,41	35,35	22,9	22	6,5	14,8	31,4	30,2	32,22	25,44	9,40	6,65	44,23				
fenpropimorphe	126,3	24,7	25,5					23,01	24,89	55	52,7	39	42	31,6		28,36	31,52	22,9	22	17,4	21,5	29,3	29,8	32,16	35,97	24,83	-13,70	85,63				
folpel		<8,6	<10,5					19,65	18,25	*	*	38	62					32,82	31,5	1,4	17,7	43,2	41,6	32,51	32,61	21,69	-10,76	75,99				
isoproturon	71,1	36,52	39,91					25,54	18,27	27	25	36	35	28				25,9	26,7	1,22	1,11	40,8	39,8	32,03	29,86	16,31	-2,75	62,47				
krésoxim-méthyl	127,1	24,9	22,4					20,59	23,7	69,1	66,6	37	40					27,2	28,4	9,5	10,6	33,2	32,0	35,42	38,16	29,86	-21,57	97,88				
lindane	24,4	12,9	16			8,67	10,67	10,9	11,61	13,5	12,6	22	24	25		12,57	13,76	14,66	14,35	< 1	7,2	20,8	19,8	16,32	15,54	5,47	4,61	26,48				
malathion	51,85	20,4	20,3	35	34,2	56,28	56,06	22,73	23,99	83,3	82	43	42	45,2				18,53	18,91	8,7	25,3	45,6	47,9	32,54	39,11	20,42	-1,72	79,94				
métolachlore	295,1	100	101,2			119	155	84,28	94,1	8,7	8,1	166	174	109		91,94	101,5	114	131	37	35,3	157,0	144,4	113,66	109,33	59,50	-9,67	228,33				
oxadiazon	55,15	19,3	21,1					22,61	25,63	26,4	26,8	37	41	41,1		22,91	25,02	25,9	25,1	14,7	11,9	48,8	44,7	33,44	29,73	12,03	5,86	53,80				
parathion-méthyl	0	10	9,4	26,6	25,5	16,94	17,53	19,52	18,51	74	74	41	40	47,6		33,55	36,75	36,9	38,9	2,1	16,6	38,3	39,1	34,78	30,13	19,54	-8,96	69,22				
perméthrines	286,2	133,8	131,7	80	73,3	109,4	122,5	106	114,4															111	171,6	251,0	233,2	176,82	155,87	65,86	24,15	287,60
tau-fluvalinate		191,7	177,2			13,96	17,83	28,64	21,36	30,9	30,4	24	27											31,6	30,2	35,84	52,07	62,16	-72,25	176,39		
tebuconazole	57,3	12,6	13,3					14,3	12,05	62,6	69,4	47	50	35,4		25,94	28,5	29	31	0,77	< 1	23,5	25,2	31,23	31,64	19,56	-7,48	70,77				
terbutylazine	63	19,1	18,1					25,19	27,7	29,1	26,9	32	33	33		26,93	30,38	25,3	28,6	8,9	10,2	31,5	32,2	32,03	27,84	11,39	5,07	50,62				
trifluraline	33,35	19,1	18,1			96,24	81,49	18,66	20,42	28,2	28,7	42	42	60,3		36,83	39,96	30,57	28,41	14	21,3	37,6	39,3	33,44	36,92	21,37	-5,81	79,66				

2,3

concentration en μg/mousse

concentration non renseignée

*

détecé mais non quantifié

Concentration C4 : résultats des onze participants à l'essai d'intercomparaison d'analyses de pesticides fixés sur mousses PUF

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	INERIS	[C] théorique	Moy (µg)	Ec type (s)	µ-2s	µ+2s													
chlorpyrifos-éthyl	61,16	84,33	29,7	23,3	15,1	14,9	19,6	21,78	13,06	12,51	27	25	18	17	13,4	16	19,43	18,66	32,1	39,7	20,36	19,74	21,3	21,2	16,10	25,18	16,33	-7,49	57,85	
alachlore	115,6	136,4	253,5	209,4	35,3	30,2	25,18	23,66	32,47	32,27	77	76	52	49	60	58,5	50,02	49,41	108,7	137	57,07	51,53	59,2	58,7	49,82	76,58	57,85	-39,11	192,28	
atrazine	40,7	42,12	41,4	23,8					12,55	11,65	29	28	19	19	29	28,5	19,09	19,24	47,5	49,02	20,13	20,33	19,2	20,7	16,24	27,00	11,33	4,34	49,65	
carbaryl	18,22	16,98	18,7	23,4					11,24	9,305	28	25	3	3	36	35,2			47,1	50,4	22,3	22,08	13,3	13,1	16,02	22,02	13,41	-4,81	48,84	
chlorothalonil	20,35	33,16	52,8	50,3			7,07	6,83	22,38	21,06	<5	<5	38	32	36,2	42	35,29	34,53	34,1	37,38	65,61	61,21			34,34	35,01	16,08	2,85	67,17	
deltaméthrine	6,87	11,05	127,8	128,9	18,1	12	10,99	10,98	13,22	12,3	29	28	15	17	30,4	34,4					51,1	39,8			17,36	33,05	36,32	-39,59	105,69	
diazinon	33,47	44,98	35,5	26,9			23,71	24,48	12,77	13,34	27	25	21	20	16,8	17,4			37,2	40,2	21,93	20,05	21,7	22,8	16,00	25,31	8,80	7,72	42,90	
dichlorvos	7,89	19,58	30,7	23,6			14,55	16,17	10,57	8,635	4	5,6	4,5	5,2	12,2	15,4			21,4	20	19,32	14,83	17,9	18,8	16,53	14,54	7,18	0,17	28,91	
diffufenicanil	44,82	57,73	94,7	81					11,98	14,64			18	17	17,6	20,5	21,23	19,67	39,7	44,5	20,59	18,37	12,8	13,6	16,80	31,58	24,40	-17,23	80,39	
diuron	346,8	372,2	16,6	20,1					8,36	4,1	15,3	20,7	16	7,6	16,3	17,9			48,5	50,1	9,54	9,06	16,5	16,3	17,60	56,22	111,08	-165,95	278,38	
endosulfan	41,1	60,55	70,9	57	12	5,7	5,68	5,73	11,02	10,46	25	24	19	18	18	21,6	17,34	16,67	15,29	17,5	21,79	21,6	21,6	21,4	16,30	23,29	17,13	-10,97	57,55	
epoxyconazole			81,2	74,9					10,43	10,93	28,1	35,4	17	17	17,6	17,8					42,3	46,2	13,2	12,2		17,02	30,30	29,32	-16,33	76,94
fenoxap-p-ethyl	35,51	44,08	50,7	31,5					11,24	11,37			14	14	19	22	20,89	19,67	36,6	42,6	20,26	19,4	12,1	11,7	16,11	24,25	12,64	-1,04	49,53	
fenpropimorphe	81,42	112,4	37,7	29,6					13,54	12,67	24	22	19	19	16	19,4	20,32	19,01	41,1	49,5			14,9	16,0	16,08	31,53	26,35	-21,18	84,23	
folpel			< 0,05	< 0,05			5,83	6,37	12,14	11,19	34	33	28	27					24,46	23,11	21,35	19,34	16,4	15,6	16,26	19,84	9,08	1,72	37,97	
isoproteruron	50,55	52,29	15,5	18,9					11,3	8,22	12,8	17,4	17	18	41,7	41,7			42,7	46,5	11,5	11,3	15,3	15,0	16,02	24,88	15,75	-6,63	56,35	
krésoxim-méthyl	87,29	103,3	36,8	26,3					14,18	13,34	36	39	20	19					38,8	50	22,27	21,64	13,3	12,9	17,71	34,63	26,35	-18,08	87,33	
lindane	16,05	23,92	12,7	10			6,88	6,27			8,9	9,6	9,5	8,4	8,6	9,6	8,01	7,64	10,5	10,4	11,73	11,76	10,5	9,9	8,16	10,54	3,83	2,87	18,21	
malathion	39,1	46,21	84,5	80,5	18,1	18,1	49	54,64	14,23	13,7	31	28	18	17	14	18			19,77	20,85	26,03	24,49	22,2	23,7	16,27	30,05	18,34	-6,63	66,73	
métolachlore	186,4	206,8	342,8	281,2			46,11	43,19	42,66	37,56	86	89	68	67	87	80,8	63,13	62,09	176,6	202,1	81	82,63	72,4	72,8	56,83	113,60	82,76	-51,91	278,12	
oxadiazon	47,09	61,68	39,2	31					14,57	13,02	30	40	22	21	18,5	23,5	15,83	14,74	39,6	46,3	23,56	17,96	23,0	23,8	16,72	26,42	13,40	1,63	55,21	
parathion-méthyl	0	0	32,8	26,5	13	9,1	30,15	31,16	12,51	12,12	36	31	18	17	12,4	13	21,89	20,85	19,04	20,78	21,73	21,9	17,3	18,9	17,39	19,06	9,37	0,32	37,79	
perméthrines	121,6	158,1	583	624,1	75,5	77,6	63,59	61,1	72,41	54,91			96	90					84,8	86,6	93,5	66,36	119,4	121,1	88,41	147,21	168,20	-189,20	483,61	
tau-fluvalinate			< 0,05	< 0,05			7,2	6,98	12,66	10,9	30	29	5,6	3,9									12,3	12,1	17,92	13,06	9,18	-5,29	31,42	
tebuconazole	44,75	46,98	68,6	80,1					6,795	8,625	25,1	34,6	13	10	22,7	17,7	17,47	16,81	51,7	53,4	11,9	11,6	11,3	12,4	15,62	28,28	21,83	-15,39	71,94	
terbutylazine	44,58	48,24	42,9	25					14,1	12,83	25	23	14	13	14,4	19,6	17,53	17,6	41,4	44,4	37,93	38,74	14,9	16,0	16,02	26,26	12,94	0,37	52,15	
trifluraline	18,82	34,25	248,5	214,8			86,77	75,84	9,325	10,74	31	30	19	19	21,8	28,4	23,8	21,85	18,36	19,9	20,94	17,14	19,1	19,2	16,72	45,84	63,16	-80,48	172,16	

2,3 concentration en µg/mousse concentration non renseignée * détecté mais non quantifié

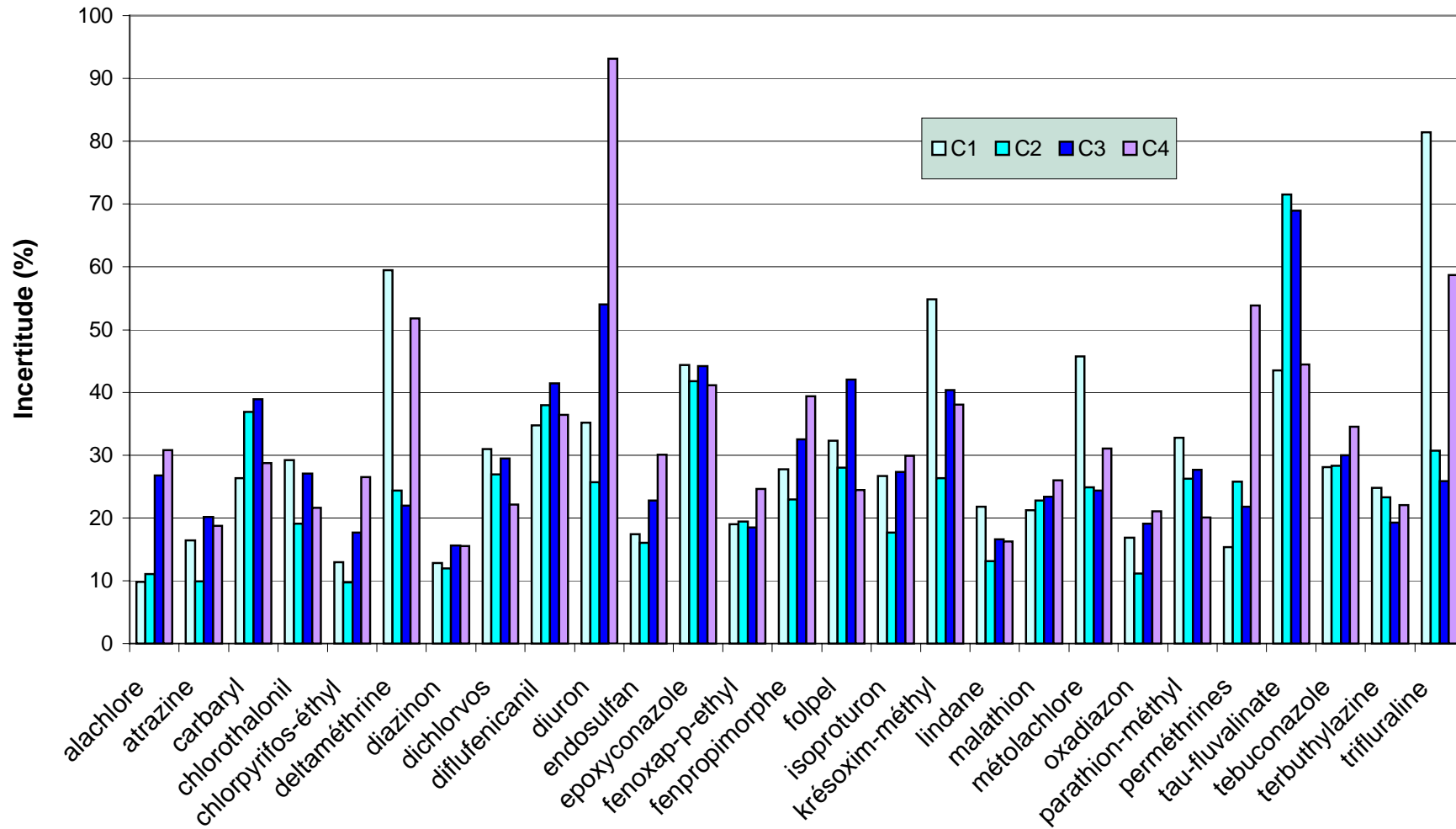
Incertitudes élargies U (en %) sur la moyenne des résultats des douze participants

	C1					C2					C3					C4				
	[C]théo	μ	s	n	U	[C]théo	μ	s	n	U	[C]théo	μ	s	n	U	[C]théo	μ	s	n	U
alachlore	2,18	1,63	0,37	21	10	21,80	17,08	4,64	24	11	99,65	74,14	46,47	22	27	49,82	76,58	57,85	24	31
atrazine	0,71	0,71	0,24	17	16	7,11	7,40	1,60	19	10	32,48	30,10	12,85	18	20	16,24	27,00	11,33	20	19
carbaryl	0,70	0,57	0,27	13	26	7,01	5,84	4,44	17	37	32,03	24,84	18,71	15	39	16,02	22,02	13,41	18	29
chlorothalonil	1,50	0,84	0,46	14	29	15,02	11,38	4,33	16	19	68,67	40,99	21,48	15	27	34,34	35,01	16,08	18	22
chlorpyrifos-éthyl	0,70	0,71	0,21	21	13	7,04	7,34	1,78	24	10	32,19	34,27	14,22	22	18	16,10	25,18	16,33	24	28
deltaméthrine	0,76	0,98	1,09	14	59	7,60	6,05	3,12	18	24	34,72	23,14	10,17	16	22	17,36	33,05	36,32	18	52
disazinon	0,70	0,77	0,20	17	13	7,00	8,09	2,17	20	12	32,00	36,00	11,93	18	16	16,00	25,31	8,80	20	16
dichlorvos	0,72	0,53	0,29	13	31	7,23	3,90	2,35	20	27	33,06	19,41	12,14	18	29	16,53	14,54	7,18	20	22
diflufenicanil	0,74	0,82	0,59	17	35	7,35	9,56	6,12	20	38	33,60	42,46	37,34	18	41	16,80	31,58	24,40	18	36
diuron	0,77	0,44	0,31	18	35	7,70	6,20	3,38	18	26	35,20	35,48	38,31	16	54	17,60	56,22	111,08	18	93
endosulfan	0,71	0,63	0,25	21	17	7,13	6,61	2,59	24	16	32,61	30,55	16,33	22	23	16,30	23,29	17,13	24	30
epoxyconazole	0,74	0,77	0,57	11	44	7,45	6,83	5,14	13	42	34,05	30,71	24,44	13	44	17,02	30,30	23,32	14	41
fenoxap-p-éthyl	0,70	0,51	0,19	15	19	7,05	5,99	2,46	18	19	32,22	25,44	9,40	16	18	16,11	24,25	12,64	18	25
fenpropimorphe	0,70	0,77	0,44	17	28	7,04	7,72	3,96	20	23	32,16	35,97	24,83	18	33	16,08	31,53	26,35	18	39
folpel	0,71	0,77	0,35	8	32	7,11	8,11	3,58	10	28	32,51	32,61	21,69	10	42	16,26	19,84	9,06	14	24
isoproturon	0,70	0,58	0,31	17	27	7,01	6,99	2,62	18	18	32,03	29,86	16,31	16	27	16,02	24,86	15,75	18	30
krésoxim-méthyl	0,77	1,25	1,28	14	55	7,75	9,22	4,86	16	26	35,42	38,16	29,86	15	40	17,71	34,63	26,35	16	38
lindane	0,36	0,34	0,16	19	22	3,57	3,44	1,06	22	13	16,32	15,54	5,47	18	17	8,16	10,54	3,83	20	16
malathion	0,71	0,71	0,33	19	21	7,12	9,50	5,08	22	23	32,54	39,11	20,42	20	23	16,27	30,05	18,34	22	26
métolachlore	2,49	3,30	3,38	20	46	24,86	30,21	17,59	22	25	113,66	109,33	59,50	20	24	56,83	113,60	82,76	22	31
oxadiazon	0,73	0,61	0,21	17	17	7,32	6,75	1,69	20	11	33,44	29,73	12,03	18	19	16,72	28,42	13,40	20	21
parathion-méthyl	0,76	0,47	0,35	21	33	7,61	7,05	4,54	24	26	34,78	30,13	19,54	22	28	17,39	19,06	9,37	24	20
péméthrine	3,87	3,36	1,03	16	15	38,68	42,19	21,76	16	26	176,82	155,87	65,86	15	22	88,41	147,21	168,20	18	54
tau-fluvalinate	0,78	1,19	0,90	12	44	7,84	12,87	15,95	12	72	35,84	52,07	62,16	12	69	17,92	13,06	9,18	10	44
tebuconazole	0,68	0,67	0,39	17	28	6,83	7,30	4,63	20	28	31,23	31,64	19,56	17	30	15,62	28,28	21,83	20	35
terbutylazine	0,70	0,63	0,32	17	25	7,01	7,52	3,91	20	23	32,03	27,84	11,39	18	19	16,02	26,26	12,94	20	22
trifluraline	0,73	1,47	2,61	19	81	7,32	8,75	6,31	22	31	33,44	36,92	21,37	20	26	16,72	45,84	63,16	22	59

N.B. : données de concentration exprimées en µg

Tableau 1

Incertitudes élargies sur la moyenne des résultats d'analyse



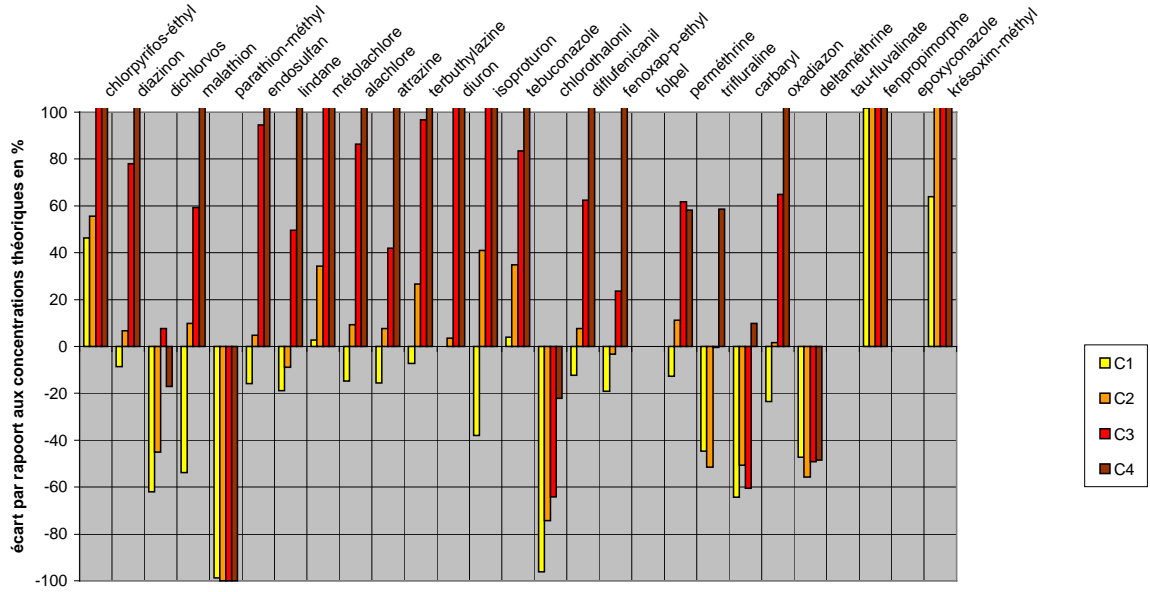
Incertitudes élargies U (en%) sur les dix échantillons de contrôle de l'INERIS

	C1				C2				C3				C4			
	[C]théo	μ	s	U	[C]théo	μ	s	U	[C]théo	μ	s	U	[C]théo	μ	s	U
alachlore	2,18	1,86	0,34	12	21,80	16,20	2,17	8	99,65	116,89	10,60	6	49,82	58,86	5,04	5
atrazine	0,71	0,91	0,09	6	7,11	9,71	1,24	8	32,48	41,88	3,37	5	16,24	19,58	1,03	3
carbaryl	0,70	0,73	0,05	4	7,01	6,41	0,41	4	32,03	29,68	3,77	8	16,02	13,48	1,42	7
chlorothalonil	1,50				15,02				68,67				34,34			
chlorpyrifos-éthyl	0,70	0,62	0,12	12	7,04	5,50	0,82	9	32,19	41,59	4,21	6	16,10	21,12	2,23	7
deltaméthrine	0,76				7,60				34,72				17,36			
diazinon	0,70	0,80	0,10	8	7,00	8,83	1,42	10	32,00	44,65	2,64	4	16,00	21,66	1,66	5
dichlorvos	0,72	0,49	0,19	24	7,23	5,61	0,13	2	33,06	37,22	7,73	13	16,53	20,90	6,71	20
diflufenicanil	0,74	0,72	0,19	17	7,35	6,07	0,34	4	33,60	28,89	3,79	8	16,80	13,10	1,42	7
diuron	0,77	0,86	0,11	8	7,70	7,54	0,97	8	35,20	35,25	5,70	10	17,60	15,72	0,87	3
endosulfan	0,71	0,61	0,08	8	7,13	5,67	0,84	9	32,61	42,39	4,12	6	16,30	21,37	1,96	6
epoxyconazole	0,74	0,66	0,19	18	7,45				34,05				17,02			
fenoxap-p-ethyl	0,70	0,69	0,12	11	7,05	5,74	0,28	3	32,22	26,69	3,54	8	16,11	12,19	1,29	7
fenpropimorphe	0,70	0,78	0,08	6	7,04	6,80	1,04	10	32,16	30,64	2,13	4	16,08	14,64	1,34	6
folpel	0,71	0,63	0,19	19	7,11	7,68	0,53	4	32,51	37,37	5,02	8	16,26	16,50	1,47	6
isoproturon	0,70	0,88	0,10	7	7,01	7,36	0,66	6	32,03	34,08	4,69	9	16,02	14,76	0,76	3
krésoxim-méthyl	0,77	0,86	0,05	4	7,75	6,42	0,35	3	35,42	29,17	3,57	8	17,71	13,15	0,91	4
lindane	0,36	0,26	0,06	14	3,57	2,38	0,39	10	16,32	18,97	2,05	7	8,16	10,15	1,37	9
malathion	0,71	1,06	0,15	9	7,12	10,92	1,58	9	32,54	48,09	3,56	5	16,27	22,15	1,41	4
métolachlore	2,49	2,45	0,51	13	24,86	20,94	2,77	8	113,66	145,50	13,38	6	56,83	71,94	6,29	6
oxadiazon	0,73	0,73	0,07	6	7,32	6,83	0,92	9	33,44	45,36	4,53	6	16,72	23,83	2,23	6
parathion-méthyl	0,76	0,87	0,10	8	7,61	8,39	1,27	10	34,78	39,36	2,38	4	17,39	17,40	1,19	4
perméthrines	3,87	3,89	0,43	7	38,68	34,17	4,41	8	176,82	231,87	23,11	6	88,41	122,02	11,17	6
tau-fluvalinate	0,78	0,72	0,11	10	7,84	5,82	0,36	4	35,84	27,52	3,28	8	17,92	12,43	1,39	7
tebuconazole	0,68	0,67	0,22	21	6,83	6,59	1,03	10	31,23	25,39	2,31	6	15,62	11,01	0,87	5
terbutylazine	0,70	0,86	0,08	6	7,01	7,56	0,85	7	32,03	32,25	2,37	5	16,02	14,98	0,86	4
trifluraline	0,73	0,76	0,13	11	7,32	7,27	1,20	10	33,44	39,94	2,99	5	16,72	19,30	1,78	6

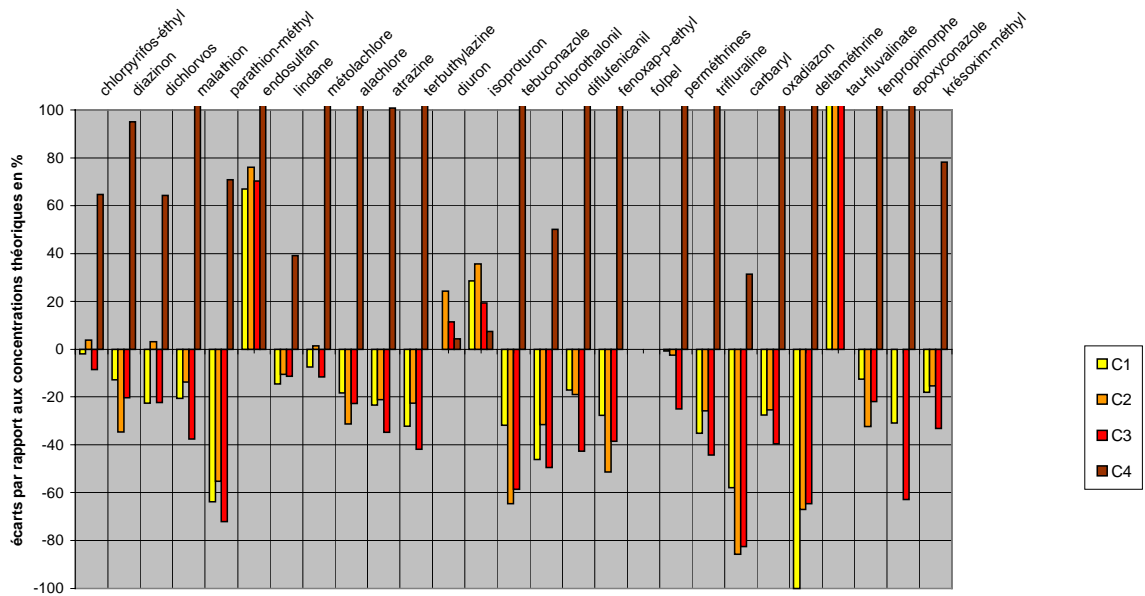
N.B.: données de concentration exprimées en µg

Tableau 2

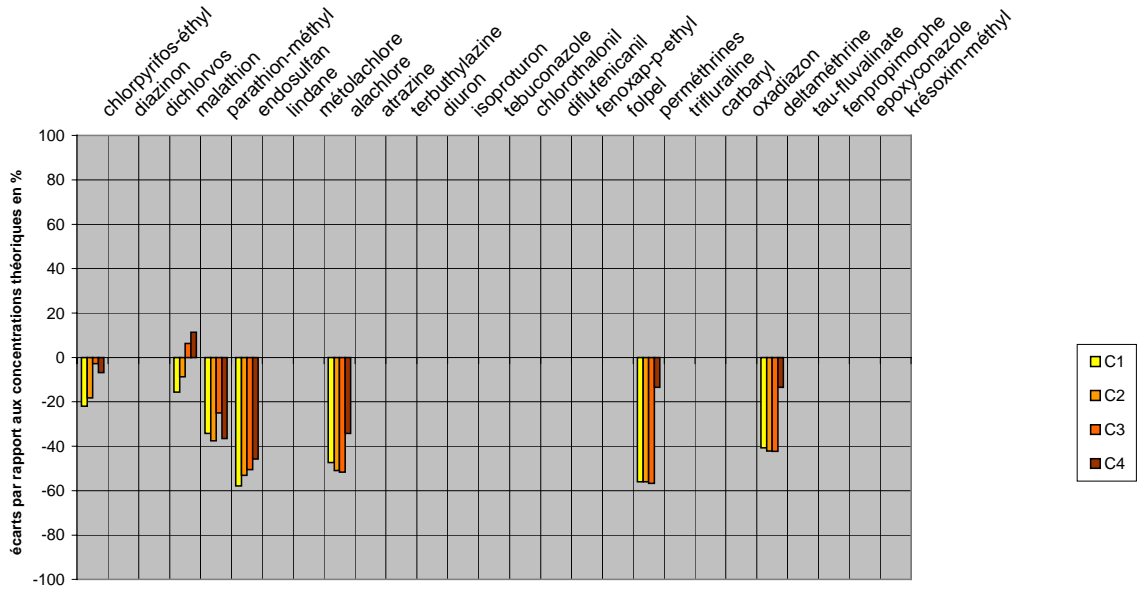
Analyse de pesticides sur mousses PUF
Laboratoire 1



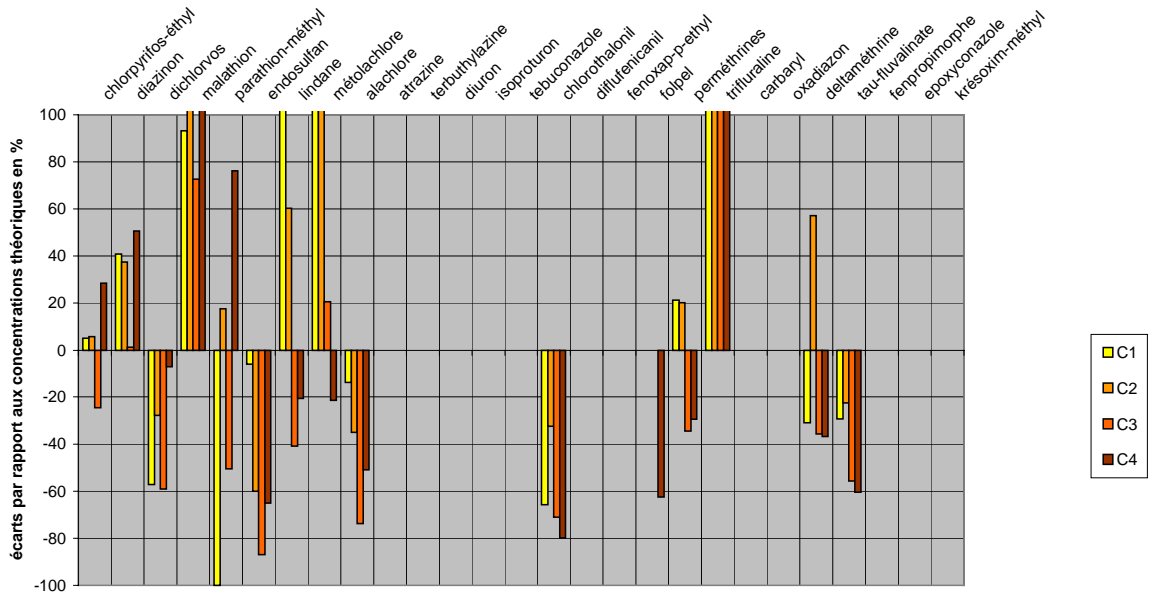
Analyse de pesticides sur mousses PUF
Laboratoire 2



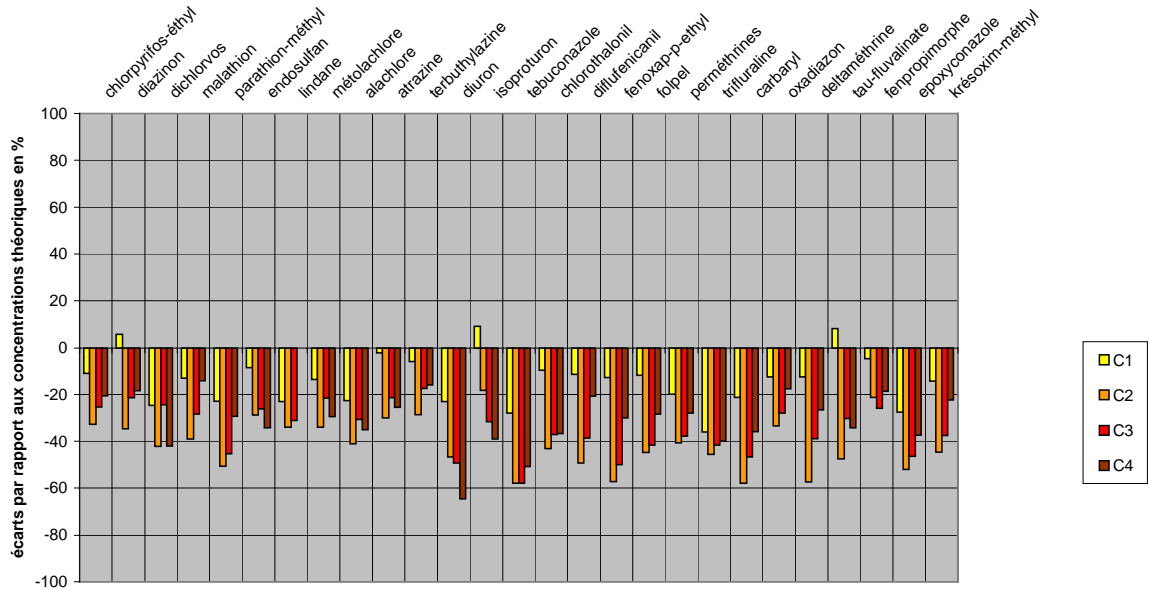
Analyse de pesticides sur mousses PUF
Laboratoire 3



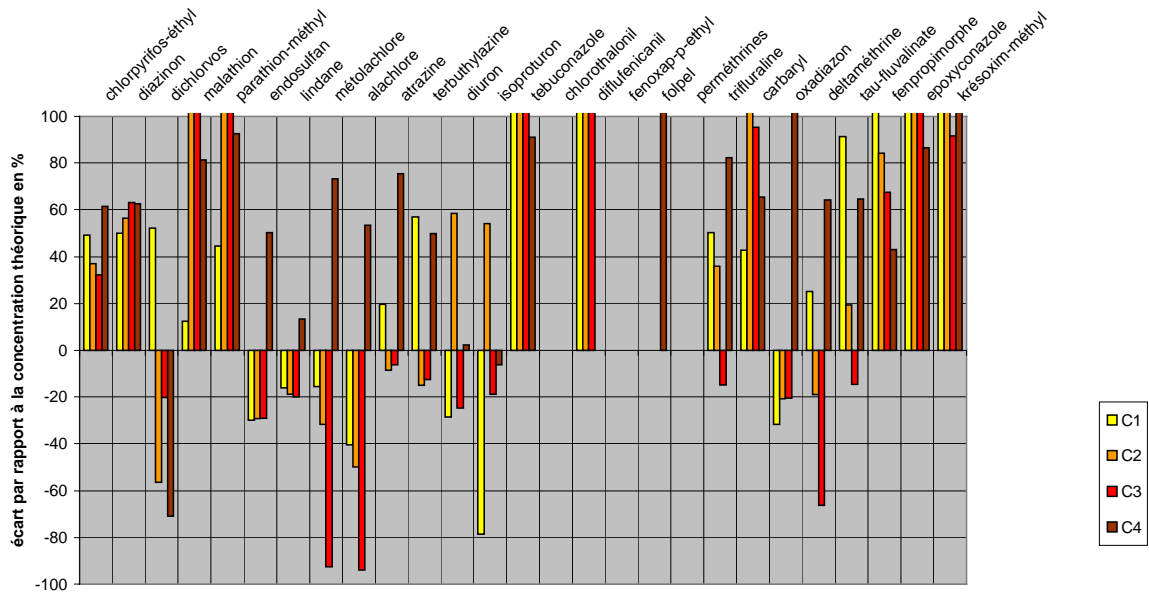
Analyse de pesticides sur mousses PUF
Laboratoire 4



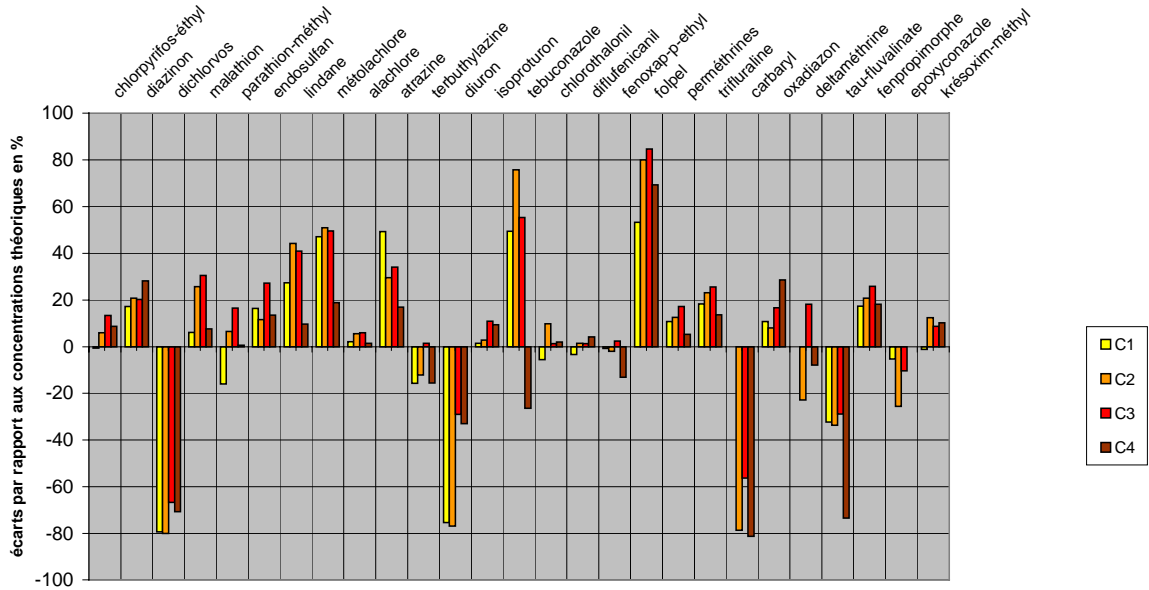
Analyse de pesticides sur mousses PUF
Laboratoire 5



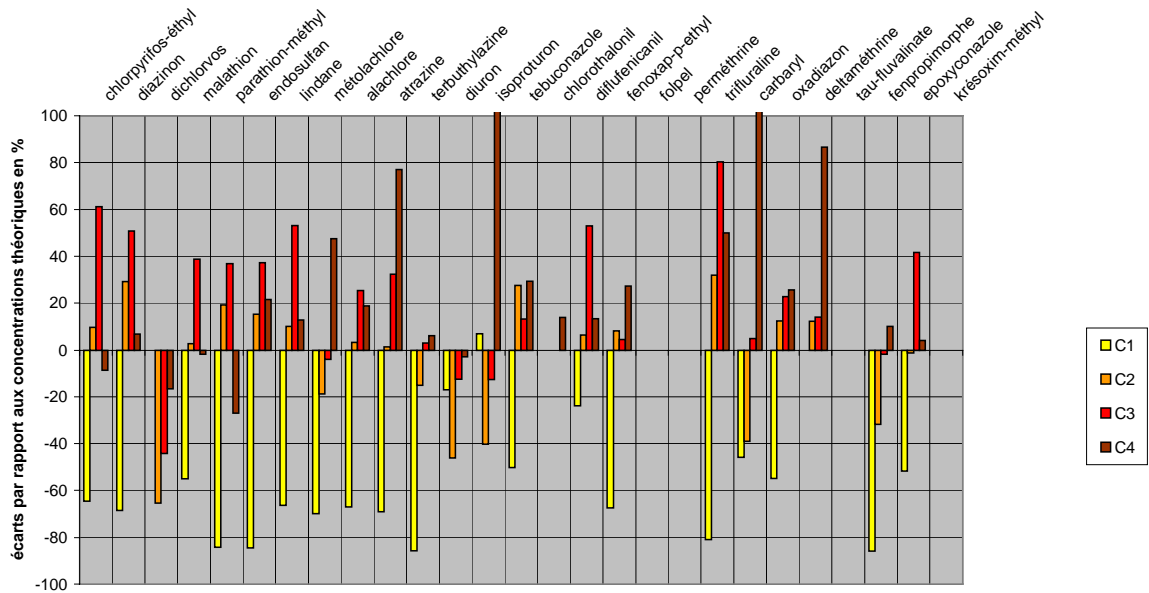
Analyse de pesticides sur mousses PUF
Laboratoire 6



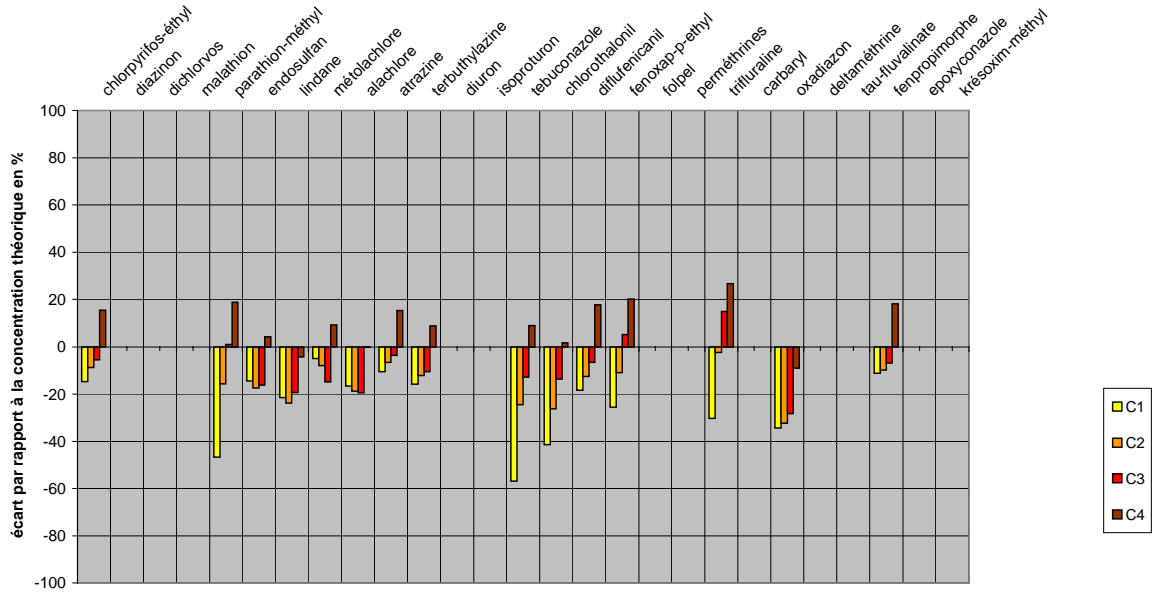
**Analyse de pesticides sur mousses PUF
Laboratoire 7**



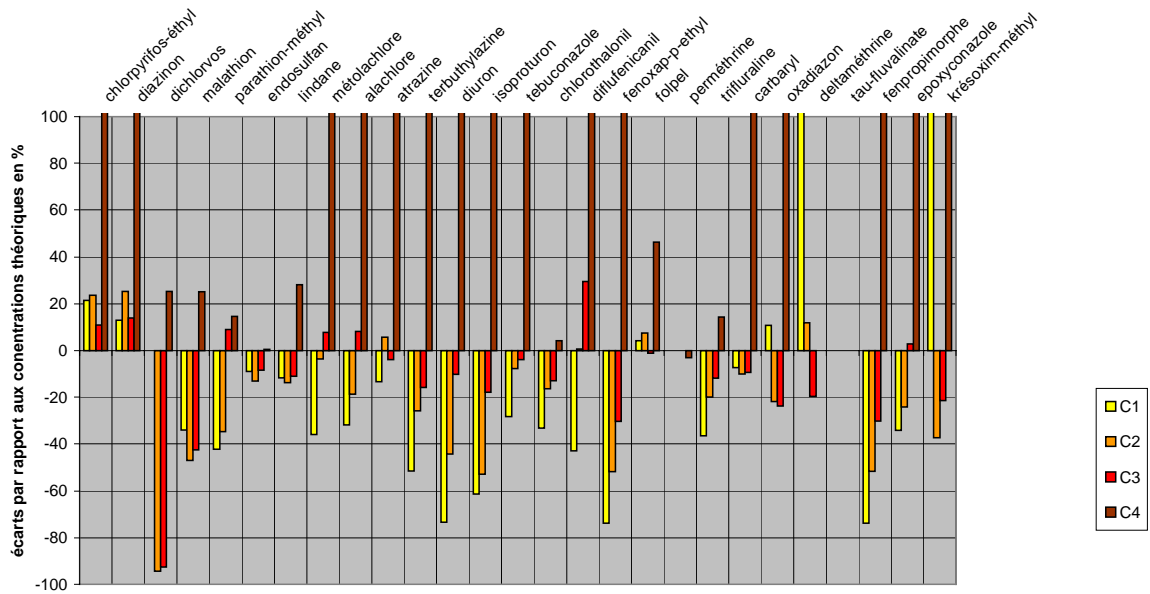
**Analyse de pesticides sur mousses PUF
Laboratoire 8**



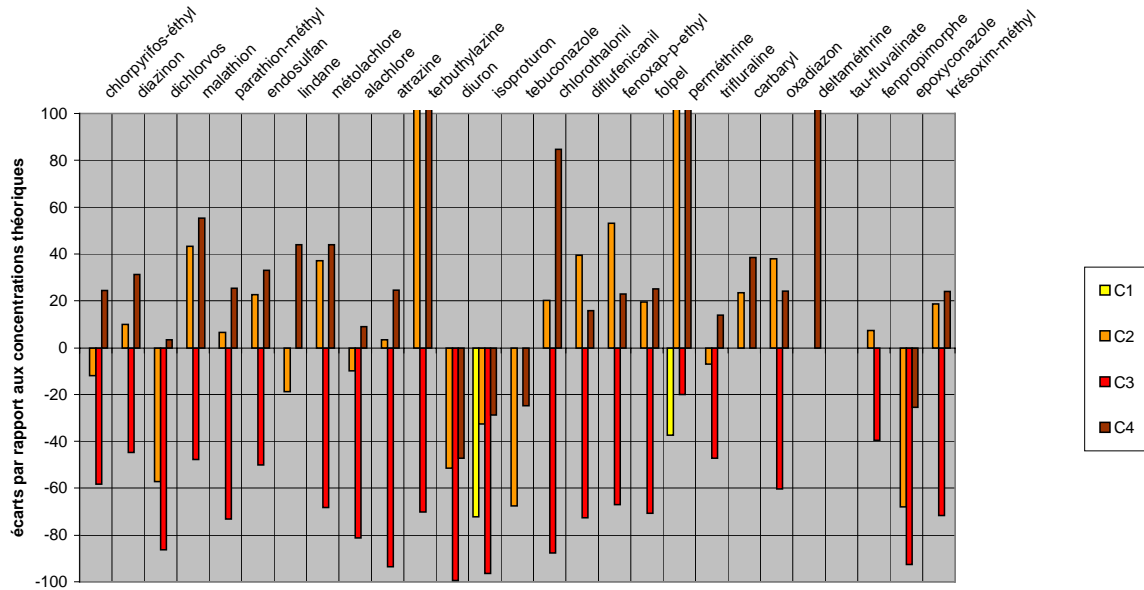
Analyse de pesticides sur mousses PUF
Laboratoire 9



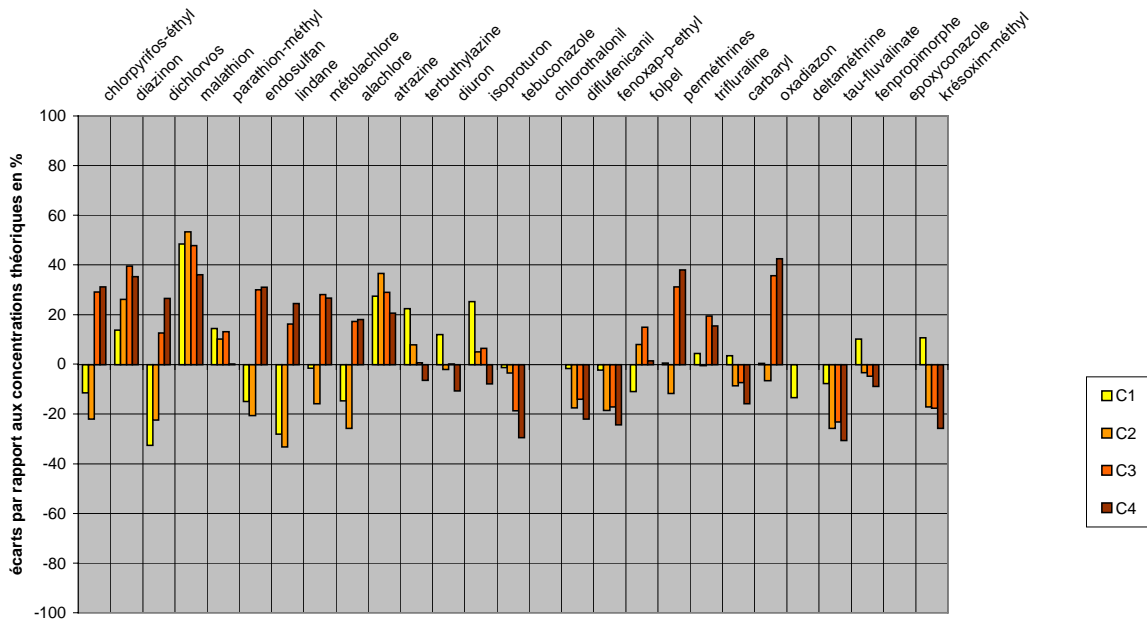
Analyse de pesticides sur mousses PUF
Laboratoire 10



Analyse de pesticides sur mousses PUF
Laboratoire 11



Analyse de pesticides sur mousses PUF
Laboratoire 12



6.2 RESULTATS DU TRAITEMENT STATISTIQUE

Le traitement statistique présenté a été réalisé de manière à intégrer le plus grand nombre de données (duplication de certains résultats, avis d'experts favorable pour l'ensemble des laboratoires).

Au terme du traitement statistique, les résultats sont présentés sous forme de tableaux au format pré-défini. Ils sont présentés ci-dessous. Les premiers (voir pages 32-35) récapitulent, pour chaque composé, les moyennes et écarts type calculés sur l'ensemble des résultats des laboratoires ayant réalisé les mesures, et les seconds sur l'ensemble des résultats des laboratoires n'ayant aucun résultat aberrant. Ces derniers regroupent donc les valeurs moyennes consensuelles, de référence, calculées hors points aberrants, les écart-types et les écarts relatifs à la moyenne consensuelle (ou CVR, exprimés en %).

Ces écart-types de reproductibilité interlaboratoire sont regroupés dans un tableau (p.36) et représentés sous forme d'histogrammes (voir p.37). Ils permettent de caractériser la variabilité des résultats (hors aberrants).

Les calculs de z-scores^(*) sont établis par rapport aux moyennes consensuelles de référence, et non par rapport à la valeur théorique du dopage. Les histogrammes des z-scores sont présentés ci-après (pages 38-51) pour chaque composé et l'ensemble des laboratoires afin d'observer les variations substance par substance, et ainsi repérer d'éventuelles difficultés analytiques pour certaines d'entre elles.

Les histogrammes des z-scores sont ensuite présentés pour chaque participant et pour chaque concentration de dopage sur l'ensemble des composés (pages 52-57). Enfin, ils sont repris sous forme de tableaux synthétiques des z-scores par concentration, ce qui permet une lecture complète du traitement statistique et la visualisation des principales informations relatives aux caractéristiques du traitement, et notamment en matière d'exclusion ou d'isolement d'un résultat.

(*) On rappelle que le z-score caractérise l'écart de la mesure réalisée par un laboratoire par rapport à la moyenne des résultats des participants, en tenant compte de l'écart-type des mesures. On admet classiquement qu'un Z-score supérieur à 2 devrait inciter le laboratoire à réaliser une action corrective.

CONCENTRATION C1

Résumé statistique sur l'ensemble des laboratoires avec mesures

Paramètres	Moyenne Population	Ecart-type Population	Nombre de labos avec mesures
alachlore	1,59	0,41	11
abrazine	0,68	0,25	9
carbaryl	0,56	0,27	7
chlorothalonil	0,84	0,40	7
chlorpyrifos_éthyl	0,89	0,23	11
délanéthrine	0,98	1,00	7
élezinon	0,74	0,24	9
dichlorvos	0,50	0,31	7
diflufenicanil	0,80	0,59	9
diuron	0,43	0,31	9
encosulfen	0,81	0,27	11
époxyconazole	0,74	0,53	6
fenoxap_p_éthyl	0,50	0,20	8
fenpropiorpho	0,74	0,47	9
folpet	0,78	0,21	4
isoproturon	0,57	0,31	9
imazalir_méthyl	1,25	0,84	7
indane	0,33	0,17	10
malathion	0,70	0,33	10
métolachlore	3,12	3,32	11
oxadiazon	0,80	0,17	9
perathion_méthyl	0,45	0,35	11
perméthrines	3,41	0,99	8
tau_fluvalinate	1,19	0,93	6
tebuconazole	0,85	0,39	9
terbutylazine	0,80	0,29	9
trifluraline	1,41	2,62	10

Résumé statistique sur l'ensemble des laboratoires non aberrants

Paramètres	Moyenne Population	Ecart-type Population	CWR	Nombre de labos hors aberrants
alachlore	1,59	0,41	25,0%	11
abrazine	0,60	0,22	36,1%	7
carbaryl	0,56	0,27	48,6%	7
chlorothalonil	0,84	0,40	56,7%	7
chlorpyrifos_éthyl	0,89	0,23	32,9%	11
délanéthrine	0,81	0,20	32,7%	6
élezinon	0,74	0,24	32,7%	9
dichlorvos	0,50	0,31	62,1%	7
diflufenicanil	0,81	0,10	16,0%	8
diuron	0,43	0,31	72,6%	9
encosulfen	0,55	0,21	37,3%	10
époxyconazole	0,52	0,12	23,7%	5
fenoxap_p_éthyl	0,49	0,21	42,8%	7
fenpropiorpho	0,85	0,42	64,1%	8
folpet	0,78	0,21	27,7%	4
isoproturon	0,57	0,31	54,0%	9
imazalir_méthyl	0,96	0,39	40,2%	6
indane	0,29	0,09	30,2%	9
malathion	0,62	0,25	40,1%	9
métolachlore	2,14	0,74	34,4%	10
oxadiazon	0,57	0,17	29,9%	7
perathion_méthyl	0,39	0,30	76,4%	10
perméthrines	3,41	0,99	28,9%	8
tau_fluvalinate	1,19	0,93	78,5%	6
tebuconazole	0,85	0,39	69,1%	9
terbutylazine	0,53	0,24	45,2%	8
trifluraline	0,55	0,30	54,5%	8

CONCENTRATION C2

Résumé statistique sur l'ensemble des laboratoires avec mesures

Paramètres	Moyenne Population	Ecart-type Population	Nombre de labos avec mesures
alachlore	17,08	4,54	12
abrazine	7,32	1,82	10
carbaryl	5,60	4,48	9
chlorothalonil	11,38	4,47	8
chlorpyrifos_ethyl	7,34	1,77	12
deltaméthrine	5,05	3,11	9
diazinon	8,09	2,10	10
dichlorvos	3,90	2,34	10
diflufenicanil	9,58	8,32	10
diuron	6,20	3,38	9
endosulfan	6,81	2,82	12
époxyconazole	6,65	5,13	7
fenoxap_p_ethyl	5,99	2,48	9
fenpropinophe	7,72	3,94	10
folpet	6,11	3,16	5
isoprofluron	6,99	2,89	9
imazosam_méthyl	9,23	5,02	8
linéne	3,44	1,08	11
maléthion	9,50	5,13	11
métolachlore	30,21	17,97	11
proadiazon	6,75	1,89	10
permethion_méthyl	7,06	4,43	12
perméthrines	42,19	22,45	8
tau_fluralinate	12,87	16,71	6
tebuconazole	7,30	4,84	10
terbutylazine	7,52	3,99	10
trifluraline	6,75	6,39	11

Résumé statistique sur l'ensemble des laboratoires non aberrants

Paramètres	Moyenne Population	Ecart-type Population	CUR	Nombre de labos hors aberrants
alachlore	17,27	4,71	27,3%	11
abrazine	7,32	1,82	22,1%	10
carbaryl	5,76	4,77	82,8%	8
chlorothalonil	11,38	4,47	38,2%	8
chlorpyrifos_ethyl	7,34	1,77	24,1%	12
deltaméthrine	5,74	3,17	55,2%	8
diazinon	6,48	1,81	21,3%	9
dichlorvos	4,06	2,43	59,9%	9
diflufenicanil	6,99	1,79	25,6%	9
diuron	6,20	3,38	54,5%	9
endosulfan	6,81	2,82	39,7%	12
époxyconazole	4,81	1,75	36,4%	6
fenoxap_p_ethyl	5,79	2,58	44,6%	8
fenpropinophe	7,72	3,94	51,0%	10
folpet	6,93	2,94	29,4%	4
isoprofluron	6,99	2,89	38,4%	9
imazosam_méthyl	9,23	5,02	54,4%	8
linéne	3,44	1,08	31,4%	11
maléthion	9,50	5,13	54,1%	11
métolachlore	25,21	7,35	29,2%	10
proadiazon	6,75	1,89	25,0%	10
permethion_méthyl	6,07	2,96	48,8%	11
perméthrines	42,19	22,45	53,2%	8
tau_fluralinate	6,09	1,97	32,3%	5
tebuconazole	7,30	4,84	63,5%	10
terbutylazine	6,32	1,32	20,9%	9
trifluraline	6,94	2,25	32,4%	10

CONCENTRATION C3

Résumé statistique sur l'ensemble des laboratoires avec mesures

Paramètres	Moyenne Population	Ecart-type Population	Nombre de labor avec mesures
alachlore	80,91	51,86	12
atrazine	31,55	13,28	10
carbaryl	23,42	18,58	9
chlorothalonil	39,97	21,74	8
chlorpyrifos_ethyl	36,98	17,29	12
deltaméthrine	23,75	10,62	9
diazinon	37,66	12,76	10
dichlorvos	20,17	12,36	10
diflutricant	43,51	36,27	10
diuron	42,72	48,52	9
endosulfan	32,51	17,49	12
épicycloazole	31,96	24,80	7
fenoxap_p_ethyl	26,70	9,78	9
terproprinoxiphe	40,27	31,87	10
folpet	32,61	19,78	5
isoproturon	32,05	18,66	9
imazoxin_methyl	43,72	37,69	8
indane	16,00	6,17	11
malathion	39,97	19,95	11
métolachlore	115,94	65,78	11
oxadiazon	31,57	13,21	10
parathion_methyl	29,60	20,35	12
perméthrine	164,02	72,90	8
tau_fluvalinate	52,07	65,08	6
tebuconazole	31,57	20,70	10
terbutylazine	29,86	13,68	10
trifluraline	37,83	21,26	11

Résumé statistique sur l'ensemble des laboratoires non aberrants

Paramètres	Moyenne Population	Ecart-type Population	CWR	Nombre de labor sans aberrants
alachlore	80,91	51,86	64,1%	12
atrazine	31,55	13,28	42,1%	10
carbaryl	23,42	18,58	78,3%	9
chlorothalonil	39,97	21,74	54,4%	8
chlorpyrifos_ethyl	32,93	18,58	32,1%	11
deltaméthrine	23,75	10,62	44,7%	9
diazinon	37,66	12,76	39,9%	10
dichlorvos	20,17	12,36	61,3%	10
diflutricant	32,96	15,11	45,8%	9
diuron	26,74	13,28	49,7%	8
endosulfan	33,99	17,54	51,6%	11
épicycloazole	31,96	24,80	77,6%	7
fenoxap_p_ethyl	28,71	8,24	26,7%	8
terproprinoxiphe	30,70	18,65	34,7%	9
folpet	32,61	19,78	60,6%	5
isoproturon	32,05	18,66	58,2%	9
imazoxin_methyl	43,72	37,69	86,2%	8
indane	16,00	6,17	38,5%	11
malathion	42,27	19,44	46,0%	10
métolachlore	115,94	65,78	56,7%	11
oxadiazon	31,57	13,21	41,8%	10
parathion_methyl	31,44	20,27	64,5%	11
perméthrine	167,26	78,12	46,7%	7
tau_fluvalinate	25,99	6,09	23,8%	6
tebuconazole	31,57	20,70	66,6%	10
terbutylazine	26,17	7,61	29,1%	9
trifluraline	32,62	13,08	40,1%	10

CONCENTRATION C4

Résumé statistique sur l'ensemble des laboratoires avec mesures

Paramètres	Moyenne Population	Ecart-type Population	Nombre de labos avec mesures
alachlore	76,59	68,52	12
atrazine	27,00	11,25	10
carbaryl	22,02	13,77	9
chlorothalonil	35,01	16,32	9
chlorpyrifos_ethyl	25,18	16,25	12
deltaméthrine	33,05	37,35	9
diuron	25,31	8,68	10
dichlorvos	14,54	6,93	10
diflufenicanil	31,58	24,90	9
diuron	98,22	114,39	9
endosulfan	23,29	17,10	12
époxyconazole	30,30	24,18	7
fenoxap_p_ethyl	24,25	12,43	9
fenpropiorphé	31,53	26,52	9
folpet	19,85	9,41	7
isoproturon	24,88	16,17	9
imésoctol_méthyl	34,63	26,95	8
lindane	10,54	3,67	10
malathion	30,05	18,33	11
métolachlore	113,90	94,07	11
coadiazon	28,42	13,23	10
parathion_méthyl	19,06	9,47	12
perméthrine	147,21	173,01	9
tau_fluralinate	13,06	9,71	5
tebuconazole	28,28	22,26	10
terbufosazine	26,25	12,90	10
trifluraline	45,84	64,42	11

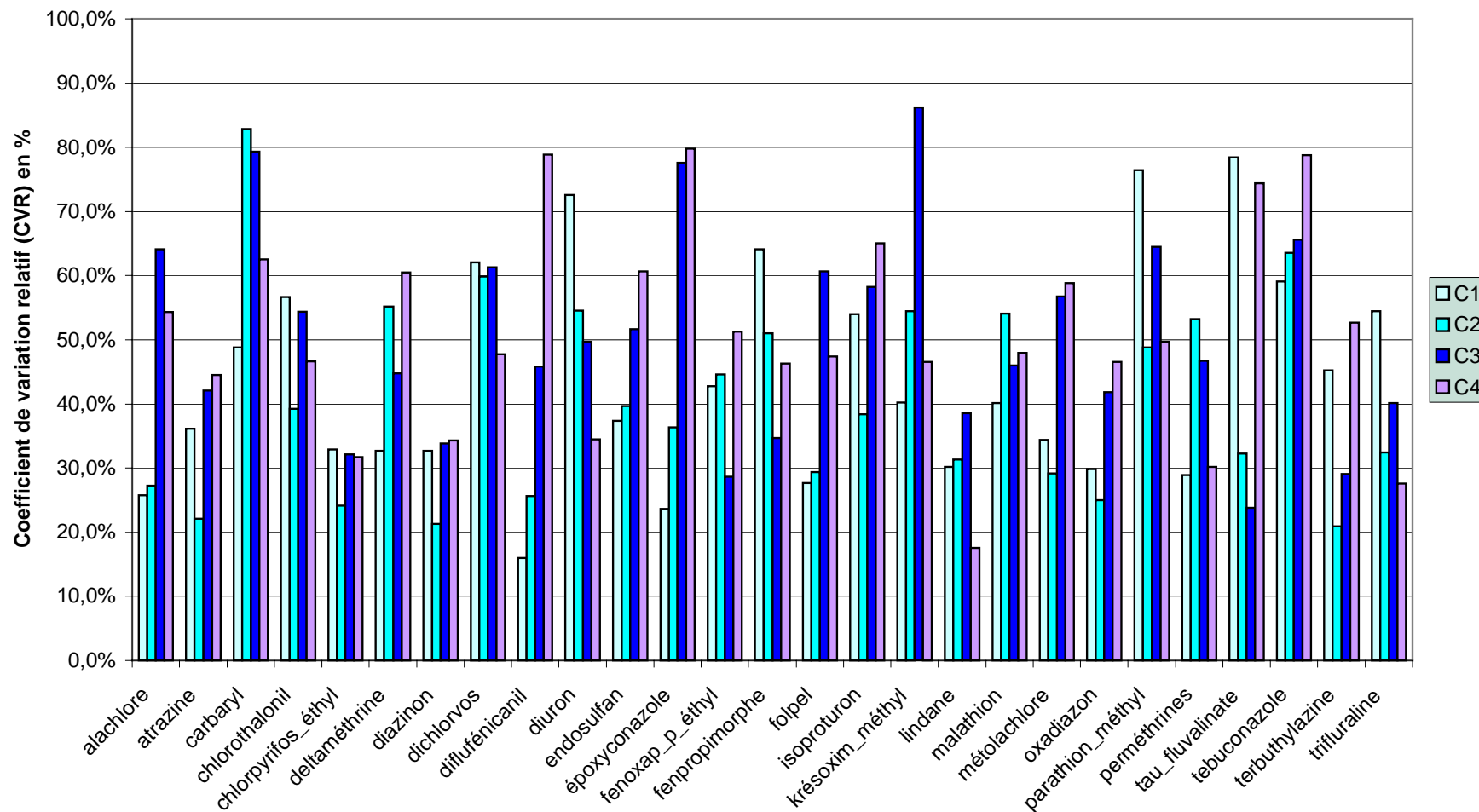
Résumé statistique sur l'ensemble des laboratoires non aberrants

Paramètres	Moyenne Population	Ecart-type Population	CMR	Nombre de labos non aberrants
alachlore	62,51	33,92	54,2%	11
atrazine	26,37	11,75	44,6%	9
carbaryl	22,02	13,77	62,5%	9
chlorothalonil	35,01	16,32	46,6%	9
chlorpyrifos_ethyl	20,86	6,61	31,7%	11
deltaméthrine	21,26	12,86	60,5%	8
diuron	25,31	8,68	34,3%	10
dichlorvos	14,54	6,93	47,7%	10
diflufenicanil	31,58	24,90	78,9%	9
diuron	13,69	4,79	34,5%	7
endosulfan	19,59	11,88	60,7%	11
époxyconazole	30,30	24,18	78,8%	7
fenoxap_p_ethyl	24,25	12,43	51,3%	9
fenpropiorphé	23,38	10,82	46,3%	8
folpet	19,85	9,41	47,4%	7
isoproturon	24,88	16,17	65,0%	9
imésoctol_méthyl	25,96	12,09	46,6%	7
lindane	9,49	1,67	17,6%	9
malathion	25,61	12,37	47,9%	10
métolachlore	93,78	65,15	58,8%	10
coadiazon	28,42	13,23	46,8%	10
parathion_méthyl	19,06	9,47	49,7%	12
perméthrine	90,16	27,18	30,1%	8
tau_fluralinate	13,06	9,71	74,3%	5
tebuconazole	28,28	22,26	78,7%	10
terbufosazine	25,41	13,38	52,6%	9
trifluraline	21,25	5,87	27,6%	9

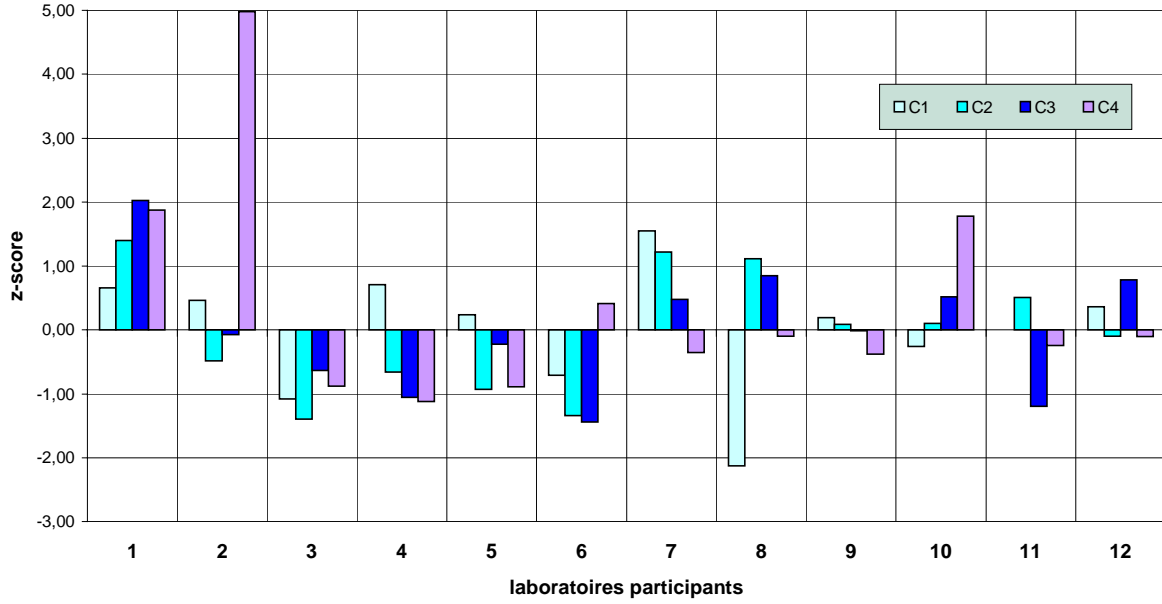
	C1	C2	C3	moyenne (C1-C3)	C4
alachlore	25,8%	27,3%	64,1%	39,0%	54,3%
atrazine	36,1%	22,1%	42,1%	33,4%	44,6%
carbaryl	48,8%	82,8%	79,3%	70,3%	62,5%
chlorothalonil	56,7%	39,2%	54,4%	50,1%	46,6%
chlorpyrifos_éthyl	32,9%	24,1%	32,1%	29,7%	31,7%
deltaméthrine	32,7%	55,2%	44,7%	44,2%	60,5%
diazinon	32,7%	21,3%	33,9%	29,3%	34,3%
dichlorvos	62,1%	59,9%	61,3%	61,1%	47,7%
diflufénicanil	16,0%	25,6%	45,8%	29,1%	78,9%
diuron	72,6%	54,5%	49,7%	58,9%	34,5%
endosulfan	37,3%	39,7%	51,6%	42,9%	60,7%
époxyconazole	23,7%	36,4%	77,6%	45,9%	79,8%
fenoxap_p_éthyl	42,8%	44,6%	28,7%	38,7%	51,3%
fenpropimorphe	64,1%	51,0%	34,7%	49,9%	46,3%
folpel	27,7%	29,4%	60,6%	39,2%	47,4%
isoproturon	54,0%	38,4%	58,2%	50,2%	65,0%
krésoxim_méthyl	40,2%	54,4%	86,2%	60,3%	46,6%
lindane	30,2%	31,4%	38,5%	33,3%	17,6%
malathion	40,1%	54,1%	46,0%	46,7%	47,9%
métolachlore	34,4%	29,2%	56,7%	40,1%	58,8%
oxadiazon	29,9%	25,0%	41,8%	32,2%	46,6%
parathion_méthyl	76,4%	48,8%	64,5%	63,2%	49,7%
perméthrines	28,9%	53,2%	46,7%	42,9%	30,1%
tau_fluvalinate	78,5%	32,3%	23,8%	44,8%	74,3%
tebuconazole	59,1%	63,5%	65,6%	62,7%	78,7%
terbuthylazine	45,2%	20,9%	29,1%	31,7%	52,6%
trifluraline	54,5%	32,4%	40,1%	42,3%	27,6%

Coefficient de variation relatif (reproductibilité interlaboratoire) sur l'ensemble des résultats hors aberrants

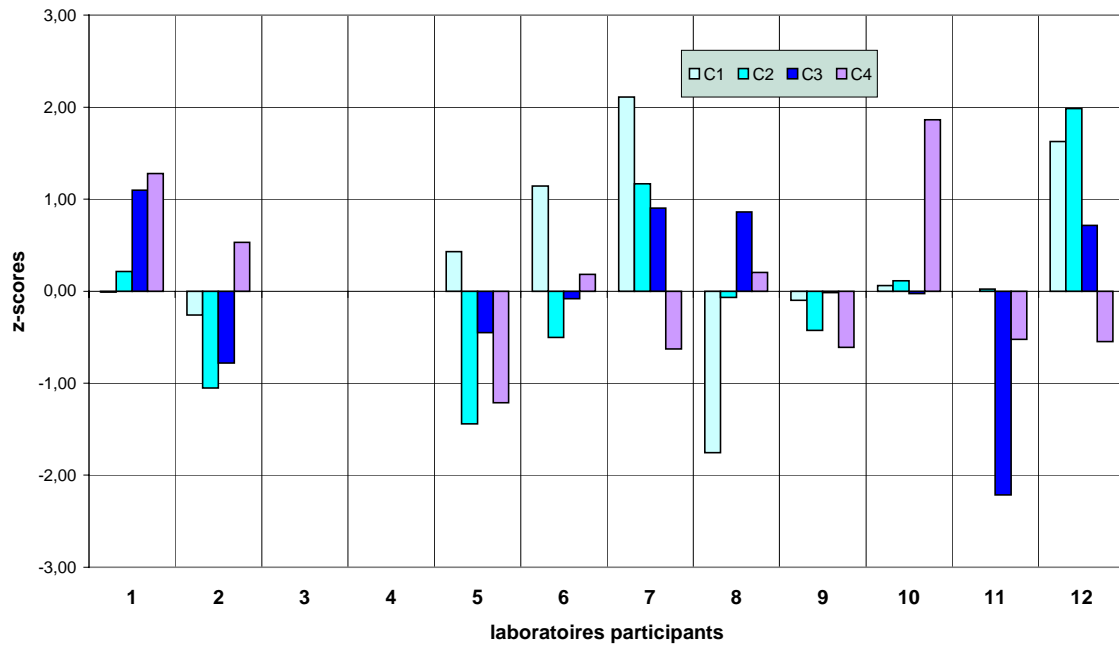
Evolution du coefficient de variation relatif sur l'ensemble des résultats (hors aberrants)



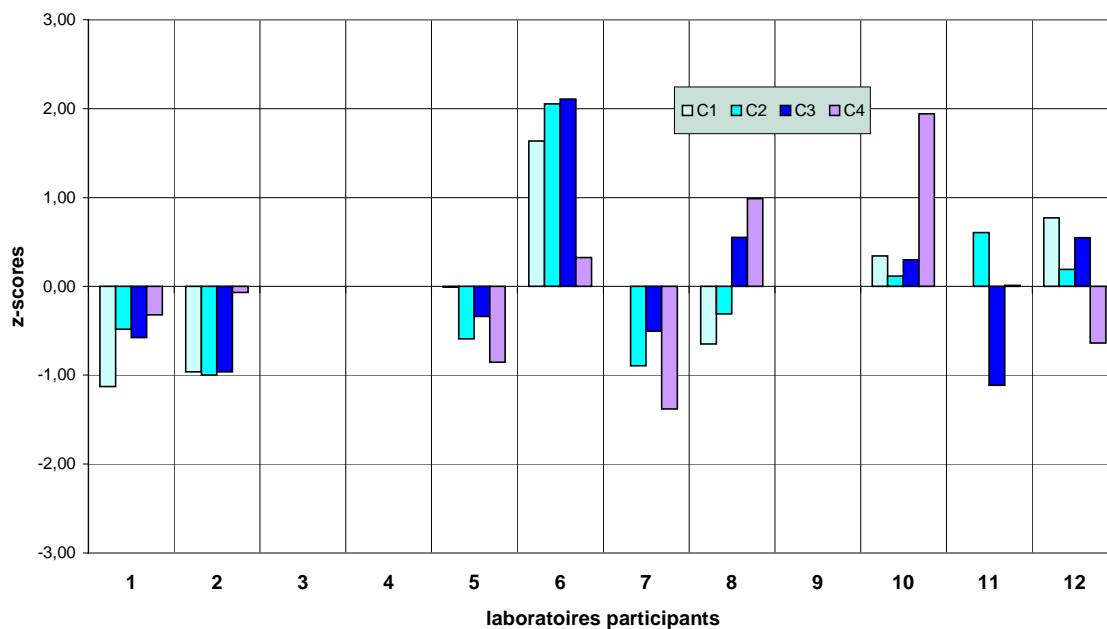
z-score de l'alachlore



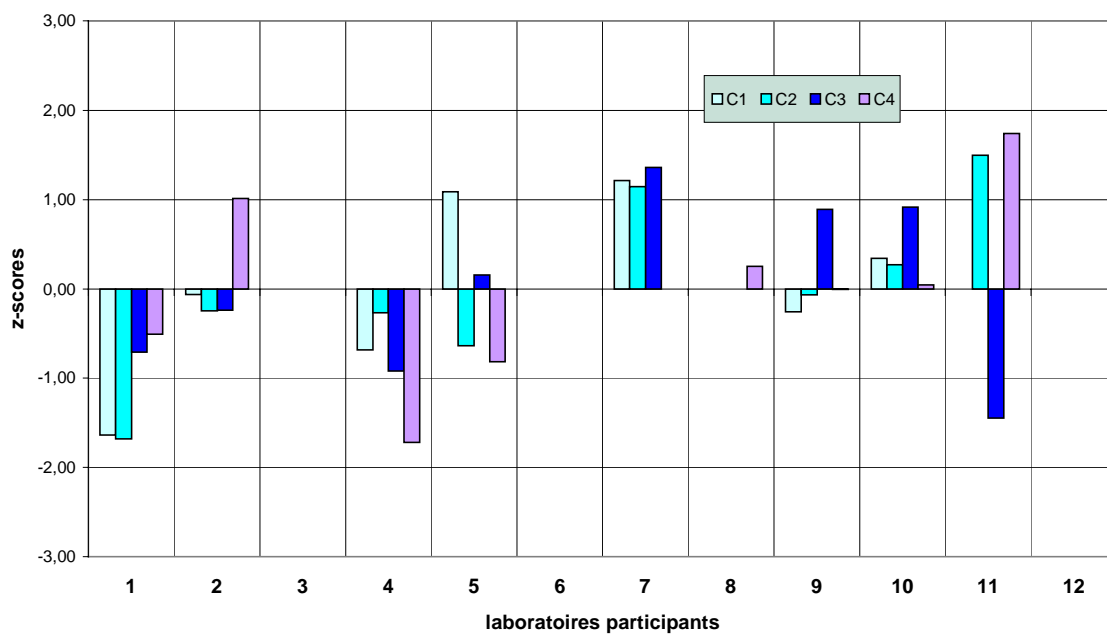
z-score de l'atrazine



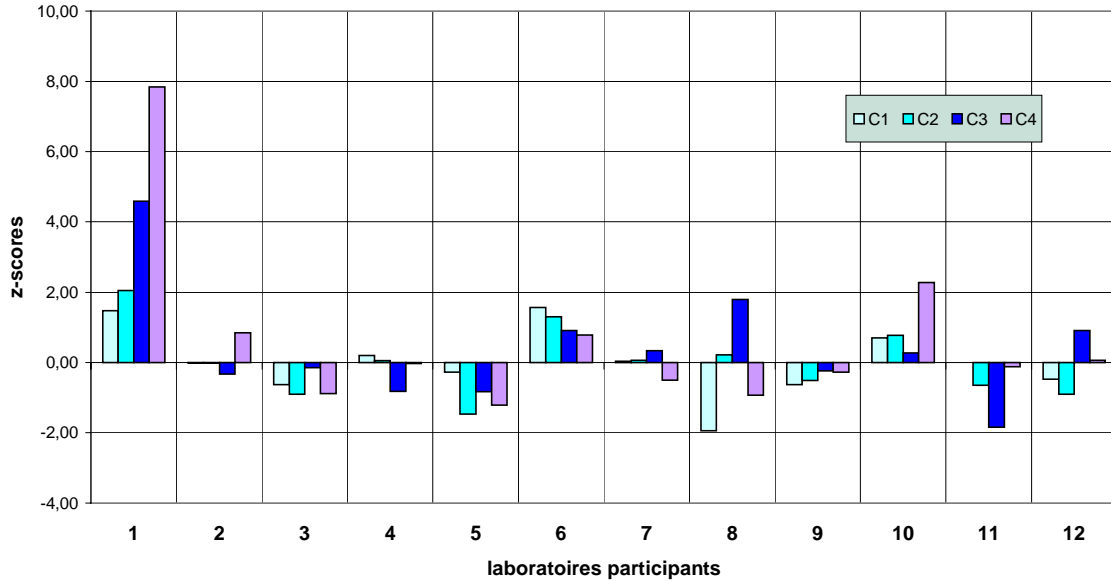
z-score du carbaryl



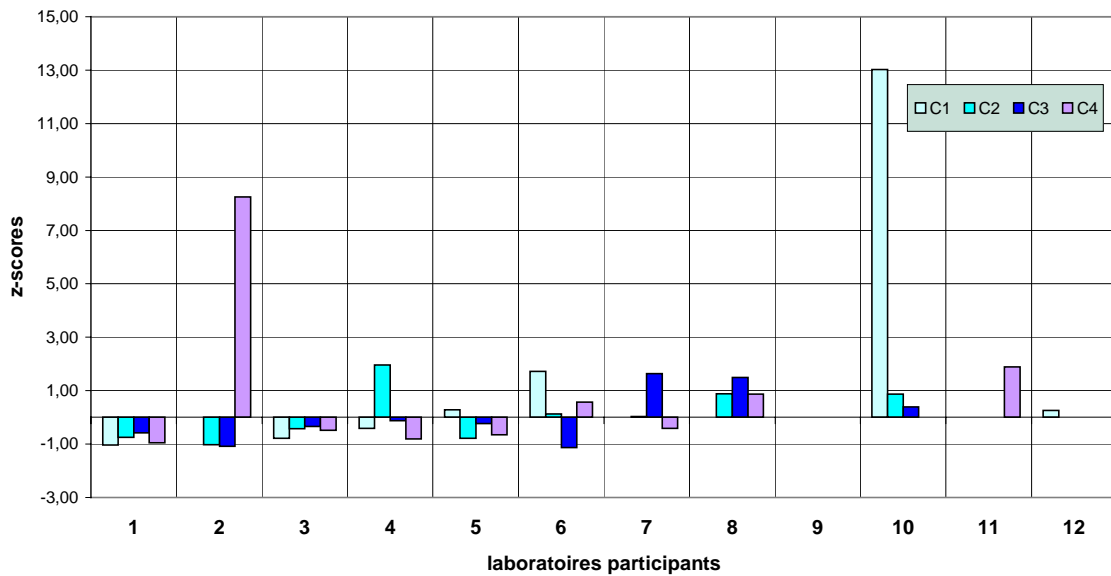
z-score du chlorothalonil



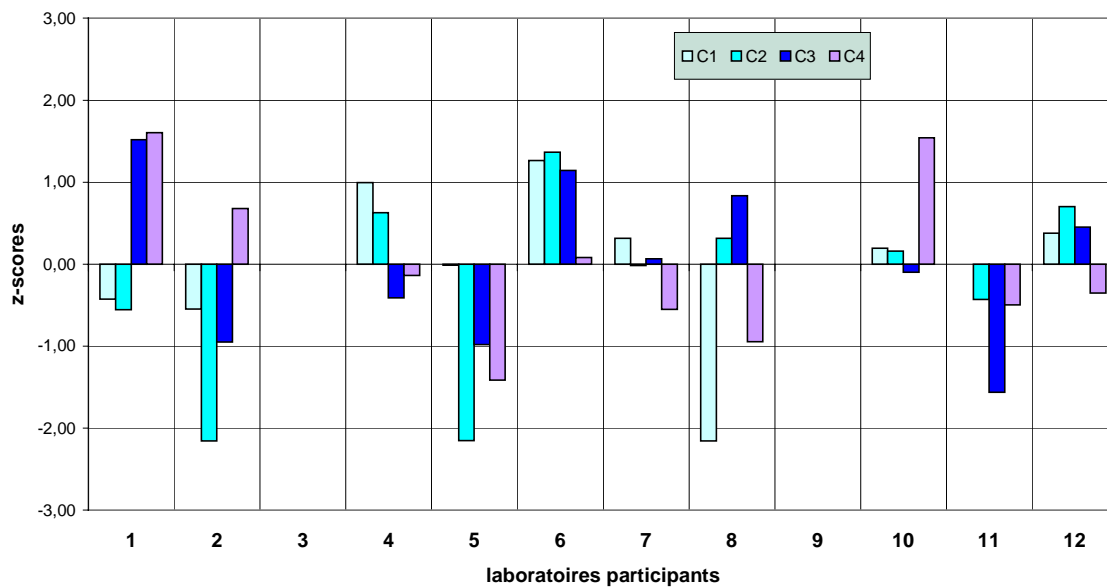
z-score du chlorpyrifos-ethyl



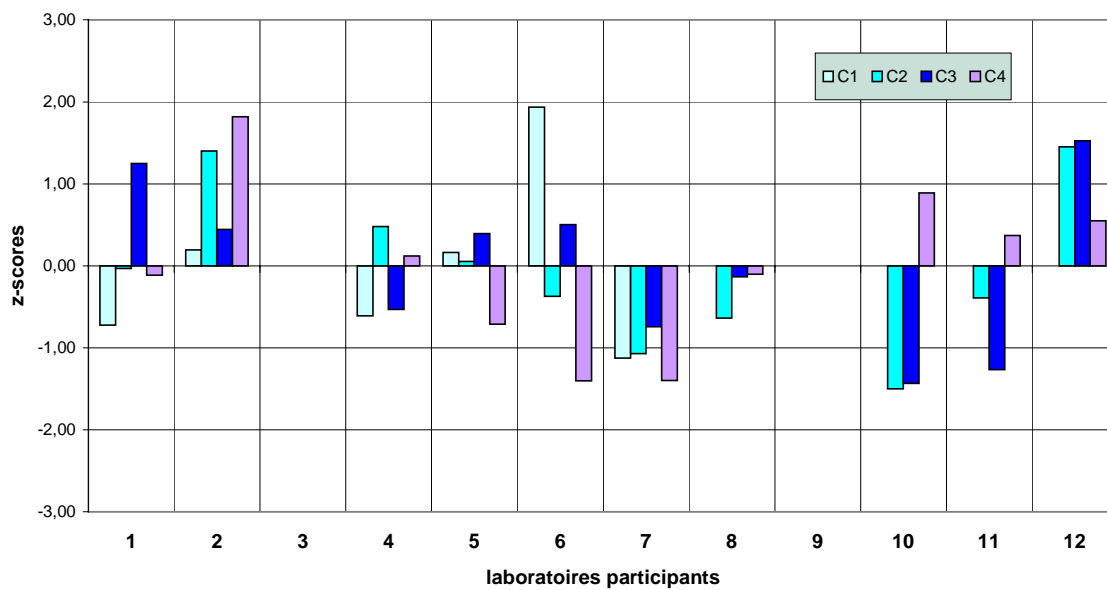
z-score de la deltametrine



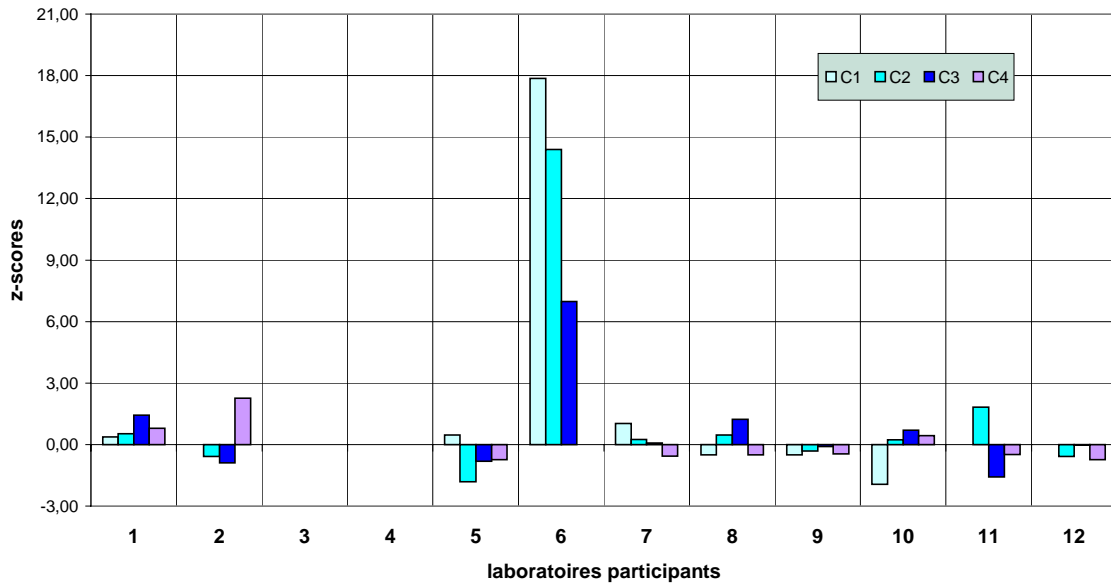
z-score du diazinon



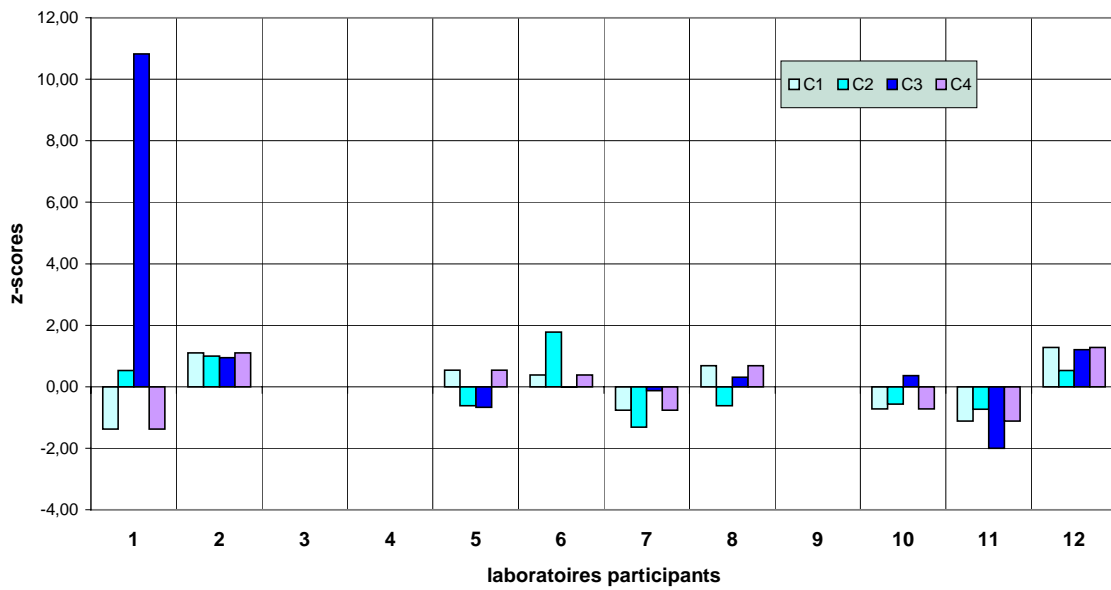
z-score du dichlorvos



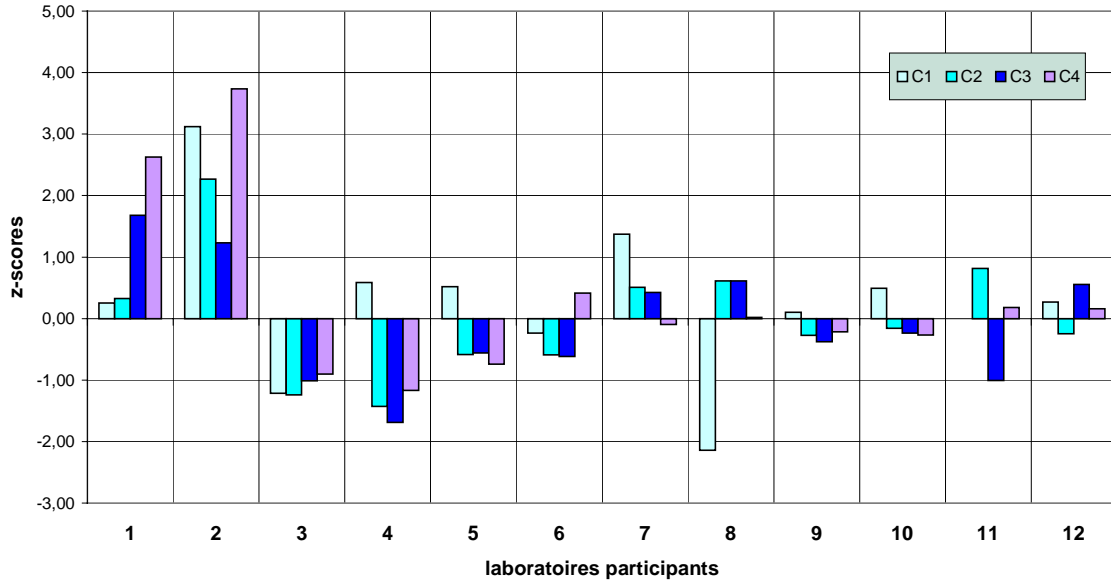
z-score du diflufenicanil



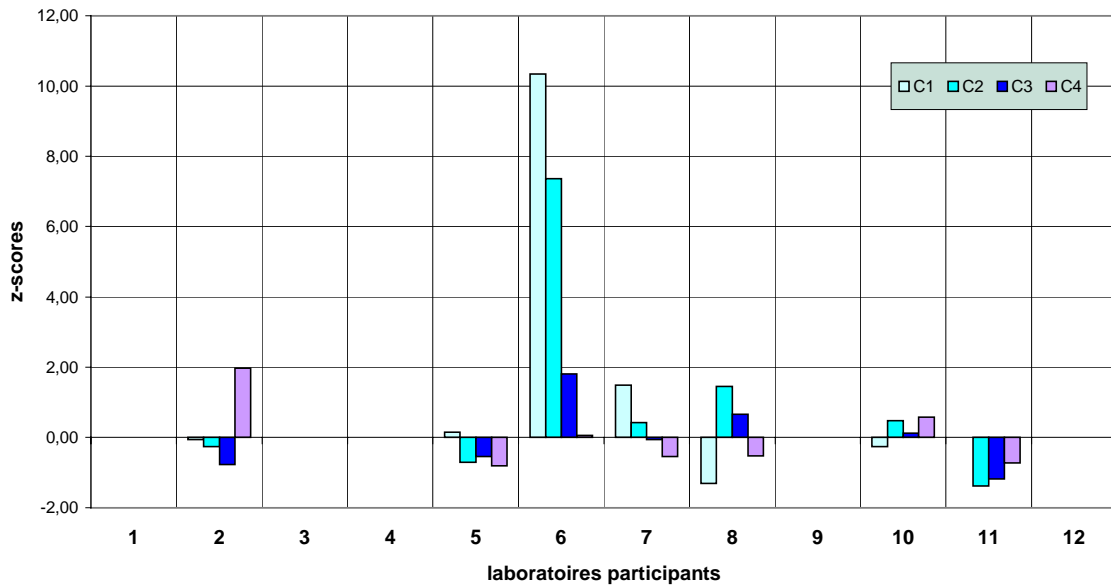
z-score du diuron



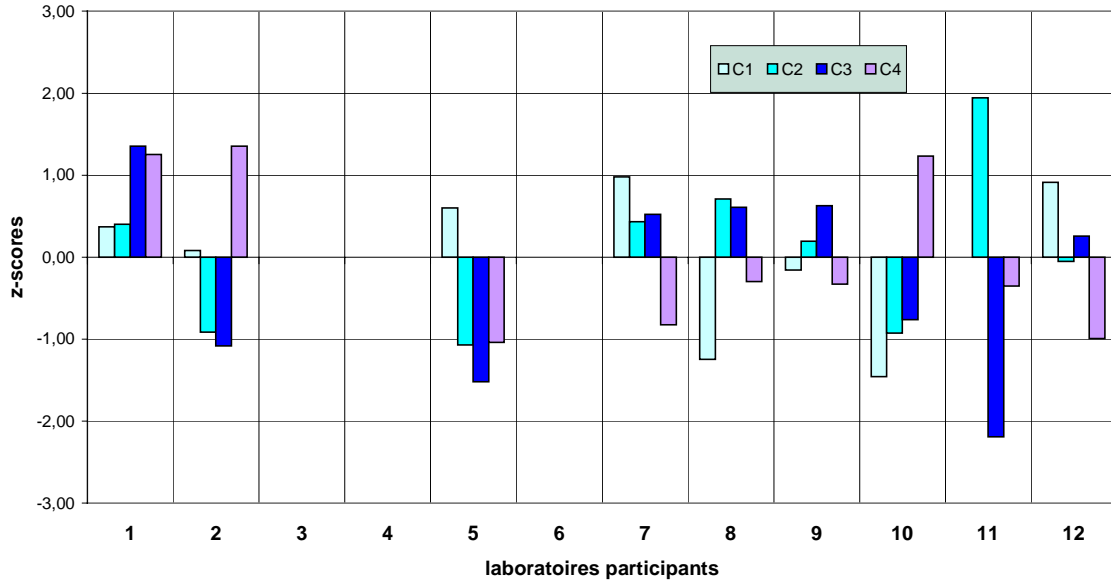
z-score de l'endosulfan



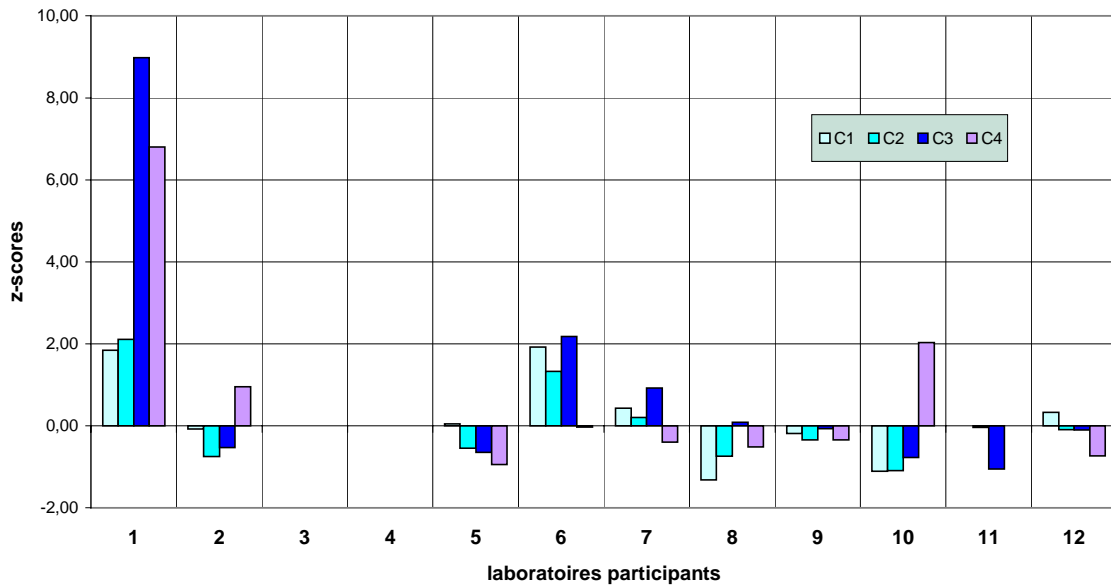
z-score de l'epoxyconazole



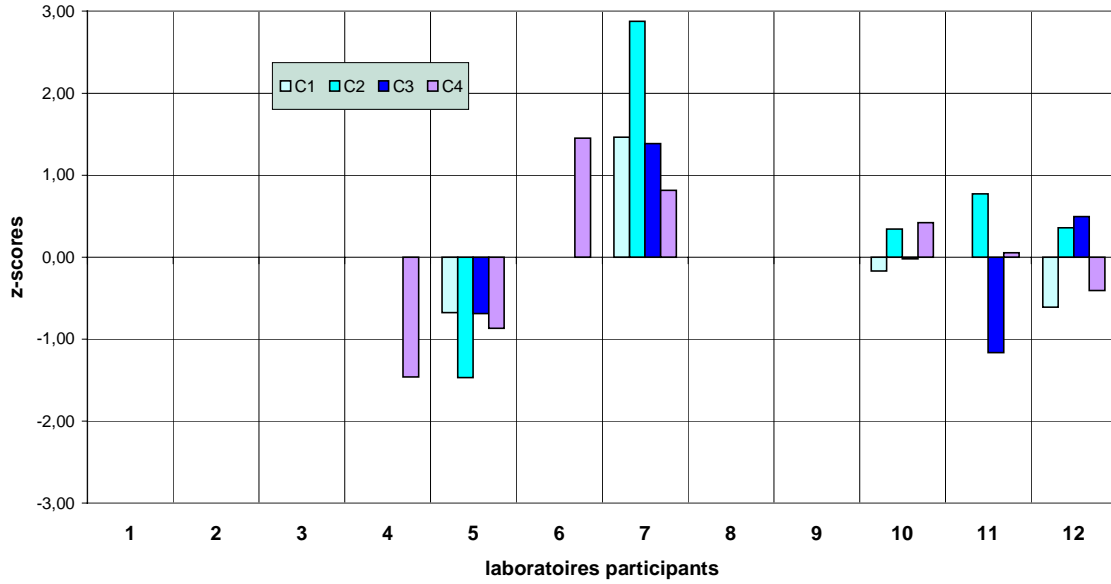
z-score du fenoxaprop-p-ethyl



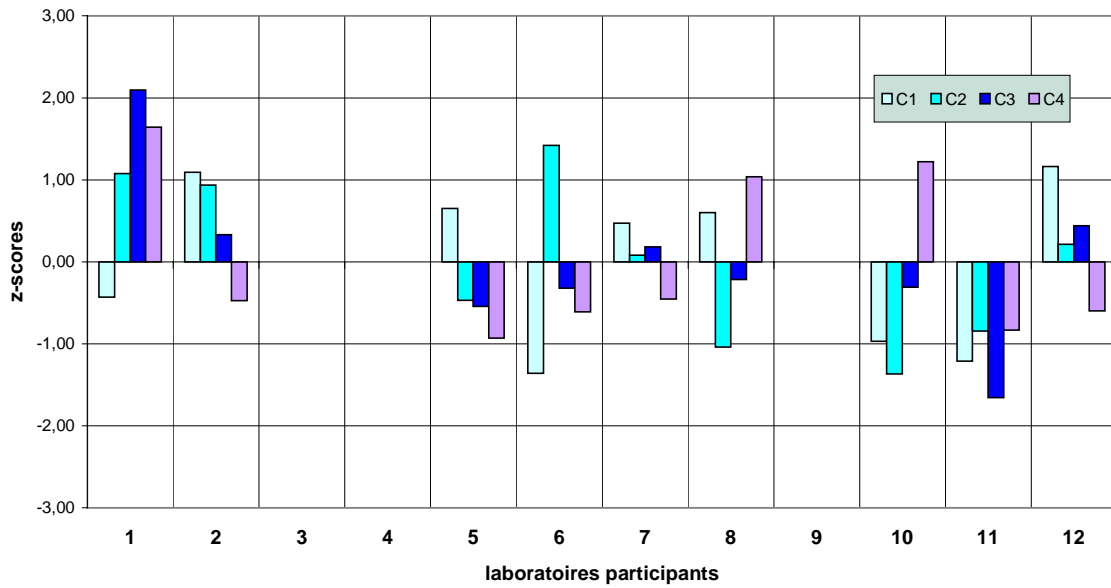
z-score du fenpropimorphe



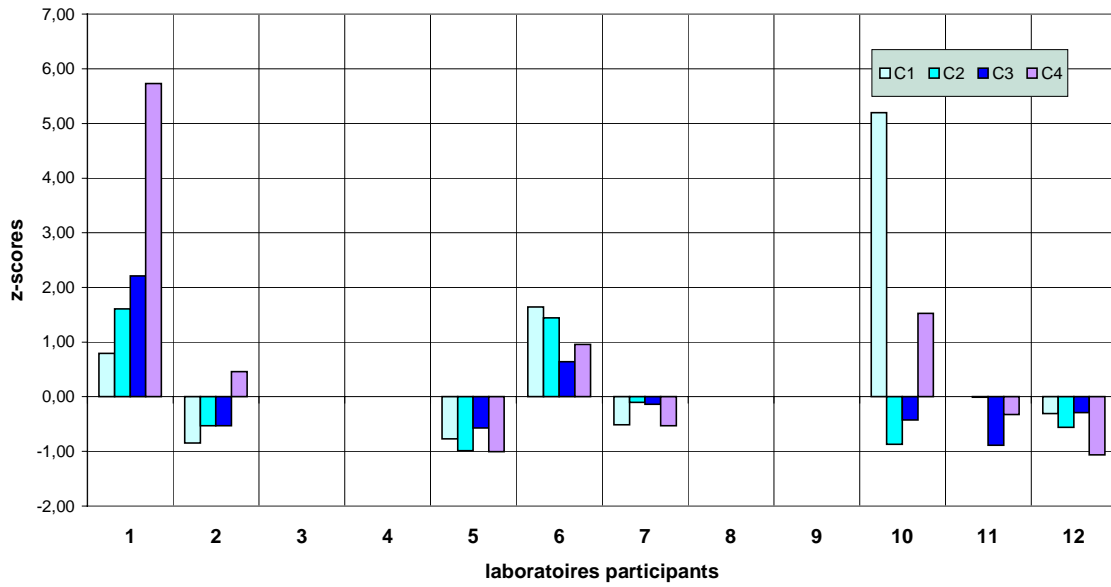
z-score du folpel



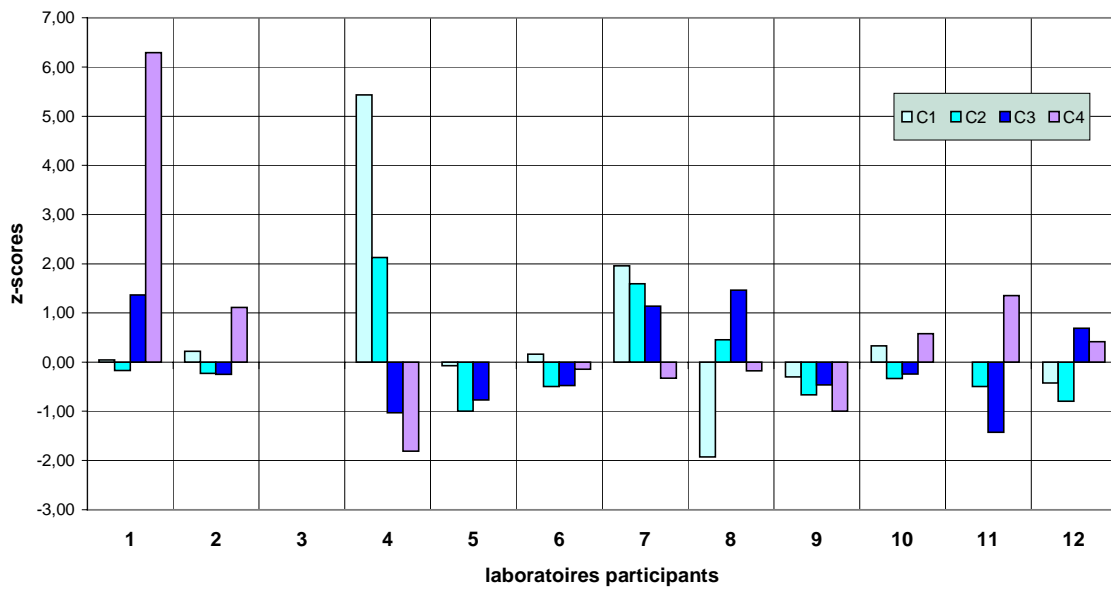
z-score de l'isoproturon



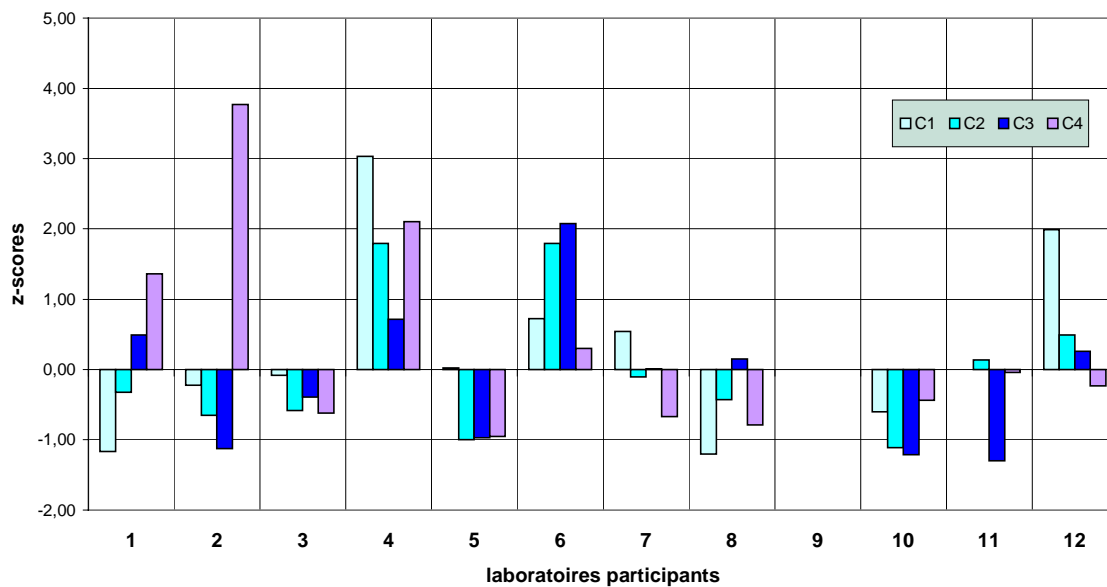
z-score du kresoxim-methyl



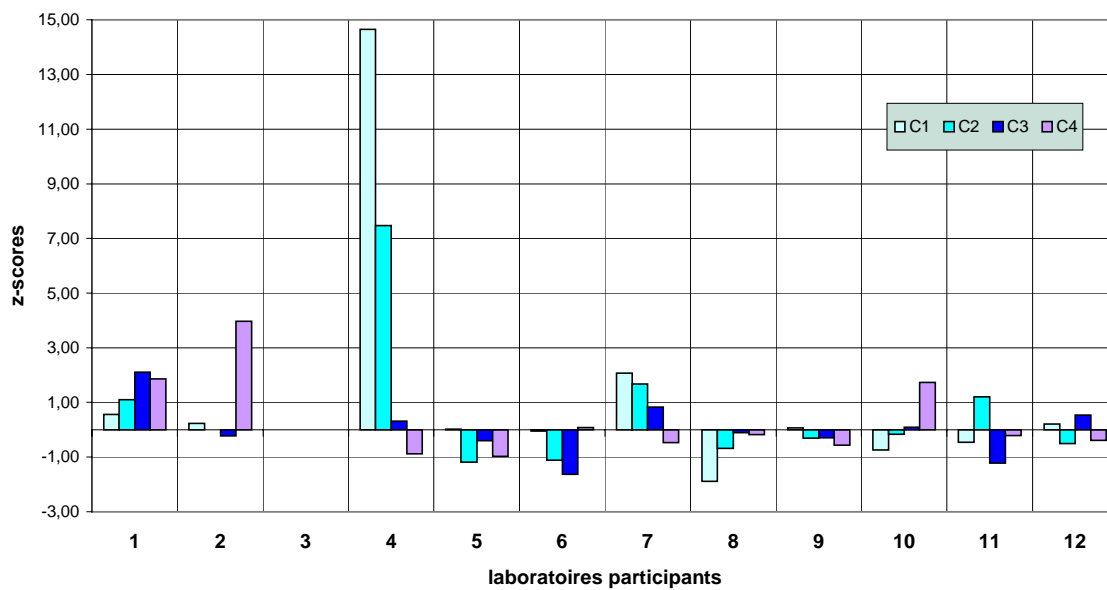
z-score du lindane



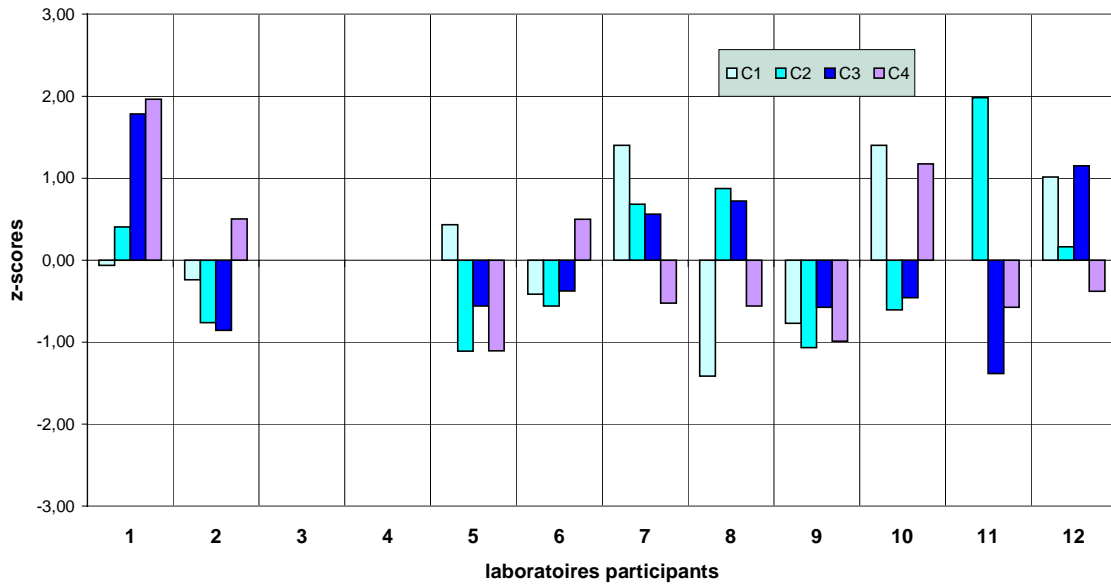
z-score du malathion



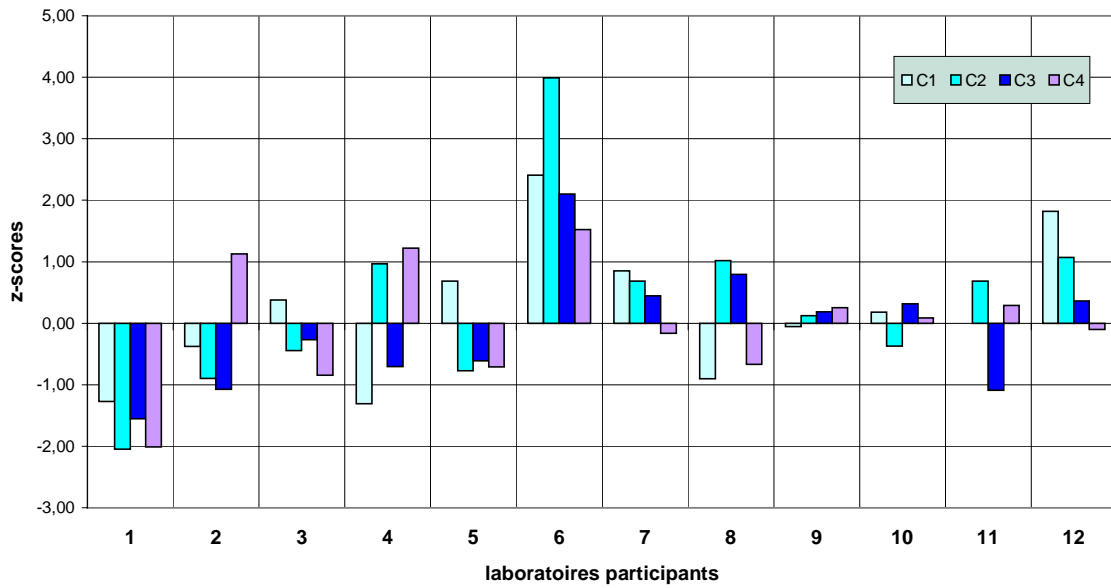
z-score du metolachlore



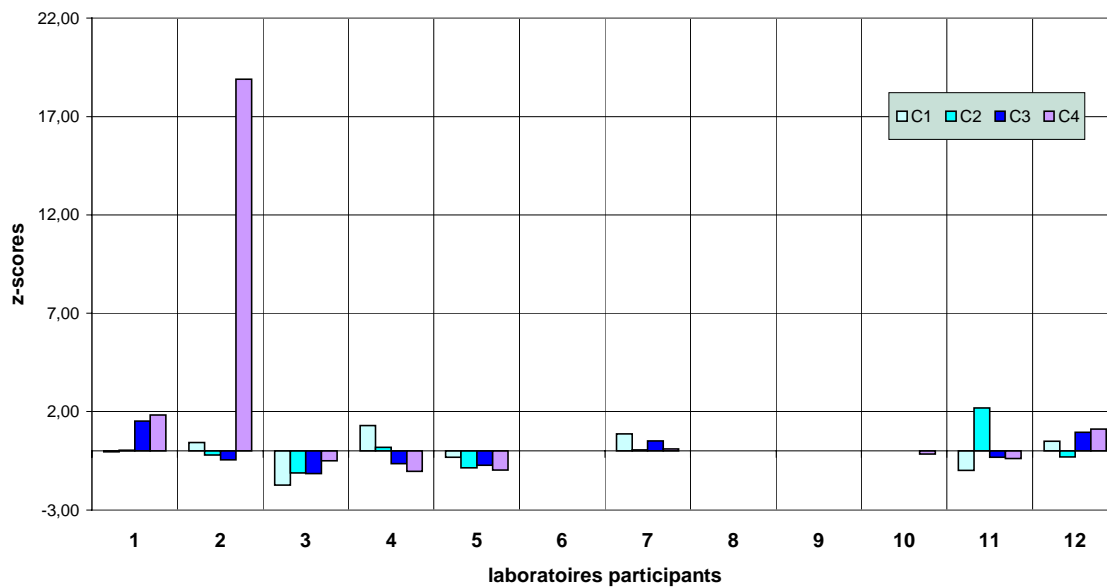
z-score de l'oxadiazon



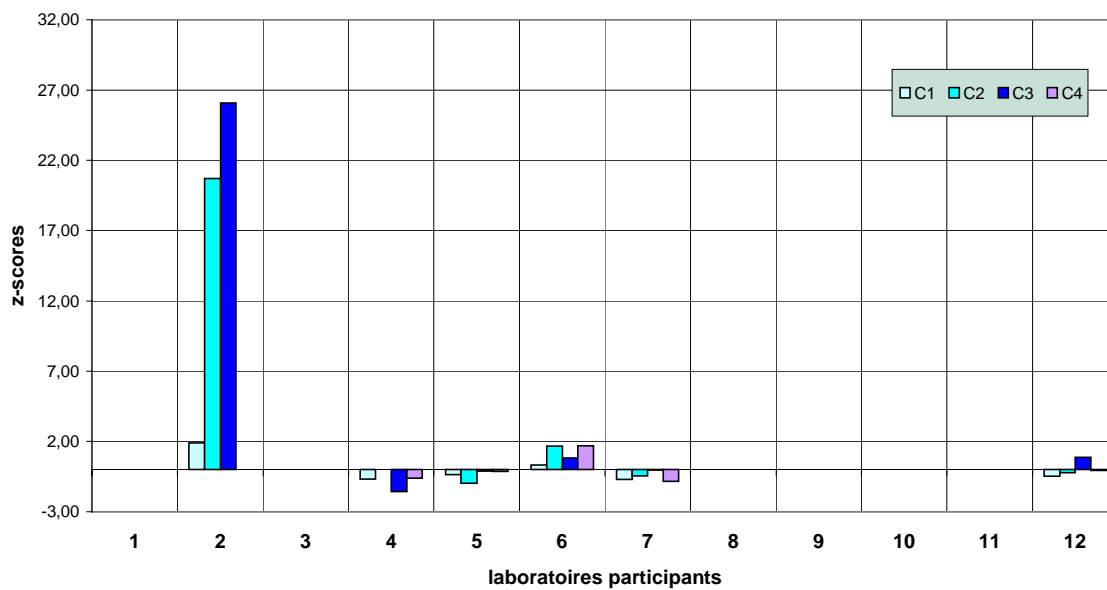
z-score du methyl-parathion



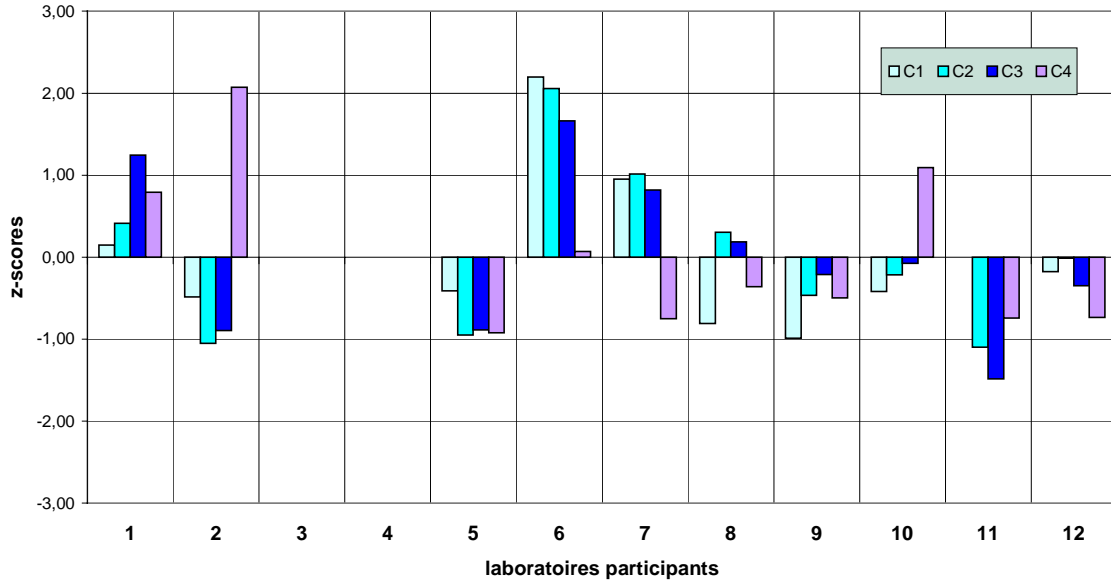
z-score des permethrines



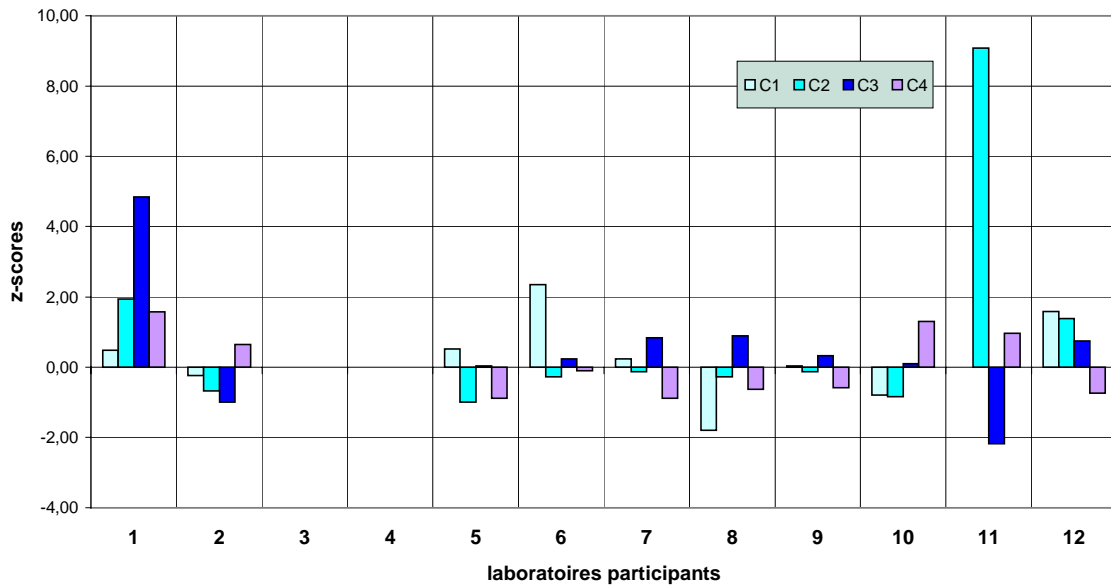
z-score du taufluvinate



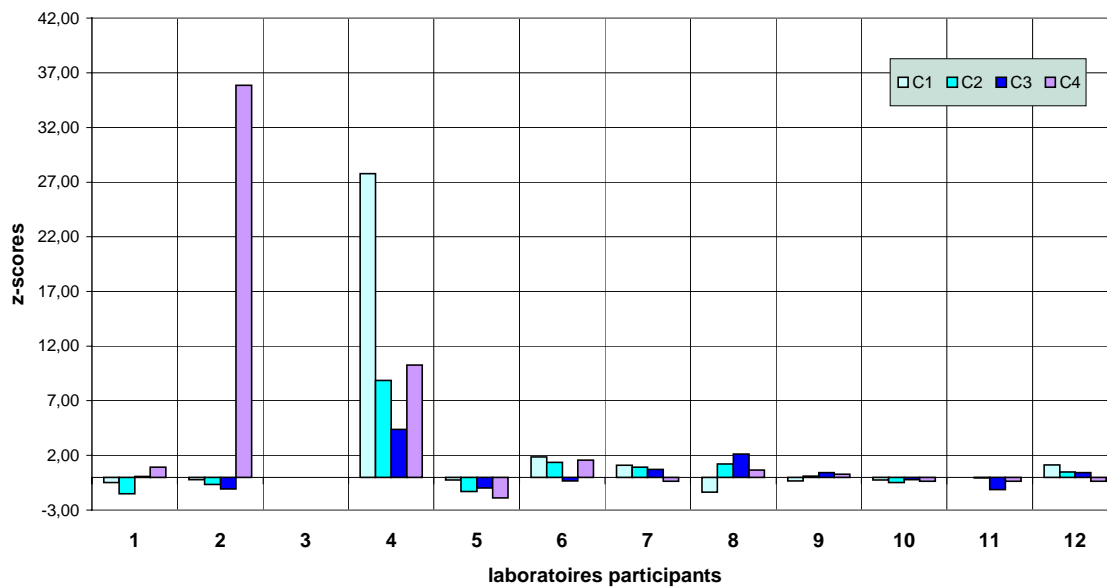
z-score du tebuconazole



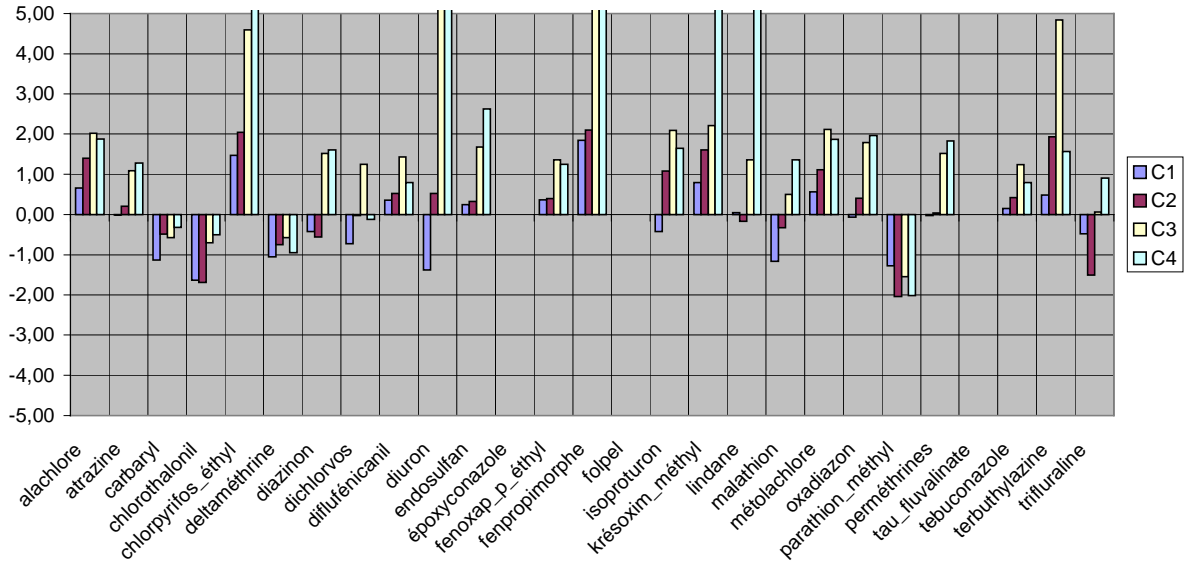
z-score de la terbuthylazine



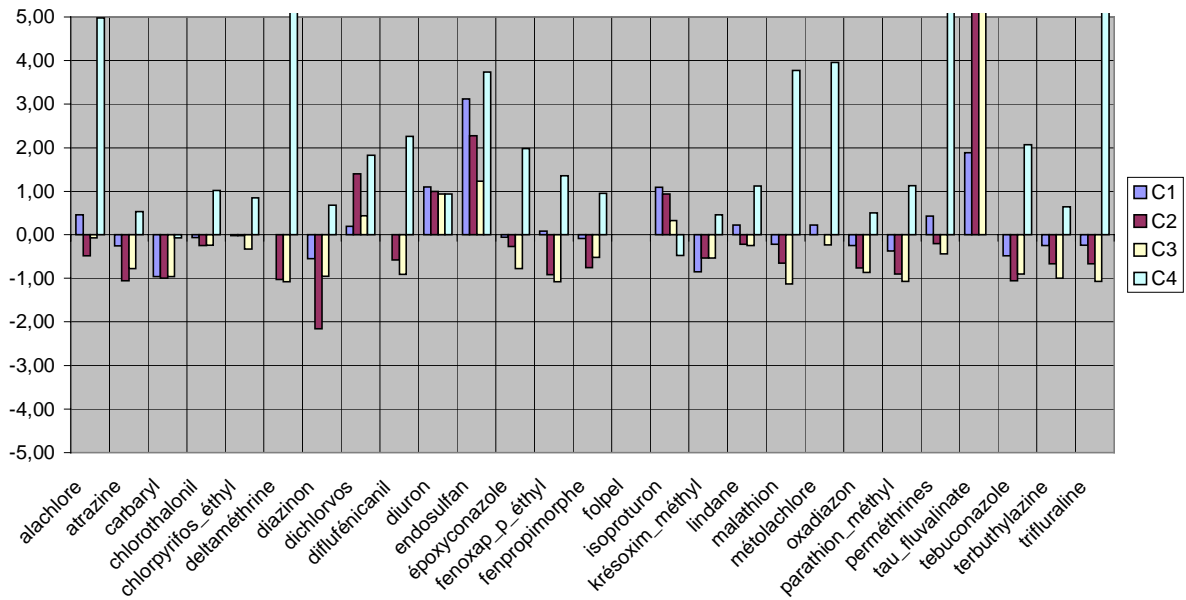
z-score de la trifluraline



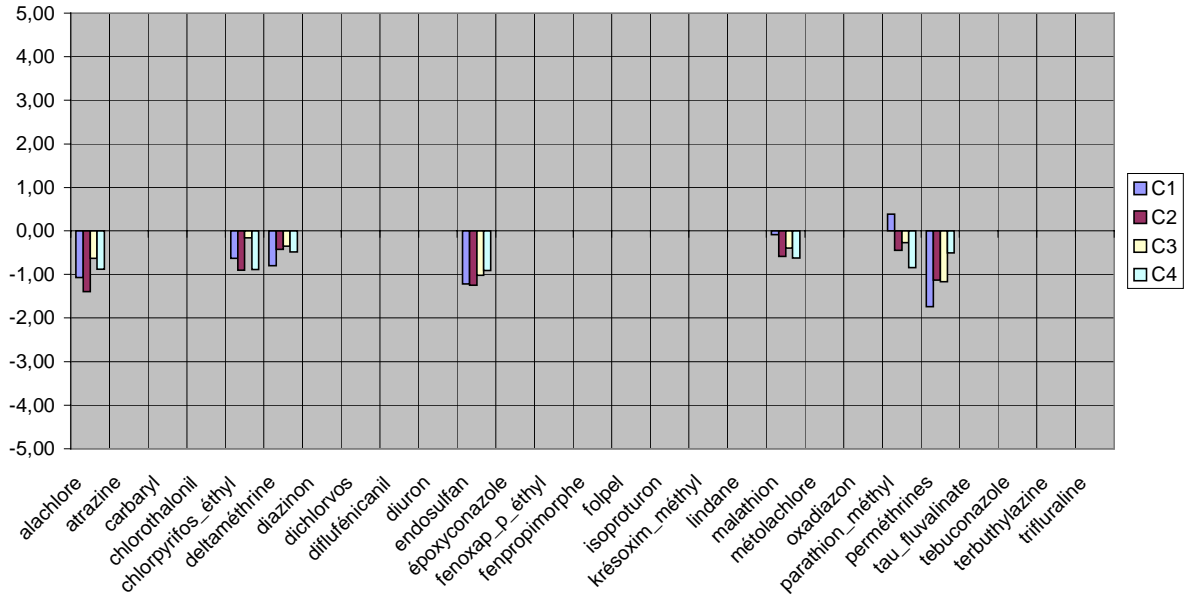
**Histogramme des Zscores
Laboratoire 1**



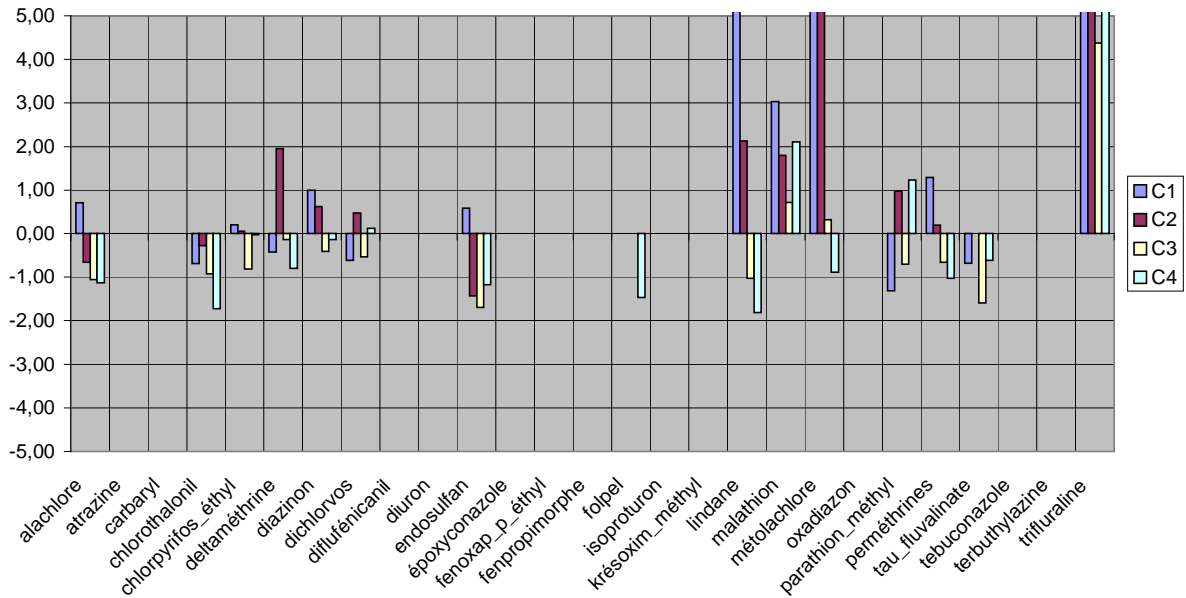
**Histogramme des Zscores
Laboratoire 2**



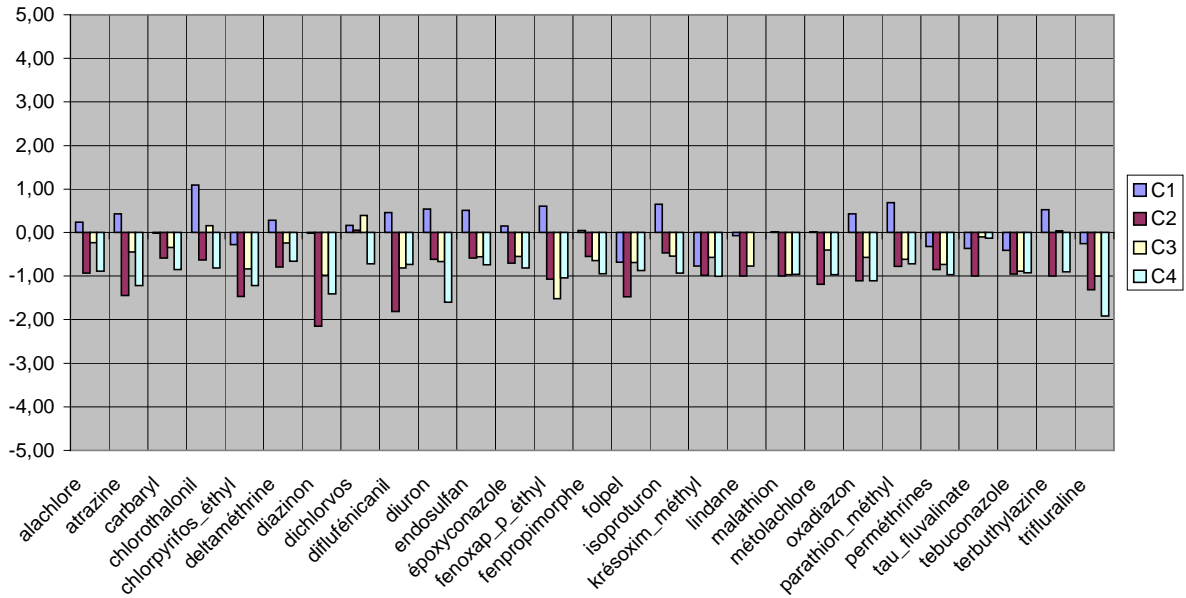
**Histogramme des Zscores
Laboratoire 3**



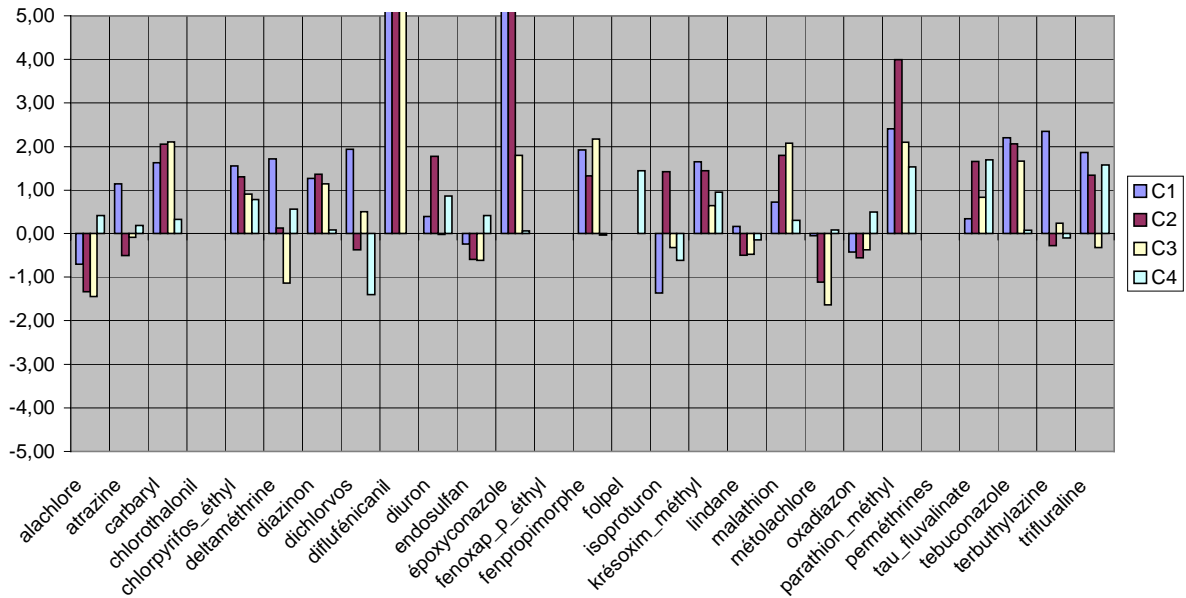
**Histogramme des Zscores
Laboratoire 4**



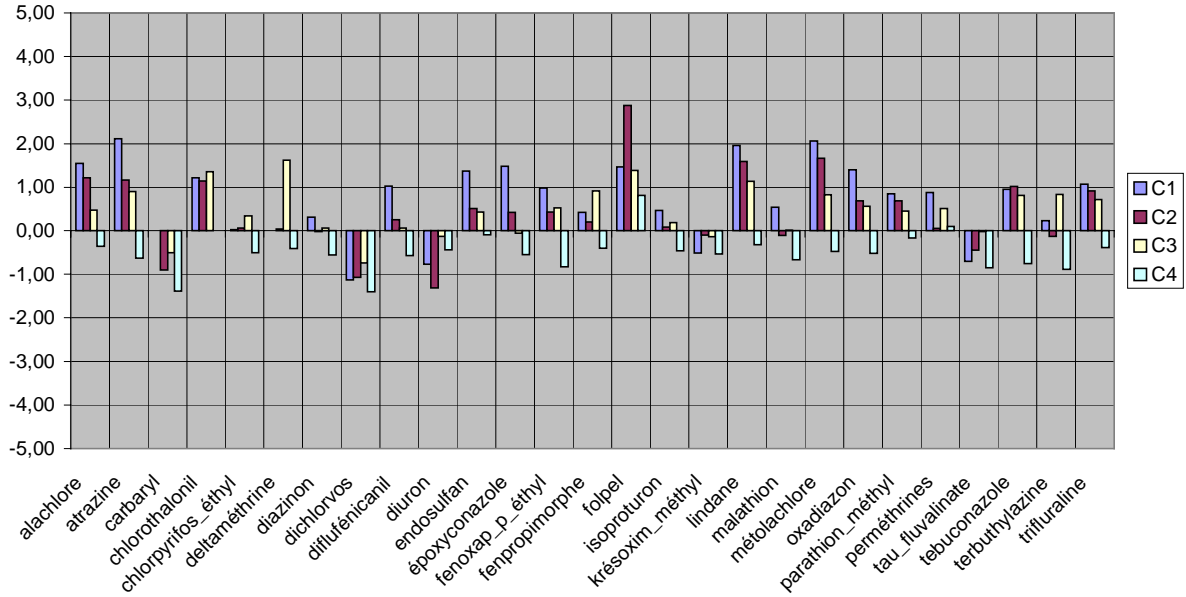
**Histogramme des Zscores
Laboratoire 5**



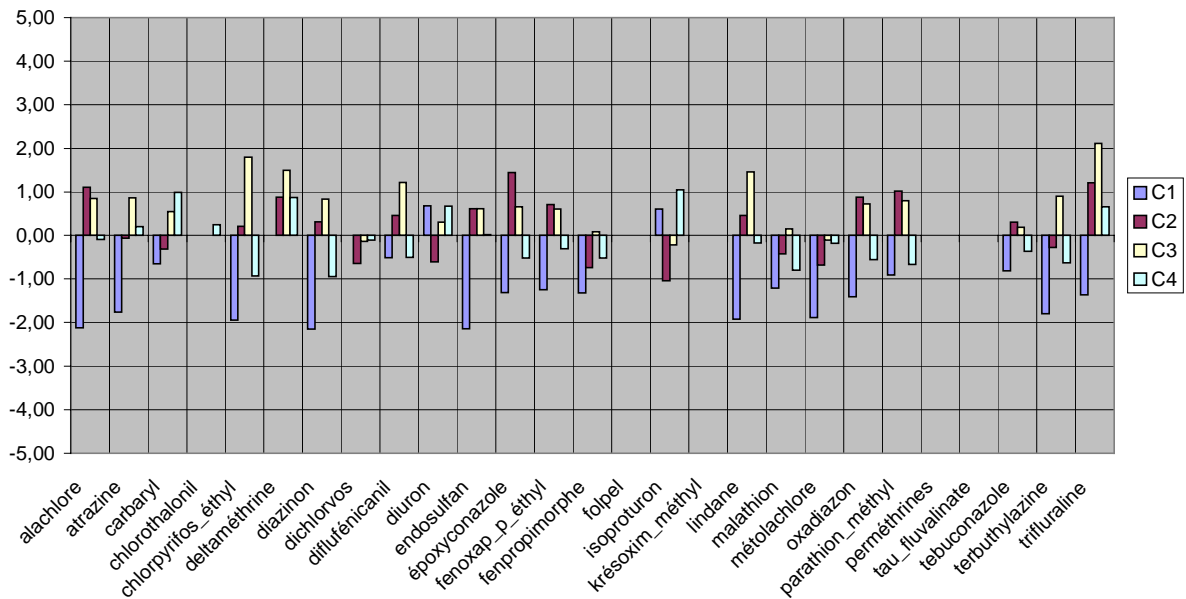
**Histogramme des Zscores
Laboratoire 6**



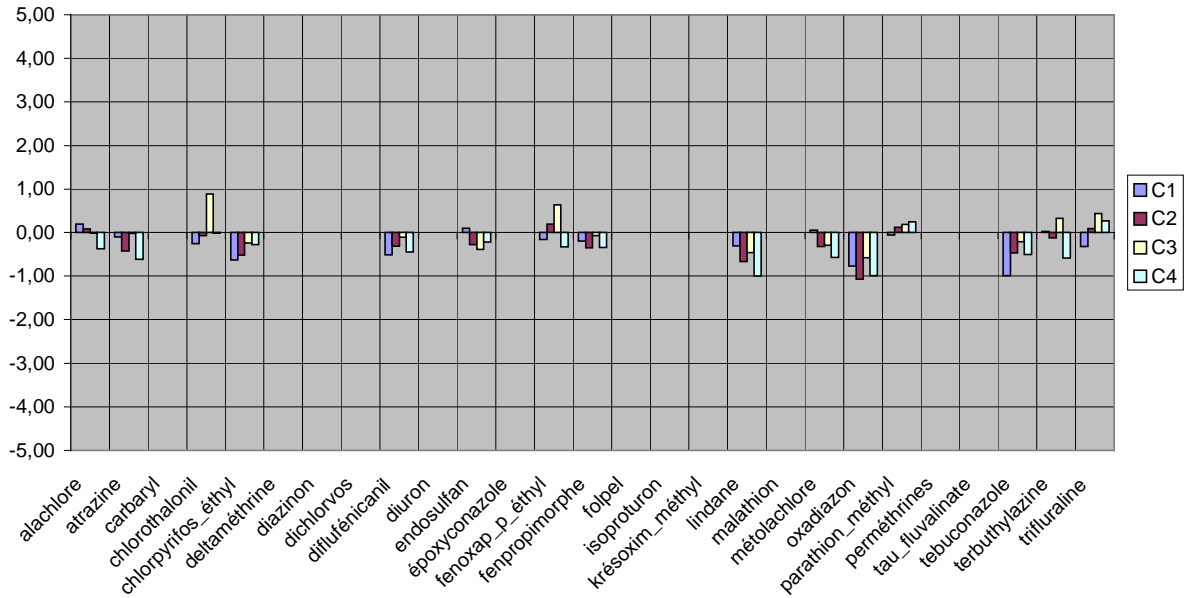
**Histogramme des Zscores
Laboratoire 7**



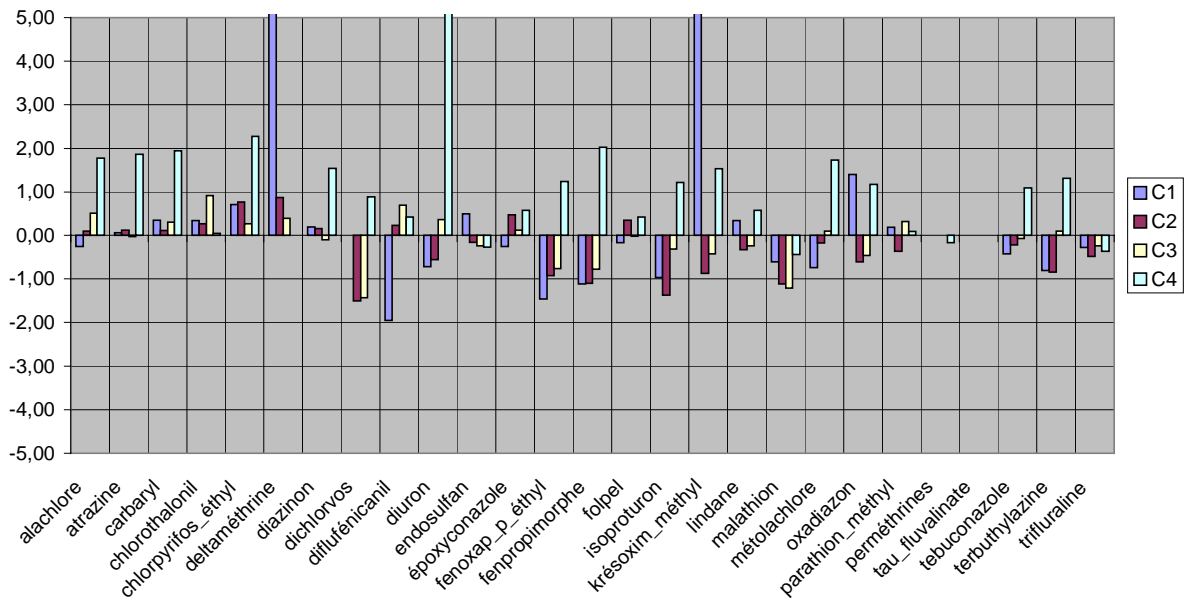
**Histogramme des Zscores
Laboratoire 8**



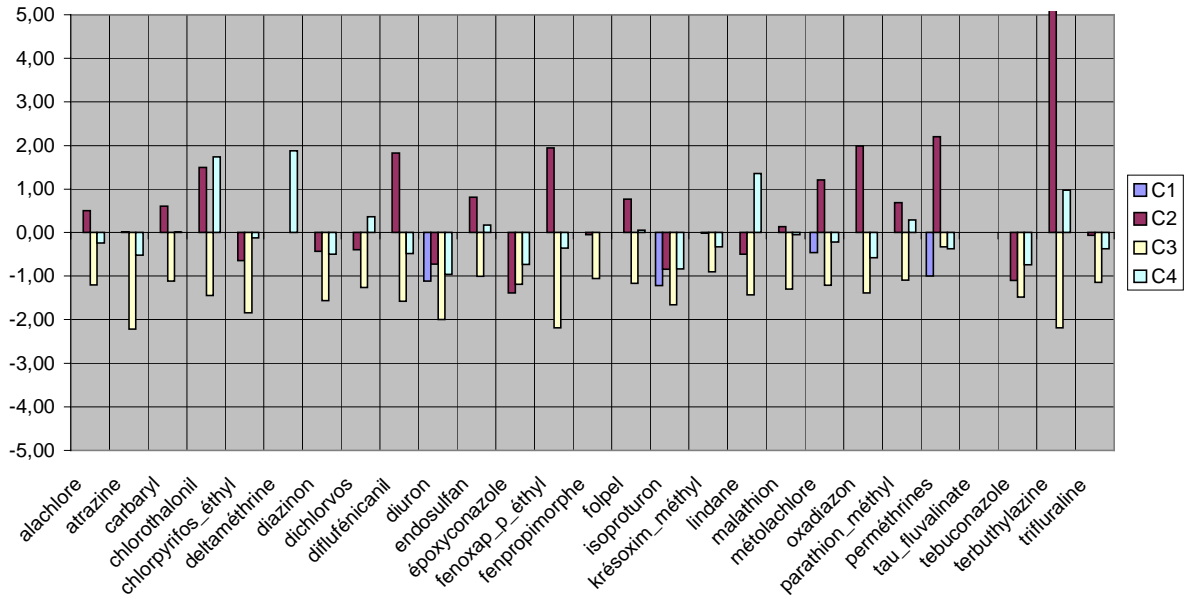
**Histogramme des Zscores
Laboratoire 9**



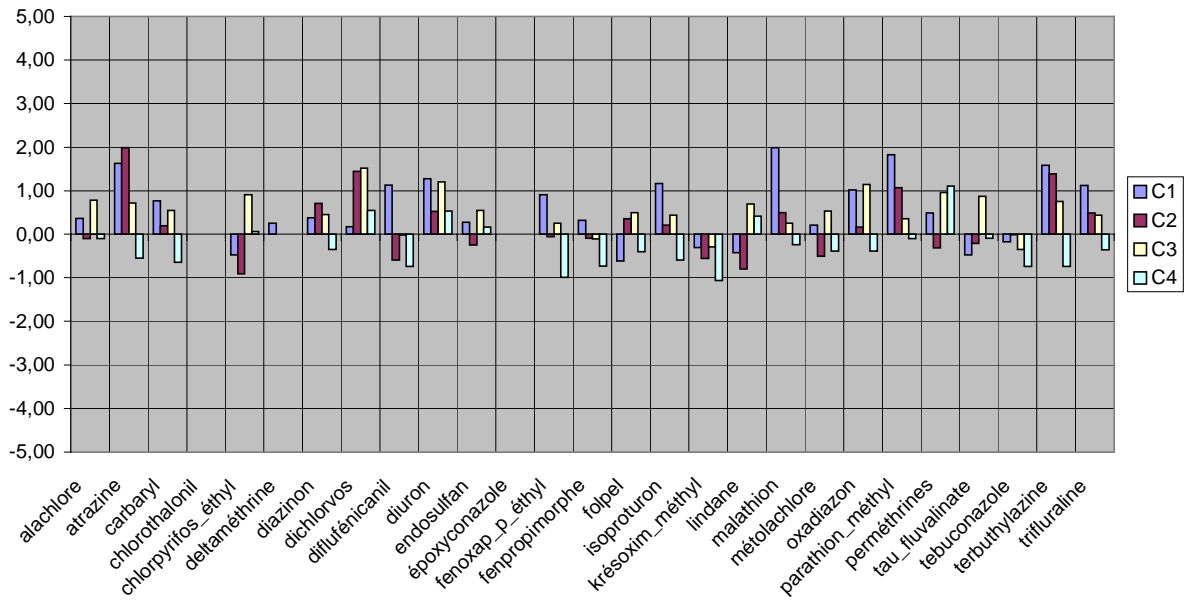
**Histogramme des Zscores
Laboratoire 10**



**Histogramme des Zscores
Laboratoire 11**



**Histogramme des Zscores
Laboratoire 12**



	N° Labo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
C1	Z alachlore	0,66	0,46	-1,08	0,71	0,24	-0,71	1,55	-2,12	0,19	-0,26	Non analysé	0,36
	Z atrazine	-0,01	-0,26	Non analysé	Non analysé	0,43	1,14	2,11	-1,76	-0,10	0,06	Non analysé	1,63
	Z carbaryl	-1,13	-0,96	Non analysé	Non analysé	-0,01	1,63	Non analysé	-0,65	Non analysé	0,34	Non analysé	0,77
	Z chlorothaloril	-1,64	-0,07	Non analysé	-0,68	1,09	Non analysé	1,21	Non analysé	-0,25	0,34	Non analysé	Non analysé
	Z chlorpyrifos_ethyl	1,47	-0,02	-0,63	0,20	-0,28	1,56	0,03	-1,94	-0,63	0,71	Non analysé	-0,48
	Z deltaméthrine	-1,05	Non analysé	-0,80	-0,42	0,28	1,72	Non analysé	Non analysé	Non analysé	13,02	Non analysé	0,26
	Z diazinon	-0,43	-0,55	Non analysé	1,00	-0,01	1,26	0,32	-2,16	Non analysé	0,19	Non analysé	0,38
	Z dichlorvos	-0,72	0,19	Non analysé	-0,61	0,16	1,93	-1,13	Non analysé	Non analysé	Non analysé	Non analysé	0,18
	Z diflufenicanil	0,36	0,00	Non analysé	Non analysé	0,46	17,86	1,03	-0,51	-0,51	-1,95	Non analysé	1,13
	Z diuron	-1,38	1,10	Non analysé	Non analysé	0,54	0,39	-0,77	0,68	Non analysé	-0,72	-1,12	1,28
	Z endosulfan	0,25	3,13	-1,21	0,59	0,52	-0,24	1,37	-2,14	0,10	0,49	Non analysé	0,27
	Z époxycarbazole	Non analysé	-0,06	Non analysé	Non analysé	0,15	10,34	1,48	-1,31	Non analysé	-0,26	Non analysé	Non analysé
	Z fenoxap_p_ethyl	0,37	0,08	Non analysé	Non analysé	0,60	Non analysé	0,98	-1,25	-0,16	-1,46	Non analysé	0,91
	Z fenpropimorphe	1,85	-0,08	Non analysé	Non analysé	0,05	1,92	0,42	-1,32	-0,19	-1,12	Non analysé	0,32
	Z folpel	Non analysé	Non analysé	Non analysé	Non analysé	-0,68	Non analysé	1,46	Non analysé	Non analysé	-0,17	Non analysé	-0,61
	Z isoproturon	-0,43	1,09	Non analysé	Non analysé	0,65	-1,36	0,47	0,60	Non analysé	-0,97	-1,21	1,16
	Z krésoxim_méthyl	0,79	-0,85	Non analysé	Non analysé	-0,77	1,64	-0,51	Non analysé	Non analysé	5,20	Non analysé	-0,31
	Z lindane	0,05	0,22	Non analysé	5,44	-0,07	0,16	1,96	-1,93	-0,30	0,33	Non analysé	-0,42
	Z malathion	-1,17	-0,22	-0,08	3,03	0,02	0,72	0,54	-1,21	Non analysé	-0,60	Non analysé	1,99
	Z métolachlore	0,57	0,22	Non analysé	14,65	0,02	-0,05	2,06	-1,89	0,06	-0,74	-0,46	0,21
Z oxadiazon	-0,07	-0,24	Non analysé	Non analysé	0,43	-0,42	1,40	-1,41	-0,77	1,40	Non analysé	1,02	
Z parathion_méthyl	-1,28	-0,38	0,36	-1,37	0,69	2,41	0,86	-0,90	-0,06	0,18	Non analysé	1,82	
Z perméthrines	-0,03	0,43	-1,74	1,29	-0,32	Non analysé	0,88	Non analysé	Non analysé	Non analysé	-1,00	0,49	
Z tau_fluvalinate	Non analysé	1,89	Non analysé	-0,68	-0,36	0,33	-0,71	Non analysé	Non analysé	Non analysé	Non analysé	-0,48	
Z tebuconazole	0,15	-0,49	Non analysé	Non analysé	-0,41	2,20	0,95	-0,81	-0,99	-0,42	Non analysé	-0,18	
Z terbuthylazine	0,48	-0,24	Non analysé	Non analysé	0,52	2,35	0,23	-1,80	0,03	-0,80	Non analysé	1,58	
Z trifluraline	-0,47	-0,24	Non analysé	27,75	-0,26	1,86	1,07	-1,37	-0,32	-0,27	Non analysé	1,12	
nbre d'exclusions	total	3	2	0	5	0	5	1	0	0	3	0	1
	dû à la dispersion	2	2	0	3	0	4	1	0	0	3	0	1
	dû à µ éloignée	1	0	0	2	0	1	0	0	0	0	0	0
nbre d'isolés	total	2	1	0	0	0	3	0	1	0	2	1	0
	dû à la dispersion	2	0	0	0	0	1	0	0	0	2	1	0
	dû à µ éloignée	0	1	0	0	0	2	0	1	0	0	0	0
nbre de non analysés		3	2	20	13	0	4	2	7	12	3	23	2

Légende sur les marquages	
<i>0.12</i>	Labo exclu a priori (données erronées suite à l'avis d'expert INERIS)
0.12	Labo exclu pour trop forte dispersion (Test de Cochran)
<i>0.12</i>	Labo exclu pour moyenne trop éloignée (Test de Grubbs)
0.12	Labo isolé pour forte dispersion (Test de Cochran)
<i>0.12</i>	Labo isolé pour moyenne éloignée (Test de Grubbs)

Note : Les labos exclus par le test de Cochran ne subissent pas le test de Grubbs

Règles de marquage			
	Nombre barré = Expert	Nombre Droit = Cochran	Italique = Grubbs
Fond Gris = Labo Exclus	12,00 => Exclus Expert	12,00 => Exclus Cochran	12,00 => Exclus Grubbs
Nombre Gras = Labo Isolé	Cas impossible => Il n'y a pas de labo isolé par expert	12,00 => Isolé Cochran	12,00 => Isolé Grubbs

	N° Labo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
C2	Z alachlore	1,40	-0,48	-1,39	-0,66	-0,93	-1,34	1,22	1,11	0,09	0,10	0,51	-0,10
	Z atrazine	0,21	-1,06	Non-analysé	Non-analysé	-1,45	-0,50	1,17	-0,07	-0,42	0,11	0,02	1,98
	Z carbaryl	-0,48	-1,00	Non-analysé	Non-analysé	-0,59	2,05	-0,89	-0,31	Non-analysé	0,11	0,61	0,19
	Z chlorothalonyl	-1,68	-0,25	Non-analysé	-0,27	-0,64	Non-analysé	1,15	Non-analysé	-0,07	0,27	1,49	Non-analysé
	Z chlorpyrifos_éthyl	2,05	-0,02	-0,90	0,06	-1,47	1,30	0,06	0,21	-0,52	0,77	-0,65	-0,90
	Z deltaméthrine	-0,75	-1,02	-0,42	1,95	-0,79	0,13	0,03	0,88	Non-analysé	0,87	Non-analysé	Non-analysé
	Z diazinon	-0,56	-2,76	Non-analysé	0,62	-2,15	1,36	-0,02	0,31	Non-analysé	0,16	-0,43	0,70
	Z dichlorvos	-0,03	1,40	Non-analysé	0,48	0,05	-0,37	-1,07	-0,64	Non-analysé	-1,50	-0,39	1,45
	Z diflufenicanil	0,52	-0,56	Non-analysé	Non-analysé	-1,81	14,39	0,26	0,46	-0,31	0,23	1,62	-0,59
	Z dluron	0,53	1,00	Non-analysé	Non-analysé	-0,62	1,78	-1,31	-0,61	Non-analysé	-0,56	-0,73	0,52
	Z endosulfan	0,33	2,27	-1,34	-1,43	-0,58	-0,60	0,51	0,61	-0,28	-0,16	0,81	-0,25
	Z époxycanazole	Non-analysé	-0,26	Non-analysé	Non-analysé	-0,71	7,26	0,42	1,45	Non-analysé	0,48	-1,39	Non-analysé
	Z fenoxap_p_éthyl	0,40	-0,92	Non-analysé	Non-analysé	-1,07	Non-analysé	0,43	0,71	0,19	-0,93	1,94	-0,05
	Z fenpropimorphe	2,11	-0,75	Non-analysé	Non-analysé	-0,55	1,33	0,20	-0,74	-0,35	-1,10	-0,04	-0,09
	Z folpel	Non-analysé	Non-analysé	Non-analysé	Non-analysé	-1,47	Non-analysé	2,88	Non-analysé	Non-analysé	0,34	0,77	0,36
	Z isoproturon	1,08	0,94	Non-analysé	Non-analysé	-0,47	1,42	0,08	-1,04	Non-analysé	-1,37	-0,84	0,21
	Z kresoxim_méthyl	1,60	-0,53	Non-analysé	Non-analysé	-0,98	1,45	-0,10	Non-analysé	Non-analysé	-0,87	0,00	-0,56
	Z lindane	-0,17	-0,22	Non-analysé	2,12	-0,99	-0,50	1,59	0,46	-0,65	-0,33	-0,50	-0,79
	Z malathion	-0,33	-0,65	-0,58	1,79	-1,00	1,79	-0,11	-0,43	Non-analysé	-1,11	0,14	0,49
	Z métochlorose	1,11	0,00	Non-analysé	7,47	-1,19	-1,12	1,67	-0,68	-0,32	-0,17	1,21	-0,51
Z oxadiazon	0,40	-0,76	Non-analysé	Non-analysé	-1,11	-0,56	0,68	0,87	-1,07	-0,61	1,99	0,16	
Z parathion_méthyl	-2,05	-0,90	-0,45	0,97	-0,78	3,99	0,69	1,01	0,12	-0,37	0,69	1,07	
Z perméthrine	0,04	-0,20	-1,12	0,19	-0,86	Non-analysé	0,06	Non-analysé	Non-analysé	Non-analysé	2,20	-0,81	
Z tau_fluralinate	Non-analysé	20,70	Non-analysé	0,00	-1,00	1,66	-0,45	Non-analysé	Non-analysé	Non-analysé	Non-analysé	-0,21	
Z tebuconazole	0,41	-1,05	Non-analysé	Non-analysé	-0,95	2,06	1,01	0,31	-0,46	-0,22	-1,10	-0,01	
Z terbutylazine	1,94	-0,67	Non-analysé	Non-analysé	-0,99	-0,28	-0,13	-0,28	-0,12	-0,85	9,08	1,38	
Z trifluraline	-1,50	-0,67	Non-analysé	8,67	-1,31	1,34	0,92	1,20	0,09	-0,46	-0,06	0,49	
nombre d'exclusions	total	1	3	0	2	0	3	1	4	0	0	1	0
	dû à la dispersion	0	2	0	2	0	0	1	4	0	0	0	0
	dû à μ éloignée	1	1	0	0	0	3	0	0	0	0	1	0
nombre d'isolés	total	0	1	0	1	2	1	0	3	0	0	1	0
	dû à la dispersion	0	1	0	1	0	0	0	3	0	0	0	0
	dû à μ éloignée	0	0	0	0	2	1	0	0	0	0	1	0
nombre de non analysés		3	1	20	13	0	4	0	5	12	2	2	3

Légende sur les marquages	
0.12	Labo exclu a priori (données erronées suite à l'avis d'expert INERIS)
0.12	Labo exclu pour trop forte dispersion (Test de Cochran)
0.12	Labo exclu pour moyenne trop éloignée (Test de Grubbs)
0.12	Labo isolé pour forte dispersion (Test de Cochran)
<i>0.12</i>	Labo isolé pour moyenne éloignée (Test de Grubbs)

Note : Les labos exclus par le test de Cochran ne subissent pas le test de Grubbs

Règles de marquage			
	Nombre barré = Expert	Nombre Droit = Cochran	Italique = Grubbs
Fond Gris = Labo Exclus	12,00 => Exclus Expert	12,00 => Exclus Cochran	12,00 => Exclus Grubbs
Nombre Gras = Labo Isolé	Cas impossible => Il n'y a pas de labo isolé par expert	12,00 => Isolé Cochran	<i>12,00 => Isolé Grubbs</i>

	N° Labo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
C3	Zalachlore	2,02	-0,08	-0,63	-1,06	-0,23	-1,44	0,47	0,85	-0,01	0,52	-1,20	0,78
	Z atrazine	1,10	-0,78	Non analysé	Non analysé	-0,45	-0,08	0,90	0,86	-0,02	-0,03	-2,22	0,72
	Z carbaryl	-0,58	-0,96	Non analysé	Non analysé	-0,34	2,11	-0,51	0,55	Non analysé	0,30	-1,12	0,55
	Z chlorothalonil	-0,71	-0,24	Non analysé	-0,92	0,15	Non analysé	1,36	Non analysé	0,89	0,91	-1,45	Non analysé
	Z chlorpyrifos_éthyl	4,60	-0,33	-0,15	-0,82	-0,84	0,91	0,34	1,79	-0,24	0,26	-1,84	0,91
	Z deltaméthrine	-0,57	-1,08	-0,35	-0,13	-0,23	-1,13	1,62	1,49	Non analysé	0,39	Non analysé	Non analysé
	Z diazinon	1,52	-0,95	Non analysé	-0,41	-0,98	1,14	0,07	0,83	Non analysé	-0,10	-1,56	0,45
	Z dichlorvos	1,25	0,44	Non analysé	-0,53	0,39	0,50	-0,74	-0,14	Non analysé	-1,43	-1,27	1,52
	Z diflufenicanil	1,43	-0,91	Non analysé	Non analysé	-0,81	6,98	0,07	1,22	-0,11	0,70	-1,57	-0,02
	Z diuron	10,83	0,94	Non analysé	Non analysé	-0,67	-0,02	-0,13	0,31	Non analysé	0,37	-2,00	1,20
	Z endosulfan	1,66	1,23	-1,02	-1,69	-0,56	-0,62	0,43	0,62	-0,38	-0,24	-1,01	0,55
	Z époxiconazole	Non analysé	-0,78	Non analysé	Non analysé	-0,55	1,80	-0,06	0,65	Non analysé	0,12	-1,19	Non analysé
	Z fenoxap_p_éthyl	1,36	-1,08	Non analysé	Non analysé	-1,52	Non analysé	0,52	0,61	0,63	-0,76	-2,19	0,25
	Z fenpropiimorphe	8,98	-0,53	Non analysé	Non analysé	-0,64	2,17	0,92	0,08	-0,07	-0,77	-1,06	-0,11
	Z folpel	Non analysé	Non analysé	Non analysé	Non analysé	-0,69	Non analysé	1,38	Non analysé	Non analysé	-0,02	-1,17	0,49
	Z isoproturon	2,09	0,33	Non analysé	Non analysé	0,54	-0,32	0,18	-0,22	Non analysé	-0,31	-1,66	0,44
	Z krésoxim_méthyl	2,21	-0,53	Non analysé	Non analysé	-0,57	0,64	-0,14	Non analysé	Non analysé	-0,42	-0,89	-0,29
	Z lindane	1,36	-0,25	Non analysé	-1,03	-0,77	-0,48	1,14	1,48	-0,46	-0,24	-1,43	0,69
	Z malathion	0,49	-1,13	-0,39	0,72	-0,97	2,08	0,01	0,15	Non analysé	-1,21	-1,30	0,26
	Z métolachlore	2,11	-0,23	Non analysé	0,32	-0,41	-1,63	0,82	-0,11	-0,29	0,10	-1,21	0,53
	Z oxadiazon	1,79	-0,86	Non analysé	Non analysé	-0,56	-0,38	0,56	0,72	-0,58	-0,46	-1,38	1,15
	Z parathion_méthyl	-1,55	-1,07	-0,27	-0,70	-0,61	2,10	0,45	0,80	0,18	0,32	-1,09	0,36
	Z perméthrines	1,52	-0,44	-1,16	-0,66	-0,73	Non analysé	0,51	Non analysé	Non analysé	Non analysé	-0,33	0,96
Z tau_fluvalinate	Non analysé	26,09	Non analysé	-1,59	-0,10	0,83	-0,02	Non analysé	Non analysé	Non analysé	Non analysé	0,87	
Z tebuconazole	1,24	-0,90	Non analysé	Non analysé	-0,89	1,66	0,82	0,19	-0,21	-0,06	-1,49	-0,35	
Z terbuthylazine	4,04	-1,00	Non analysé	Non analysé	0,04	0,24	0,83	0,90	0,33	0,10	-2,19	0,75	
Z trifluraline	0,06	-1,07	Non analysé	-4,38	-1,00	-0,32	0,72	2,12	0,44	-0,24	-1,14	0,44	
nbre d'exclusions	total	5	1	0	1	0	1	0	0	0	0	6	0
	dû à la dispersion	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	6	0
	dû à μ éloignée	5	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
nbre d'isolés	total	1	1	0	1	1	3	1	0	0	0	4	0
	dû à la dispersion	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	2	0
	dû à μ éloignée	1	1	0	0	0	2	0	0	0	0	2	0
nbre de non analysés		3	1	20	13	0	4	0	5	12	2	2	3

Légende sur les marquages	
\emptyset .12	Labo exclu a priori (données erronées suite à l'avis d'expert INERIS)
0.12	Labo exclu pour trop forte dispersion (Test de Cochran)
0.12	Labo exclu pour moyenne trop éloignée (Test de Grubbs)
0.12	Labo isolé pour forte dispersion (Test de Cochran)
0.12	Labo isolé pour moyenne éloignée (Test de Grubbs)

Note : Les labos exclus par le test de Cochran ne subissent pas le test de Grubbs

Règles de marquage			
	Nombre barré = Expert	Nombre Droit = Cochran	Italique = Grubbs
Fond Gris = Labo Exclus	12,00 => Exclus Expert	12,00 => Exclus Cochran	12,00 => Exclus Grubbs
Nombre Gras = Labo Isolé	Cas impossible => Il n'y a pas de labo isolé par expert	12,00 => Isolé Cochran	12,00 => Isolé Grubbs

	N° Labo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
C4	Z alachlore	1,87	4,98	-0,88	-1,12	-0,89	0,41	-0,35	-0,10	-0,38	1,70	-0,24	-0,11
	Z atrazine	1,28	0,53	Non-analysé	Non-analysé	-1,21	0,18	-0,63	0,20	-0,61	1,86	-0,52	-0,55
	Z carbaryl	-0,32	-0,07	Non-analysé	Non-analysé	-0,85	0,33	-1,38	0,99	Non-analysé	1,94	0,01	-0,64
	Z chlorothalonyl	-0,51	1,01	Non-analysé	-1,72	-0,81	Non-analysé	0,00	0,25	-0,01	0,04	1,74	Non-analysé
	Z chlorpyrifos_éthyl	7,85	0,85	-0,89	-0,03	-1,22	0,78	-0,51	-0,93	-0,27	2,27	-0,12	0,06
	Z deltaméthrine	-0,96	8,25	-0,48	-0,80	-0,66	0,56	-0,41	0,87	Non-analysé	Non-analysé	1,88	Non-analysé
	Z diazinon	1,60	0,68	Non-analysé	-0,14	-1,41	0,08	-0,55	-0,95	Non-analysé	1,54	-0,50	-0,35
	Z dichlorvos	-0,12	1,82	Non-analysé	0,12	-0,71	-1,40	-1,40	-0,11	Non-analysé	0,89	0,37	0,55
	Z diflufenicanil	0,79	2,26	Non-analysé	Non-analysé	-0,73	Non-analysé	-0,57	-0,50	-0,45	0,42	-0,49	-0,74
	Z dluron	72,16	0,93	Non-analysé	Non-analysé	-1,60	0,86	-0,44	0,67	Non-analysé	7,40	-0,96	0,53
	Z endosulfan	2,63	3,73	-0,90	-1,17	-0,74	0,41	-0,09	0,02	-0,22	-0,27	0,18	0,16
	Z époxycanazole	Non-analysé	1,97	Non-analysé	Non-analysé	-0,81	0,06	-0,55	-0,52	Non-analysé	0,58	-0,73	Non-analysé
	Z fenoxap_p_éthyl	1,25	1,36	Non-analysé	Non-analysé	-1,04	Non-analysé	-0,82	-0,30	-0,33	1,24	-0,36	-0,99
	Z fenpropimorphe	6,79	0,95	Non-analysé	Non-analysé	-0,85	-0,03	-0,40	-0,52	-0,34	2,03	Non-analysé	-0,73
	Z folpel	Non-analysé	Non-analysé	Non-analysé	-1,46	-0,87	1,45	0,81	Non-analysé	Non-analysé	0,42	0,05	-0,41
	Z isoproturon	1,64	-0,47	Non-analysé	Non-analysé	-0,93	-0,61	-0,46	1,04	Non-analysé	1,22	-0,83	-0,60
	Z kresoxim_méthyl	5,73	0,46	Non-analysé	Non-analysé	-1,01	0,95	-0,53	Non-analysé	Non-analysé	1,52	-0,33	-1,07
	Z lindane	6,29	1,11	Non-analysé	-1,81	Non-analysé	-0,14	-0,32	-0,17	-1,00	0,57	1,35	0,41
	Z malathion	1,36	3,77	-0,62	2,10	-0,96	0,30	-0,67	-0,79	Non-analysé	-0,44	-0,04	-0,23
	Z métochlorose	1,86	3,96	Non-analysé	-0,89	-0,97	0,09	-0,48	-0,18	-0,56	1,73	-0,22	-0,38
Z oxadiazon	1,96	0,50	Non-analysé	Non-analysé	-1,11	0,50	-0,52	-0,56	-0,99	1,17	-0,58	-0,38	
Z parathion_méthyl	-2,07	1,12	-0,85	-1,22	-0,71	1,52	-0,16	-0,67	0,25	0,09	0,29	-0,10	
Z perméthrine	1,83	78,89	-0,50	-1,02	-0,98	Non-analysé	0,10	Non-analysé	Non-analysé	-0,16	-0,38	1,11	
Z tau_fluralinate	Non-analysé	Non-analysé	Non-analysé	-0,62	-0,13	1,69	-0,86	Non-analysé	Non-analysé	Non-analysé	Non-analysé	Non-analysé	
Z tebuconazole	0,79	2,07	Non-analysé	Non-analysé	-0,82	0,07	-0,75	-0,36	-0,50	1,08	-0,74	-0,74	
Z terbutylazine	1,57	0,64	Non-analysé	Non-analysé	-0,89	-0,11	-0,89	-0,63	-0,59	1,31	0,97	-0,74	
Z trifluraline	0,90	35,86	Non-analysé	10,23	-1,91	1,58	-0,38	0,85	0,27	-0,36	-0,38	-0,36	
nombre d'exclusions	total	8	9	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0
	dû à la dispersion	5	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	dû à μ éloignée	3	4	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0
nombre d'isolés	total	0	4	1	0	0	1	0	0	0	2	0	0
	dû à la dispersion	0	2	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0
	dû à μ éloignée	0	2	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0
nombre de non analysés		3	2	20	12	1	4	0	4	12	2	2	3

Légende sur les marquages	
0.12	Labo exclu a priori (données erronées suite à l'avis d'expert INERIS)
0.12	Labo exclu pour trop forte dispersion (Test de Cochran)
0.12	Labo exclu pour moyenne trop éloignée (Test de Grubbs)
0.12	Labo isolé pour forte dispersion (Test de Cochran)
0.12	Labo isolé pour moyenne éloignée (Test de Grubbs)

Note : Les labos exclus par le test de Cochran ne subissent pas le test de Grubbs

Règles de marquage			
	Nombre barré = Expert	Nombre Droit = Cochran	Italique = Grubbs
Fond Gris = Labo Exclus	12,00 => Exclus Expert	12,00 => Exclus Cochran	12,00 => Exclus Grubbs
Nombre Gras = Labo Isolé	Cas impossible => Il n'y a pas de labo isolé par expert	12,00 => Isolé Cochran	12,00 => Isolé Grubbs

Données globales du traitement statistique par laboratoire

	N° Labo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
nombre d'exclusions	total	17	15	0	9	0	9	2	4	0	4	7	1
	dû à la dispersion	7	9	0	6	0	5	2	4	0	3	6	1
	dû à μ éloignée	10	6	0	3	0	4	0	0	0	1	1	0
nombre d'isolés	total	3	7	1	2	3	8	1	4	0	4	6	0
	dû à la dispersion	2	3	1	2	1	2	1	3	0	3	3	0
	dû à μ éloignée	1	4	0	0	2	6	0	1	0	1	3	0
nombre de non analysés ou ND		12	6	80	51	1	16	2	21	48	9	29	11

Le tableau ci-dessus synthétise les résultats jugés aberrants ou isolés par le traitement statistique en distinguant le motif de mise à l'écart. Il fait partie des éléments qui contribuent à établir la compétence des laboratoires participants. On observe que les chiffres globaux sont très variables d'un laboratoire à l'autre. Ainsi, certains n'ont aucun résultat aberrant alors que d'autres en comptent plus de 10. La dernière ligne du tableau fait la somme des résultats non chiffrés, soit faute de savoir-faire en matière d'analyse d'une substance donnée soit en raison d'une non-détection. Elle permet de relativiser les exclusions par rapport au nombre d'analyses réalisées.

On peut considérer que ce tableau reflète globalement l'expérience des laboratoires en matière d'analyse de pesticides dans l'air au regard des caractéristiques de l'intercomparaison réalisée.

6.3 DISCUSSION

L'ensemble des participants a reçu les deux colis d'échantillons dans les délais prévus (24h au plus tard).

Certains ont formulé la remarque que les blocs réfrigérés joints étaient décongelés à l'arrivée du colis et ont émis des doutes quant à la conservation des échantillons à 4°C. Cependant les conditions d'expédition ont été similaires pour tous, et les divergences dans les résultats communiqués ne sauraient y être totalement imputables.

Pour ce qui concerne l'INERIS, organisateur de l'essai, les premières extractions et analyses ont eu lieu courant août contre début juin pour la plupart des autres laboratoires. On notera toutefois que les résultats présentés sont concordants.

Selon les informations transmises sur les techniques analytiques mises en œuvre, les laboratoires participants disposent d'équipements analytiques permettant d'obtenir une détection satisfaisante sinon optimale. Il n'en est pas de même concernant les équipements mis en œuvre pour l'extraction des mousses où les différences peuvent être notables entre extraction avec piston et flacon en verre, et le soxhlet ou l'ASE.

Au regard des graphiques représentant les pourcentages d'écart (chapitre 6.1.), les résultats des laboratoires n° 3, 5 et 9 apparaissent comme les plus satisfaisants du fait de pourcentages d'écart relativement cohérent et plutôt faibles. Les histogrammes des Z scores confirment ces remarques.

Sur l'ensemble du traitement statistique, aucun résultat n'a été considéré aberrant pour ces participants, toutes concentrations de dopage confondues. Cependant, le laboratoire 3 n'a analysé que 7 composés sur les 27 présents dans les mousses, et le laboratoire 9 seulement 15. Le laboratoire 5 a analysé la totalité des molécules.

Ces trois laboratoires ont utilisé la même méthode d'extraction, le soxhlet, appareillage qui a fait ses preuves dans l'extraction des pesticides fixés sur mousses PUF dans de nombreux essais internes à l'INERIS avant l'utilisation de l'ASE.

Le tracé de l'évolution de l'écart-type relatif (p. 36 et 37), reflétant la reproductibilité analytique interlaboratoire pour les différentes concentrations et les substances analysées, permet de constater une dispersion de l'ordre de 40 à 50 % en moyenne sur l'ensemble des substances et chacun des dopages. On note une tendance globale de l'écart relatif à augmenter pour les dopages C3 et C4, signe que les concentrations fortes et la présence d'impuretés dans l'échantillon peuvent interférer dans la dispersion des résultats. On rappellera ici que les dopages C1, C2 et C3 correspondent à des échantillons « propres » comparés au dopage C4 qui correspond plus à un échantillon réel chargé d'impuretés atmosphériques. C'est particulièrement significatif pour les composés qui présentent des écarts relativement faibles (de l'ordre de 30 %) et comparables pour les dopages C1 et C2 tels l'alachlore, l'atrazine, le diflufenicanil, le folpel, l'oxadiazon, l'époxyconazole, le métolachlore. On notera le cas du diflufenicanil pour lequel l'écart relatif approche les 80 % pour C4. A l'inverse, quelques composés ne subissent des variations peu importantes selon les dopages tels le diazinon, le dichlorvos, le fenoxaprop-p-éthyl, l'isoproturon, le lindane et le malathion, sans oublier le chlorpyrifos-éthyl qui affiche la meilleure reproductibilité (24 à 33 %). D'autres composés se caractérisent par des valeurs excédant les 50 % d'écart sur l'ensemble des dopages, on peut citer le carbaryl (sans doute le composé pour lequel la reproductibilité est la moins bonne), le dichlorvos, le diuron, le krésoxim-méthyl, le parathion-méthyl, le tau-fluvalinate.

Les graphiques présentant les histogrammes des z-scores par substance font ressortir le fait que, dans une très large proportion, les résultats analytiques sont compris dans un intervalle de +/- 2z. Seules quelques exceptions isolées dérogent à cette remarque pour atteindre des valeurs plus élevées (jusqu'à plus de 30 parfois). Sur cette base, on retire que l'ensemble des substances sélectionnées pour cet essai d'intercomparaison analytique est analysé de manière correcte, et qu'il n'apparaît pas nécessaire de revoir les procédures d'analyse mises en œuvre.

L'examen des résultats laboratoire par laboratoire permet de faire ressortir quelques constats. Ils sont présentés ci-dessous et seront à discuter et approfondir avec les laboratoires afin de dégager notamment les protocoles d'extraction équivalents ou à améliorer, les techniques de purification d'échantillon à mettre en œuvre selon les techniques analytiques employées et les avantages/inconvénients des différentes techniques analytiques.

Laboratoire N°1

Les pourcentages d'écarts par rapport aux valeurs théoriques mettent en évidence un problème d'analyse sur les deux plus fortes concentrations pour de nombreux composés. En effet, les pourcentages d'écart dépassent 100 % pour 17 composés sur 27 en C4, et pour 7 en C3 alors que les analyses effectuées en C1 et C2 sont correctes.

Les impuretés présentes dans les mousses en C4 ont probablement perturbé les analyses.

Le traitement statistique confirme ces remarques. Aucun Z-score supérieur à 2 n'a été calculé en C1, un seul (le parathion) en C2, alors que ce laboratoire totalise respectivement 5 et 8 résultats aberrants pour C3 et C4,.

On remarquera que ce laboratoire a utilisé une méthode d'extraction originale (flacon et piston/méthanol).

Laboratoire N°2

Les graphiques des pourcentages d'écarts par rapport aux valeurs théoriques ainsi que les histogrammes des Z-scores mettent clairement en évidence des difficultés quant aux analyses de la concentration C4. Les impuretés présentes sont vraisemblablement à l'origine de phénomènes de coélution qui expliquent les écarts observés. On observe par exemple un Z-score max de 35,9 en C4 pour la trifluraline alors que les résultats sont très satisfaisants pour les autres concentrations, ainsi que 9 résultats aberrants à cette concentration. Concernant les trois autres concentrations, les résultats sont statistiquement fiables, sauf pour l'endosulfan et le tau-fluvalinate.

Laboratoire N°3

Ce participant présente une seule valeur isolée (pour le dopage C4) et aucune valeur aberrante sur la totalité du traitement statistique pour toutes les concentrations. Tous les composés, quelle que soit la concentration, ont été dosés avec exactitude. Ce laboratoire n'a cependant analysé que 7 molécules sur 27.

Laboratoire N°4

Les anomalies se situent principalement aux faibles concentrations sur quelques composés (lindane, malathion et métolachlore) où les Z-scores sont supérieurs à 3, et pour la trifluraline sur toutes les concentrations (problème d'étalon ?). En dehors de ces quelques points, les résultats sont globalement convenables.

On observera que ce laboratoire avait signalé, lors de son inscription à cet essai, n'avoir aucune expérience des médias PUF.

Laboratoire N°5

Ce laboratoire a analysé les 27 molécules demandées. Ses résultats ne font ressortir que 3 résultats isolés sur la totalité du traitement statistique. On remarquera le faible pourcentage d'écart aux valeurs théoriques sur la totalité des molécules et également l'homogénéité de ces écarts.

Laboratoire N°6

Certains composés sont relativement bien analysés tels l'alachlore, l'atrazine, le diazinon et l'endosulfan pour l'ensemble des concentrations de dopage. Les impuretés présentes dans le dopage C4 n'ont pas perturbé les analyses, les Z-scores les plus élevés apparaissant en C1 et C2. Les écarts les plus importants ont été relevés pour trois molécules, le diflufenicanil, le parathion méthyl et l'époxyconazole, aux concentrations C1, C2 et C3.

Malgré la technique d'extraction utilisée (ultrasons), les anomalies observées ne semblent pas avoir pour origine des rendements d'extraction trop faibles (Z-score > 0 globalement).

Laboratoire N°7

Quelles que soient la concentration et les molécules analysées, les pourcentages d'écarts ne dépassent pas 100 % et les Z-scores sont compris entre -2 et 2 excepté pour trois résultats (atrazine folpel et métolachlore).

La présence d'impuretés pour la concentration C4 n'a pas modifié la qualité des analyses.

Les résultats sont donc globalement corrects.

Laboratoire N°8

Les histogramme des Z-scores et celui des pourcentages d'écart aux valeurs théoriques soulignent une difficulté d'analyse de la concentration C1 (forte inversion de tendance au niveau des Z-scores). Des problèmes d'extraction sur cette concentration mais également d'étalonnage des appareils de mesures peuvent être à l'origine des écarts observés. Cependant le traitement statistique n'a identifié ni valeur isolée ni résultat aberrant à cette concentration.

Laboratoire N°9

Ce participant n'a analysé que 15 molécules sur 27 mais les résultats sont de très bonne qualité pour l'ensemble des produits. Les Z-scores sont compris entre -1 et 1 pour tous les composés quelle que soit la concentration de dopage. Sur l'ensemble du traitement statistique, aucune valeur aberrante ni isolée n'a été identifiée.

Laboratoire N°10

Hormis des écarts importants observés sur les analyses du krésoxim-méthyl et de la deltaméthrine pour la plus faible concentration (C1), et le diuron pour le dopage « pollué », l'ensemble des résultats est relativement homogène et exact. On observe des écarts à la moyenne de référence plus importants en C4 qui témoignent des difficultés liées sans doute à la présence d'impuretés (problème de coélution: les résultats sont majorés).

Laboratoire N°11

Ce laboratoire a rencontré d'importantes difficultés dans l'analyse de la concentration C1, celle-ci se trouvant en dessous de ses limites de quantification pour la majorité des produits. Ces problèmes n'apparaissent pas sur les graphiques de pourcentages d'écart ni au niveau des Z-scores en raison de l'absence de résultats.

La concentration C2 a été globalement majorée ($0 < Z\text{-score} < 2$), et C3 minorée ($-2 < Z\text{-score} < 0$).

Laboratoire N°12

Les écarts les plus importants sont observés pour la plus faible concentration. Sur la totalité du traitement statistique, seul un résultat a été jugé aberrant (pour la concentration C1) et aucun isolé.

La concentration C4 n'a pas posé de problème.

7. CONCLUSION

Cet essai d'intercomparaison analytique a fait l'objet d'une démarche volontaire des 12 laboratoires participants. Il a pour finalité d'établir un état des lieux en matière de savoir-faire en matière d'extraction/analyse de composés phytosanitaires piégés sur mousse « PUF » lors de prélèvements atmosphériques.

Les mesures ont porté sur des échantillons de mousse dopés à des concentrations équivalentes en moyenne à la collecte d'un préleveur fonctionnant pendant 24 h à 30 m³/h à des concentrations atmosphériques de **1 ng/m³ (C1), 10 ng/m³ (C2), et 60 ng/m³ (C3)** pour les dopages de produits purs, ainsi que 50 ng/m³ pour le dopage « contaminé » par des polluants atmosphériques (C4).

Les résultats relatifs aux **dopages C1, C2, et C3 permettent de juger de la compétence analytique** (méthodes d'analyse, type d'extraction, appareillage) des laboratoires, tandis que ceux de **C4 reflètent leur capacité à traiter un échantillon réel** chargé d'autres polluants atmosphériques couramment rencontrés dans les prélèvements des AASQAs (HAP par ex.)

Les techniques et équipements analytiques mises en œuvre par les laboratoires permettent d'obtenir une détection satisfaisante sinon optimale. Par contre, les équipements mis en œuvre pour l'extraction des mousses peuvent différer notablement (extraction avec piston et flacon en verre, soxhlet, ASE).

Les résultats d'analyse ont fait l'objet d'un dépouillement « classique » avec calcul de moyenne et écart-type, puis d'un traitement statistique de type « z-score ».

D'une manière générale, la reproductibilité analytique interlaboratoire des substances analysées varie avec la quantité dopée et la présence d'impuretés. **On peut constater une dispersion de l'ordre de 40 à 50 % en moyenne sur l'ensemble des substances et des dopages.** Les résultats du carbaryl apparaissent comme les plus dispersés (de 50-80 % pour C1 à C3, 62 % pour C4). A l'inverse, l'analyse du chlorpyrifos-éthyl semble la plus maîtrisée (de 24 à 33% de C1 à C4). Les écarts relatifs respectifs de l'ensemble des molécules sont repris dans le tableau p.36 et représentés en p.37.

Les valeurs des z-scores par substance font ressortir le fait que, **dans une très large proportion, les résultats analytiques sont compris dans un intervalle de +/- 2z.** Seules quelques exceptions isolées dérogent à cette remarque pour atteindre des valeurs plus élevées (jusqu'à plus de 30 parfois). Ces exceptions correspondent a priori à des loupés de quelques participants qui impliquent quelques ajustements pour les laboratoires concernés. **Globalement, il ressort que l'ensemble des substances sélectionnées pour cet essai d'intercomparaison analytique est analysé de manière correcte, et qu'il n'apparaît pas nécessaire de revoir les procédures d'analyse mises en œuvre.**

Un examen plus détaillé fait apparaître que quelques laboratoires se distinguent par leurs très bons résultats, d'autres présentent des limites de détection insuffisantes, d'autres encore montrent des difficultés analytiques pour quelques composés. **La présence d'impuretés atmosphériques a semblé gêner quelques laboratoires. Dans l'éventualité d'une sous-traitance analytique des échantillons d'AASQAs, il leur appartient d'affiner leur procédure de purification afin d'éviter les phénomènes de coélution.**

On notera enfin que certains laboratoires ne savent doser qu'un nombre restreint de composés qu'il conviendrait d'augmenter comparé au nombre de molécules généralement recherchées par les AASQAs,.