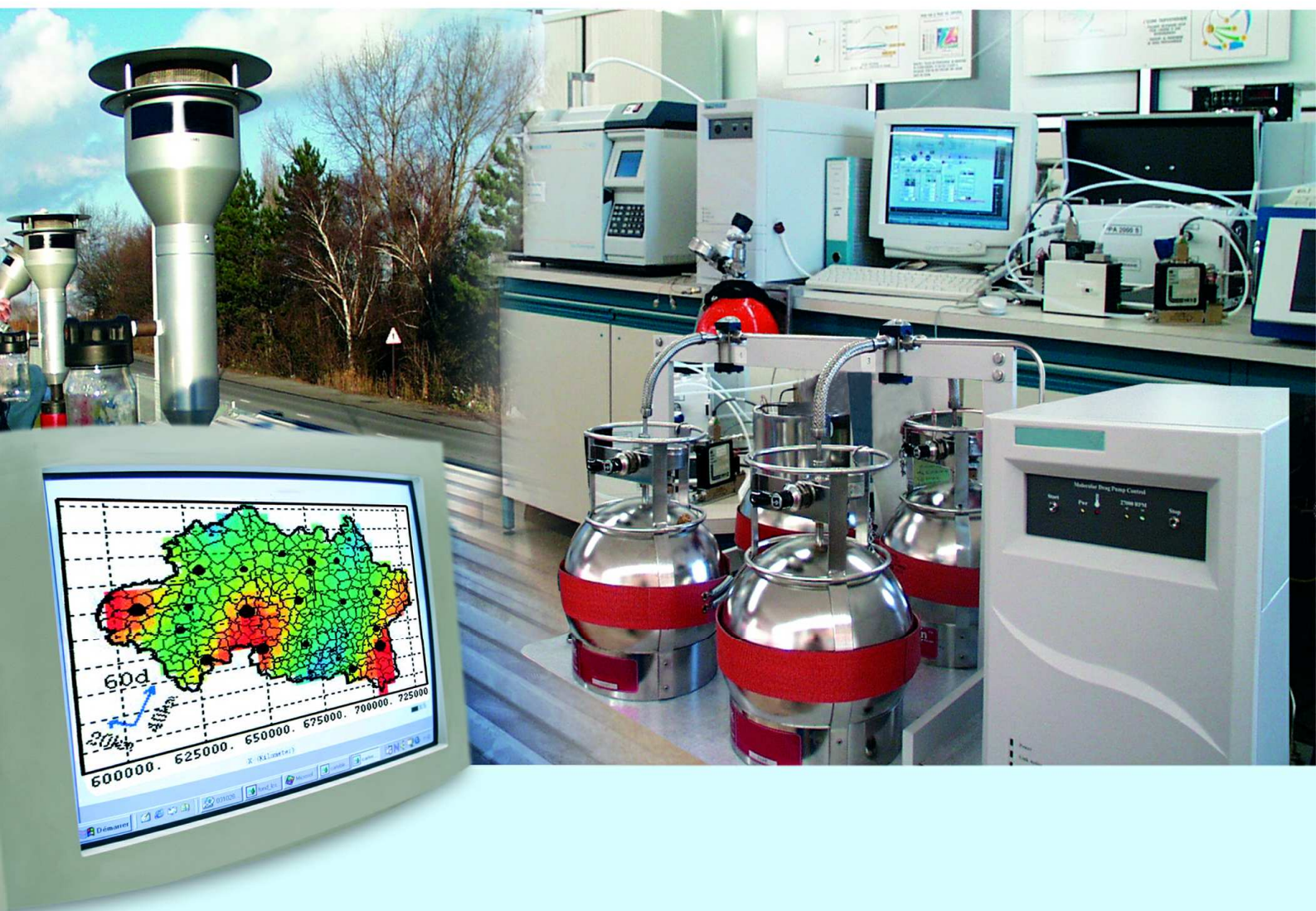




Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Mesure des pesticides dans l'air ambiant

Novembre 2005 version finale

Convention : 05000051

Fabrice MARLIERE





Ministère de l'Écologie
et du Développement Durable

PREAMBULE

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Écologie et du Développement Durable sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.



Ministère de l'Ecologie
et du Développement Durable

Mesure des pesticides dans l'air ambiant

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Convention 05000051

**Financée par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques
(DPPR)**

novembre 2005 Version finale

PERSONNES AYANT PARTICIPE A L'ETUDE :

F. MARLIERE - N.BOCQUET

M-P. STRUB - J. BEAUMONT – S. FABLE

Ce document comporte 47 pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	F. MARLIERE	R. PERRET	M.RAMEL
Qualité	Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Responsable Unité Qualité de l'Air Direction des Risques Chroniques	Responsable LCSQA/INERIS Direction des Risques Chroniques
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. RÉSUMÉ.....	2
PARTIE 1	
2. INTÉGRATION DES DONNÉES DANS ANADEME	4
2.1 Organisation de l'intégration.....	8
2.2 Présentation de l'utilitaire de configuration.....	9
PARTIE 2	
3. INTRODUCTION	12
4. LABORATOIRES PARTICIPANTS.....	13
5. RÉALISATION DES ÉCHANTILLONS	16
5.1 Conditionnement des mousses :.....	17
5.2 Contamination des mousses :.....	17
5.3 Dopage des mousses à partir de solutions étalons de pesticides :.....	17
6. TRAITEMENT STATISTIQUE DES RÉSULTATS.....	19
6.1 Préparation statistique des données :.....	20
6.2 Elimination des valeurs aberrantes :.....	21
6.2.1 Test de Cochran :.....	21
6.2.2 Test de Grubbs :.....	22
6.2.3 Le Z score :.....	22
6.2.4 Test d'homogénéité :.....	23
6.2.4.1 Le test de Fischer (F-test) :.....	23
6.2.4.2 2 ^{ème} test (si Fcalculée > Ftable) :.....	23
7. RESULTATS	24
7.1 Résultats bruts	24
7.2 Résultats du traitement statistique	36
7.3 Discussion des résultats :.....	39
8. CONCLUSION.....	45
9. LISTE DES ANNEXES	47

1. RESUME

Dans le cadre de l'activité du Laboratoire Central de la Qualité de l'Air (LCSQA), l'INERIS a mené des travaux présentés en deux parties distinctes.

- 1^{ère} partie : une étude des possibilités de réalisation d'un module de transfert Excel des données des AASQAs dans la base de données ANADEME, suivi de la réalisation d'une maquette soumise à l'ADEME.
- 2^{ème} partie : une intercomparaison analytique auprès de 13 laboratoires volontaires répartis sur le territoire national, et susceptibles de réaliser les analyses de pesticides présents dans les prélèvements d'air ambiant pour les AASQAs. L'expérimentation a porté sur dix échantillons de mousse dopés à différentes concentrations et l'analyse de 20 composés appartenant à la liste « INERIS ». 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 ne couvrant pas forcément le domaine de l'air.

Deux dopages ont permis de juger de la compétence analytique (méthodes d'analyse, type d'extraction, appareillage) des laboratoires, deux autres dopages reflétaient leur capacité à traiter un échantillon réel chargé d'autres polluants atmosphériques couramment rencontrés dans les prélèvements des AASQAs (HAP par ex.). Les quantités dopées étaient identiques dans les deux cas.

Un traitement statistique des données de type « z-score » 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. Parallèlement, l'incertitude élargie calculée sur l'ensemble des substances et dopages est de l'ordre de 20-30 % (à quelques exceptions près) ce qui est cohérent avec les résultats de l'exercice 2002.

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'améliorer compte-tenu du nombre de molécules généralement recherchées par les AASQAs,.

Enfin, si l'on rapproche les résultats de ceux de la précédente intercomparaison analytique, on constate une amélioration globale de la qualité des résultats pour les laboratoires ayant participé à l'intercomparaison analytique réalisée en 2002.

PARTIE 1

DEVELOPPEMENT D'UN MODULE DE TRANSFERT DE DONNEES DANS ANADEME

2. INTEGRATION DES DONNEES DANS ANADEME

Une étude a été menée par l'INERIS pour comprendre le fonctionnement global de l'application ANADEME et de la fonction d'import/export en particulier. A cette occasion le fichier test suivant, créé sous Excel, a permis de valider notre étude. Les écrans suivants montrent les actions à réaliser pour l'import:

Microsoft Excel - ImportationApartirExcel.xls

Fichier Edition Affichage Insertion Format Outils Données Fenêtre ?

Arial 10

A27

CodeEchantillon	Nom Echantillon	Prélèvement	Analyse	Saisie	Masse de l'échantillon en kg	Masse échantillon née	Taux d'humidité en %	AF	AH
DF3	Caillou	01/01/2005	02/01/2005	03/01/2005	12	12	4	8	
12E	Feuille	01/01/2005	02/01/2005	03/01/2005	26	26	86	8	9
45T	Puit	01/01/2005	02/01/2005	03/01/2005	87	87	24	8	9
7F	Pierre	01/01/2005	02/01/2005	03/01/2005	23	23	71	8	9
45TE	Ciseaux	01/01/2005	02/01/2005	03/01/2005	76	76	11	8	
76DF3	Branche	01/01/2005	04/01/2005	05/01/2005	99	98	97	96	95
R45T	Arbre	02/01/2005	05/01/2005	06/01/2005	99	98	97	96	95
SF9	Fleurs	03/01/2005	06/01/2005	07/01/2005	99	98	97	96	95
DFS09	Ecorce	04/01/2005	07/01/2005	08/01/2005	99	98	97	96	95

Si des écarts existent entre les lignes, chaque ligne doit être saisie à la main lors du paramétrage de l'importation à partir de ce fichier.

Choix de la plage de lignes Excel


Lignes De: A:


Liste lignes (5,9,...) 8,9,10,11,12,14,15,18,19

Beaucoup plus fastidieux !

Feuil1 / Feuil2 / Feuil3

Prêt NUM

Options	Corres. Excel	Données défaut	Paramètres
Types d'import			
Type de mise à jour			
<input checked="" type="checkbox"/> Importer les nouveaux échantillons <input checked="" type="checkbox"/> Mise à jour des enregistrements existants <input type="checkbox"/> Importer les lignes vides			
Choix de la feuille Excel			
 Feuilles du classeur : <input type="text" value="Feuil1"/>			
Choix de la plage de lignes Excel			
<input type="radio"/> Lignes De : <input type="text"/> A : <input type="text"/>			
<input checked="" type="radio"/> Liste lignes (5;9;...) <input type="text" value="8;9;10;11;12;14;15;18;19"/>			

Options	Corres. Excel	Données défaut	Paramètres
Identification			
 Code échantillon : <input type="text" value="A"/> Nom échantillon : <input type="text" value="B"/>			
Dates			
Prélèvement : <input type="text" value="C"/> Analyse : <input type="text" value="D"/> Saisie : <input type="text" value="E"/>			
Masse			
Masse de l'échantillon (en Kg) : <input type="text" value="F"/>			
Masse échantillonnée (en Kg) : <input type="text" value="G"/>			
Humidité			
Taux d'humidité (en %) : <input type="text" value="H"/>			

Options Corres. Excel **Données défaut** Paramètres

Identification

Type échantillon : Autres

Catégorie : Moyen saisi

Obtention

Obtention : Mesure

Laboratoire : Inconnu

Humidité

Exprimer les analyses sur sec

Exprimer les analyses sur humide

Conversion Oui/Non

Le choix d'un modèle est indispensable. Il faut donc en créer un qui corresponde à l'ensemble des paramètres que l'on souhaite importer. La création se fait dans le menu <Analyse> en choisissant l'option <création des modèles>

Options Corres. Excel Données défaut **Paramètres**

Choix du modèle

Ineris Lig'Air

Ligne Excel des paramètres

7

Rech. Corres.

Correspondance entre les paramètres et les colonnes Excel

36	N° Ordre	Paramètre exprimé	Colonne Excel
	1	alachlore (Alachlore)	I
	2	Aclonifen (Aclonifen)	J
	3	atrazine (Atrazine)	K

Création du modèle <Analyse><Création des modèles>

Modèles

Arbre des modèles

Affichage : Modèles 1/1

Domaine Mesure des pesticides de

- INERIS_LIG, Ineris Lig'Air
 - 1, Alachlore, alachlore, ng/m3
 - 2, Aclonifen, Aclonifen, ng/m3
 - 3, Atrazine, atrazine, ng/m3

Détail paramètre

Identification

Numéro de ligne : 1

Type valeur : Mesuré

Concerné : alachlore

Mesuré : alachlore

Unité : ng/m3

Méthode : Non déterminée

Conversion humide / sec

Conversion humide / sec

Unité dropdown list:

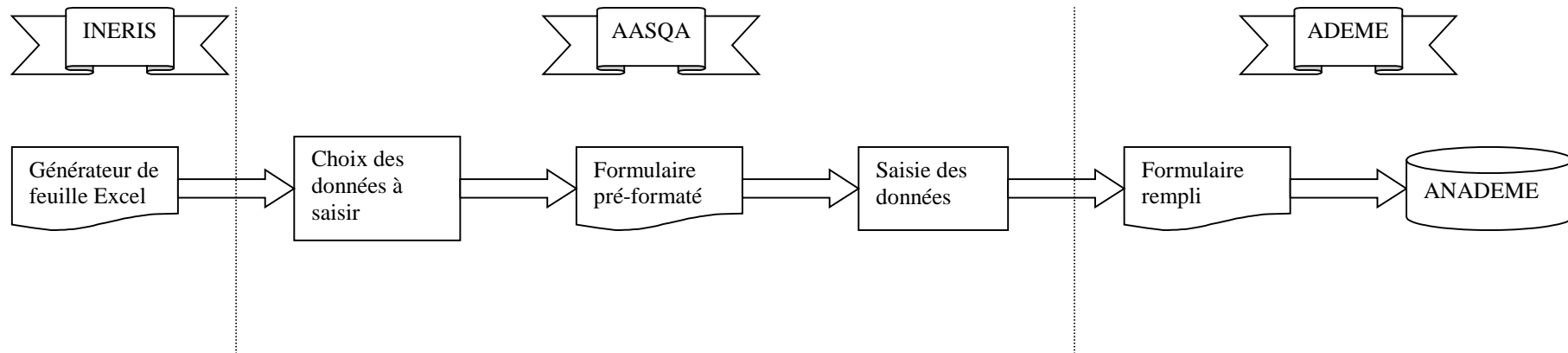
- % /volume
- l /volume
- ml/litre
- ng/g
- ng/litre
- ng/m2/jour
- ng/m3
- nl/litre

Cette étude a donc permis de montrer que l'intégration de données pesticides est possible soit directement (par l'intermédiaire de formulaires de saisie) soit par l'intermédiaire d'une fonction d'import de fichier au format Excel.

Pour diverses raisons, les AASQA n'auront pas à ressaisir manuellement leurs données dans la base ANADEME (temps et difficultés de saisie, risques d'erreur...). Le paragraphe suivant présente la solution retenue par l'INERIS et l'ADEME pour permettre d'intégrer efficacement et rapidement des données formatées par les AASQA dans un format spécifié conjointement par l'ADEME et l'INERIS. A noter qu'à ce jour, la mise en fonction de la base ANADEME n'est pas effective.

2.1 ORGANISATION DE L'INTEGRATION

Pour réaliser l'intégration des données dans la base de données ANADEME, l'INERIS s'est basé sur la fonctionnalité d'import existant dans l'outil ANADEME. Ainsi, les AASQA saisiront leurs données dans une feuille au format Excel qu'elles transmettront après saisie à l'INERIS pour intégration dans la base via l'utilitaire d'import résumé sur le diagramme suivant:

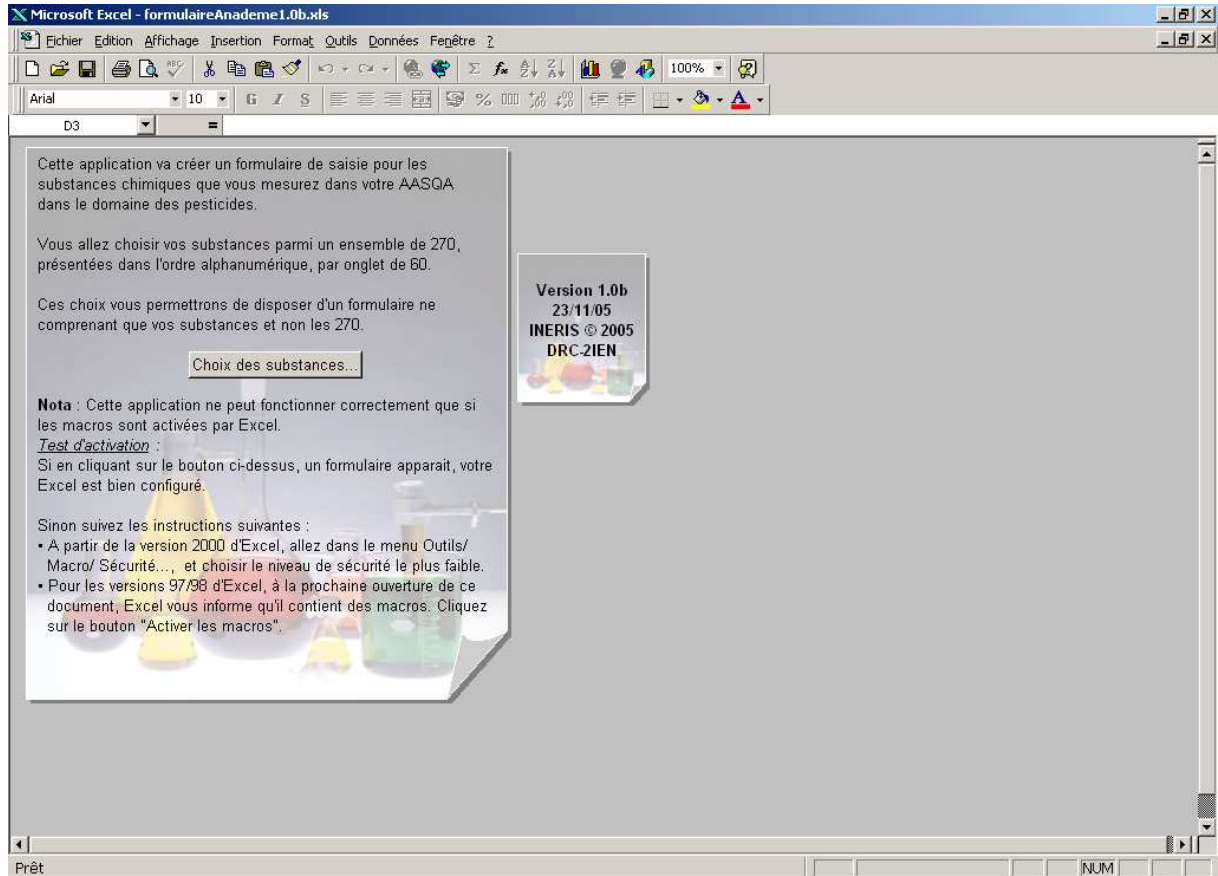


Comme le montre le diagramme précédent, l'INERIS fournit une aide à la mise en place du format de fichier sous la forme d'un utilitaire de configuration de la feuille de saisie (pesticides concernés, informations présentes ...). Lorsque la configuration est terminée, l'AASQA dispose d'un fichier ne contenant que des informations qu'elle sait saisir et qui sont utiles à la base de données ANADEME.

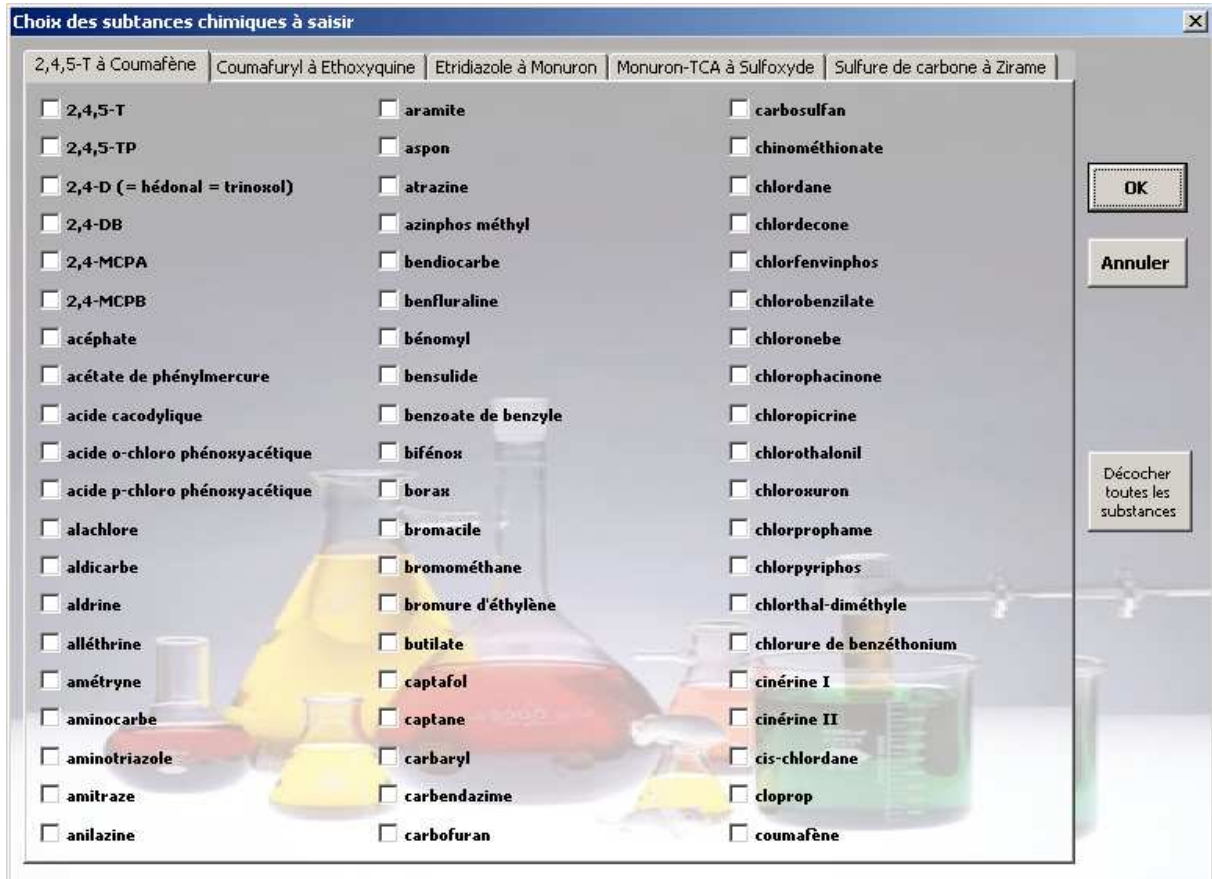
2.2 PRESENTATION DE L'UTILITAIRE DE CONFIGURATION

Un utilitaire de configuration de la feuille de saisie à renseigner par les AASQAs a été développé par l'INERIS sur la base des données présentes dans le format d'export de fichier de l'outil ANADEME. Les écrans suivants présentent les actions à réaliser pour générer le formulaire de saisie des données pesticide:

1. L'utilisateur ouvre sous Excel l'utilitaire de création du formulaire de saisie:



2. Après avoir appuyé sur le bouton **Choix des substances ...**, il accède à l'écran suivant:



3. Après avoir sélectionné chacune des substances analysées, l'utilisateur appuie sur le bouton OK, le formulaire de saisie est alors créé en fonction des substances sélectionnées. L'utilisateur doit alors saisir les données demandées puis envoyer le fichier à l'ADEME pour son intégration dans ANADEME.

PARTIE 2

INTERCOMPARAISON ANALYTIQUE

3. INTRODUCTION

L'INERIS a développé 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 suivie d'un exercice d'intercomparaison effectué sur 11 laboratoires en 2002. Ces essais ont été effectués 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.

Depuis, Il été jugé important de renouveler cet exercice en élargissant le cercle des participants vers les laboratoires « de proximité » suivant les indications des AASQAs.

De taille relativement limitée compte-tenu de la préparation qu'il nécessite, cet essai a impliqué 13 laboratoires répartis sur le territoire national, l'INERIS étant organisateur et participant.

Il s'est agit de déterminer la validité et la reproductibilité de l'ensemble du traitement analytique (extraction, concentration, analyse) sur une matrice de mousses PUF (polyuréthane) utilisées lors des prélèvements par les AASQAs.

L'expérimentation a été menée, pour chaque laboratoire, sur dix échantillons à analyser contenant des pesticides de la liste INERIS (rapport LCSQA INERIS – DRC 01 – 27138 – AIRE n°81-FMr) 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 une diffusion anonyme à l'ensemble des participants et les résultats seront comparés à ceux du précédent exercice pour les laboratoires qui en faisaient partie.

4. LABORATOIRES PARTICIPANTS

Sur la base d'une liste de structures agréées pour l'analyse de substances pesticides dans l'eau ou les aliments, une quinzaine de laboratoires a été contactée afin de connaître leur position relative à cet essai. Les laboratoires ayant participé au précédent exercice ont été recontactés ainsi que quelques autres issus principalement des structures régionales de manière à viser un rapprochement géographique optimal. La perspective d'un développement commercial pour les nouveaux laboratoires contactés a permis de motiver leur participation. Au final, 13 laboratoires ont participé à l'essai, à la fois des structures publiques (instituts) et privées. On notera que quelques-uns travaillaient déjà en sous-traitance de certaines AASQAs depuis plusieurs années.



Figure 1 : Carte des laboratoires participants

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

Micropolluants Technologie

Dr Lafargue Paul-Eric (ou Melle Le Devic)

Tel : 03 82 88 22 90

Fax : 03 82 88 22 90

contact@mp-tech.net

Z.I. du Gassion

BP 80293

57108 Thionville Cedex

IEEB

Mr Dupeyron

Tel : 05 56 01 84 00

Fax : 05 57 87 11 63

info@ieeb.fr

s.dupeyron@ieeb.fr

1 rue du professeur Vèzes

33300 Bordeaux

Cereco

Mr Bourdon

Tel : 03 27 21 71 71

laboratoire.cereco@wanadoo.fr

Avenue Jean Monnet

59111 Lieu St Amand

Laboratoire LARA

Mr Caruana Christian

Tel : 05 61 49 24 28 (ligne directe)

Tel : 05 61 16 15 00 (accueil)

Fax : 05 61 16 15 15

christian.caruana@lara-europe-analyses.com

75 voie du TOEC

31300 Toulouse

ou 1, impasse de Lisieux

BP 82553

31025 Toulouse Cedex 3

Léres (*)

Mme Lebot

Tel : 02 99 02 29 24

blebot@ensp.fr

Avenue du professeur Léon Bernard

35043 Rennes

Laboratoire d'analyses de Brest Océan

Mr Dussauze (ou Mme Jourdin)

Tel : 02 98 34 11 00

labo@pae-brest.fr

Fax : 05 61 16 15 15

jacques.dussauze@pae-brest.fr

120 rue A. De Rochon

BP 52

29280 Plouzané

Ianesco Chimie

Mme Gourmaud Marie-Jeanne

Tel : 05 49 44 76 13

Fax : 05 49 44 76 22

gourmaud@ianesco-chimie.com

3 rue Raoul Follereau

BP 90974

86038 Poitiers

Wolff Environnement

(SGS Multilab)

Mr Cizaire Didier

Tel : 01 69 36 51 89

didier.cizaire@sgs.com

7 rue Jean Mermoz

Z.I. St Guenault

91031 Evry

E.T.S.A. Laboratoire de Rouen (*)

Mr Lenormand

Tel : 02 32 10 22 50

labo.rouen@wanadoo.fr

49 Rue Mustel

76022 ROUEN CEDEX BP 4063

Mr Cousin Hervé

Tel : 02 32 10 82 03

Laboratoire Départemental

Franck Duncombe

Mr Dorey

Tel : 02 31 47 19 19

Fax : 02 31 47 19 18

f.dorey@cg14.fr

1 route de Rosel, Saint Contest

14053 Caen

Mme Raveleau Sophie

s.raveleau@cg14.fr

Mme Bouchard Valérie

v.bouchard@cg14.fr

Institut Pasteur

Mr Lacoste Philippe

Tel : 03 20 87 73 17

philippe.lacoste@pasteur-lille.fr

1 rue du Professeur Calmette

BP 245

59019 Lille

Mr Lecoq Fabien

Tel : 03 20 87 77 64

**Laboratoire Départemental
de Pau (EPLD)**

Mr Monset Boris
Tel : 05 59 60 73 24
epld.lagor@free.fr
Centre de Lagor
Rue des écoles
64150 Lagor
Mme Sarthou Laurence
organique@labo-lagor.com

Trace Environnement

Mme Denis Isabelle
i.denis@trace-environnement.com
Tel : 04 91 10 85 06 (labo) / 04 91 11
88 34 (accueil)
Portable : 06 23 88 21 61
Hôtel Technologique
45 rue Frédéric Joliot Curie
13013 Marseille

CARSO

Mr D'Oliveira Jean-Christophe
Tel : 04 72 76 16 00 (accueil)
Tel : 04 72 76 16 25 (ligne directe)
Fax : 04 72 76 16 26
jcdoliveira@groupecarso.com
321 avenue Jean Jaurès
69362 Lyon

CEDRA (*)

Mr Tsaconaf
laraspiral@wanadoo.fr
Tel : 03 80 32 03 10
3 rue de Mardors
21560 Couternon

N.B. : les laboratoires marqués (*) se sont retirés en cours d'essai. : deux d'entre eux en juillet en raison d'un manque de temps pour l'un, et d'un problème quant à la taille des mousses jugée trop grande et d'un possible endommagement de l'ASE pour l'autre. Un dernier laboratoire n'a pu donner de date quant au rendu de ses résultats d'analyse. Ainsi l'essai a regroupé au final 12 laboratoires et l'INERIS

5. REALISATION DES ECHANTILLONS

Les échantillons faisant l'objet de l'exercice d'intercomparaison sont des mousses de polyuréthane (PUF) employées dans les préleveurs Digitel DA80. Ce type de mousse a été retenu car leur texture et leur géométrie nous permettent de réaliser facilement les dopages par injections de volumes connus de solutions étalons et ce dans de bonnes conditions de répétabilité.

5.1 CONDITIONNEMENT DES MOUSSES :

Les mousses ont été conditionnées par une extraction au solvant (dichlorométhane) afin d'éliminer tout résidu de fabrication, découpe... Cette première étape a été réalisée sur ASE 300 (Accelerated Solvent Extraction). Puis elles ont été emballées dans du papier aluminium calciné par lot de quatre et placées sous hotte en attente d'utilisation.

5.2 CONTAMINATION DES MOUSSES :

Une partie des mousses PUF a été placée dans un préleveur grand volume de type Digital DA80. Des prélèvements de deux heures chacun ont été réalisés à l'aide de plusieurs préleveurs placés près d'un axe de circulation interne de l'INERIS (voir figures 2 – 3).



Figure 2

Les préleveurs Digital à l'INERIS

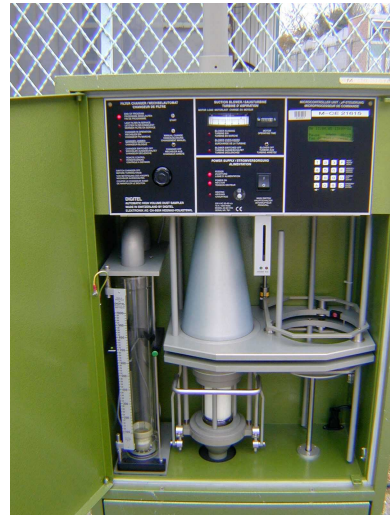


Figure 3

Vue de l'intérieur d'un Digital

Le but de cette manipulation était de « contaminer » certaines mousses par des résidus atmosphériques, en particulier des HAP, afin de se placer dans les conditions d'analyse proches de celles d'un échantillon réel. En effet, les polluants prélevés sont susceptibles de perturber les analyses ou d'interagir avec les composés dopés. Après cette étape, les mousses ont été conditionnées individuellement dans du papier aluminium puis dans un sachet plastique hermétique par lot de trois. Ces mousses étaient ensuite placées au congélateur à -18°C .

5.3 DOPAGE DES MOUSSES A PARTIR DE SOLUTIONS ETALONS DE PESTICIDES :

Afin de limiter les interactions, les solutions étalons ont été préparées selon la famille chimique des composés à analyser (phosphorés/azotés, chlorés et autres). Ces solutions ont été préparées à partir de produits solides purs dissous dans l'acétone.

Les composés dopés ainsi que quelques caractéristiques physiques sont présentés dans le tableau 1.

Molécules	Masse moléculaire (g/mol)	Etat physique	Pression de vapeur (Pa)	Constante de Henry (Pa.m ³ .mol ⁻¹)
Alachlore	266.77	solide cristallisé	1.9*10 ⁻³	2.1*10 ⁻³
Carbaryl	201.3	solide cristallisé	1.9*10 ⁻³	1.8*10 ⁻³
Chlorpyrifos-éthyl	350.62	solide cristallisé	2.5*10 ⁻³	1.75*10 ⁻³
Deltaméthrine	505.21	solide cristallisé	2*10 ⁻⁶	> 0.75
Diazinon	304.35	liquide huileux	8*10 ⁻³	1.15*10 ⁻²
Dichlorvos	220.98	liquide huileux	0.3	0.19
Diflufénicanil	394.3	solide cristallisé	7.07*10 ⁻⁵	0.033
Endosulfan	406.96	solide cristallisé	2.30*10 ⁻⁵	2.90*10 ⁻²
Fenoxaprop-p-éthyl	361.8	solide	2*10 ⁻⁶	5.57*10 ⁻⁴
Fenpropimorphe	303.5	liquide	2.30*10 ⁻³	0.16
Folpel	296.56	solide cristallisé	1.30*10 ⁻⁶	0.38
Krésoxim-méthyl	313.3	solide	2.30*10 ⁻⁶	3.6*10 ⁻⁴
Lindane	249.1	solide	1.2*10 ⁻³	0.98
Malathion	330.3	liquide	1.1*10 ⁻³	2.8*10 ⁻³
Métolachlore	283.8	liquide	1.7*10 ⁻³	9.1*10 ⁻⁴
Oxadiazon	345.23	solide cristallisé	1.04*10 ⁻³	3.57*10 ⁻⁷
Parathion-méthyl	263.8	solide cristallisé	2*10 ⁻⁴	9.6*10 ⁻⁴
Tau-fluvalinate	502.93	liquide visqueux	< 13.3*10 ⁻⁶	
Tebuconazole	307.8	solide cristallisé	9.7*10 ⁻⁷	1.2*10 ⁻⁵
Trifluraline	335.3	solide cristallisé	1.5*10 ⁻²	16.8

Tableau 1

Chaque niveau de dopage 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.

Les échantillons destinés aux laboratoires comprenaient donc 2 mousses pour chacune des séries suivantes :

- ◆ Série C0 : blancs de laboratoire.
- ◆ Série C1 : dopage sur mousses propres à une concentration basse (inférieure au µg/substance en moyenne).
- ◆ Série C2 : dopage sur mousses propres à une concentration haute (de l'ordre du µg/substance en moyenne).
- ◆ Série C3 : dopage sur mousses contaminées à une concentration basse (inférieure au µg/substance en moyenne).
- ◆ Série C4 : dopage sur mousses contaminées à une concentration haute (de l'ordre du µg/substance en moyenne).

Ainsi, chaque laboratoire a reçu dix mousses. 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 cinquante mousses (10 fois chaque dopage et dix blancs).

Les échantillons de mousses ont été ensuite emballés individuellement dans du papier aluminium préalablement calciné pour éliminer les traces de matière organique, et placés dans des sachets plastiques hermétiques pour éviter toute

contamination croisée. Une étiquette a également été apposée sur l'échantillon afin d'indiquer la série à laquelle il appartenait. Tous ces échantillons ont été ensuite placés au congélateur en attente d'expédition.

On rappellera ici que les conditions de stockage et d'expédition sont conformes aux exigences méthodologiques du prélèvement de pesticides, et que le vieillissement des échantillons ne peut être retenu comme un paramètre d'influence.

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. Pour chaque niveau de concentration, l'attribution des mousses contaminées et ultérieurement des échantillons à chaque laboratoire s'est faite aléatoirement. Les mousses dopées, emballées et étiquetées (stockées au congélateur) ont été placées au hasard dans des cartons isolants et munis de 6 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 et les dates des différents traitements (extraction, analyse) précisées.

Les laboratoires qui n'avaient pas la possibilité d'analyser rapidement les échantillons ont été informés des conditions de stockage permettant de s'affranchir du vieillissement des échantillons.

Les laboratoires ont disposé d'environ un mois à compter de la réception du colis pour nous communiquer leurs résultats d'analyse. Cependant, certains laboratoires ont mis plus de deux mois à nous répondre, du fait d'autres affaires à traiter et de suspension d'activité pendant l'été. Enfin, deux laboratoires ont abandonné l'exercice en raison d'une surcharge de travail.

6. 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 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

- Vérification de l'homogénéité des échantillons préparés
- Recherche de résultats aberrants par les experts
- Recherche de résultats aberrants par traitement statistique

Test de Cochran : étude des variances intralaboratoires

Test de Grubbs : étude des moyennes interlaboratoires

6.1 PREPARATION STATISTIQUE DES DONNEES :

Celle-ci consiste en un calcul pour chaque composé, de la moyenne globale et de l'écart-type des résultats de chacun des laboratoires ainsi que la moyenne et l'écart-type de l'ensemble des laboratoires participants (voir figure 4), ainsi que les droites de Henry.

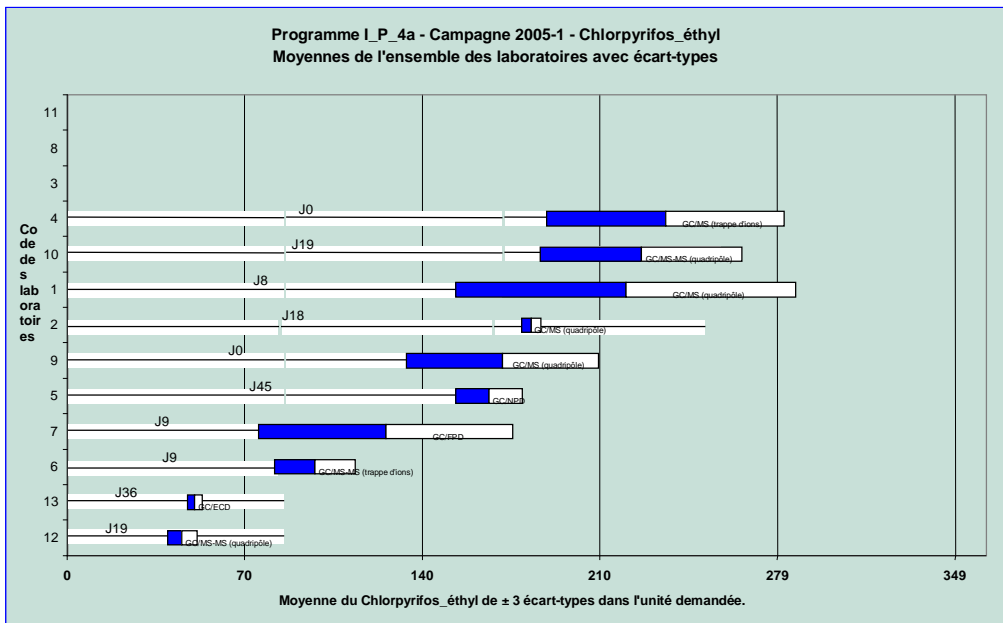


Figure 4

La droite de Henry (voir exemple figure 5) est une méthode graphique permettant de visualiser la normalité d'une population pour chacun des composés analysés. Elle part de l'hypothèse que les résultats des participants peuvent être décrits par une loi normale. Deux droites sont donc superposées sur ce graphique : la droite de Henry théorique, représentant la répartition des résultats appartenant à une population idéale décrite par une loi normale, et celle observée tracée à partir des résultats obtenus.

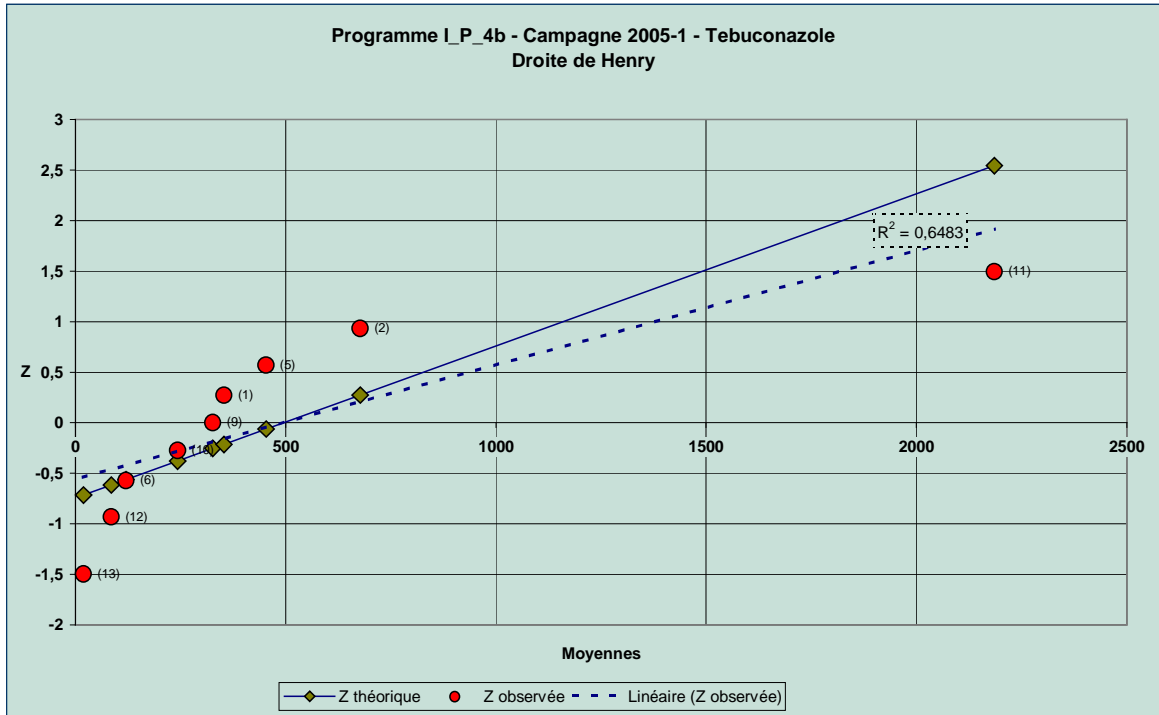


Figure 5

6.2 ELIMINATION DES VALEURS ABERRANTES :

Cette 2^{ème} étape repose sur deux tests statistiques : les tests de Cochran et de Grubbs, le premier testant la dispersion, le second la justesse des résultats d'un laboratoire. Elle consiste en la recherche de valeurs aberrantes conformément à la norme NF ISO 5725-2.

6.2.1 TEST DE COCHRAN :

Il permet de détecter les valeurs aberrantes en terme de dispersion (écart-type). A partir des écart-types S_i (classés par ordre croissant) des résultats de l'ensemble des laboratoires pour un même composé, la statistique C du test 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 du test de Cochran tabulées dans la norme NF ISO 5725-2 :

- Si $C \leq$ valeur théorique à 5%, le « candidat » est considéré à la vue de ses résultats comme correct pour le paramètre étudié.
- Si $C >$ valeur théorique à 5% et si $C \leq$ valeur théorique à 1%, le « candidat » est considéré comme douteux et est isolé.

- Si $C >$ valeur théorique à 1%, le « candidat » est considéré comme aberrant et est exclu.

Ce test est réalisé de manière itérative jusqu'à ce qu'aucun aberrant ou douteux ne soit plus détecté. Ainsi, à chaque nouvelle itération, la population est réduite d'un participant. L'écart-type S de la population est ensuite construit après élimination des douteux et aberrants, et traduit la variabilité intra-laboratoire.

6.2.2 TEST DE GRUBBS :

Ce test permet de détecter les valeurs aberrantes en terme de moyenne. A partir des moyennes X_i de la population, classées par ordre croissant, la statistique de Grubbs est calculée pour la plus petite et la plus grande des moyennes (X_{\min} et X_{\max}) :

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

avec \bar{X} = moyenne des X_i et S = écart-type sur la population des X_i

La valeur G est ensuite comparée aux valeurs données dans les tables :

- Si $G \leq$ valeur théorique à 5%, le « candidat » est considéré comme correct pour le paramètre étudié.
- Si $G >$ valeur théorique à 5% et si $C \leq$ valeur théorique à 1%, le « candidat » est considéré comme douteux et est isolé.
- Si $G >$ valeur théorique à 1%, le « candidat » est considéré comme aberrant et est exclu.

Les valeurs dont on teste le caractère aberrant par le test de Cochran ne sont pas incluses dans ce test. On le réalise de façon itérative, alternativement à l'extrémité haute et à l'extrémité basse de la population, jusqu'à ce qu'aucun aberrant ou douteux ne soit détecté. La moyenne M de la population est construite après élimination des résultats d'analyse douteux et aberrants.

6.2.3 LE Z SCORE :

Le Z score est le critère d'évaluation de la performance d'un candidat le plus souvent utilisé. Il peut être exprimé pour chaque participant et chaque composé à

partir de la formule suivante : $Z_i = \frac{\bar{X}_i - \bar{X}}{S}$

où \bar{X} et S = moyenne et écart-type déterminés pour la population après élimination des douteux et aberrants.

\bar{X}_i = moyenne obtenue par le laboratoire i.

Il est défini au niveau international comme la mesure standardisée du biais de laboratoire. Son interprétation est simple :

- $Z_i < 2$: 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.
-

6.2.4 TEST D'HOMOGENEITE :

Ce test a été réalisé sur les échantillons de mousses à l'INERIS. Il est réalisé pour chaque pesticide aux différentes concentrations considérées (C1, C2, C3, C4). Il est à rappeler que chaque analyse était dupliquée (2 résultats par échantillon).

Il existe deux tests statistiques pour vérifier l'homogénéité des échantillons.

6.2.4.1 LE TEST DE FISCHER (F-TEST) :

Il consiste à comparer la valeur F calculée à la valeur F donnée dans la table de

Snedecor : Si $F_{calculée} = \frac{Sx^2}{Sr^2}$ (ou $\frac{Sr^2}{Sx^2}$) $< F_{table}$ alors l'homogénéité est vérifiée.

où

Sx = écart-type global des échantillons de contrôle

Sr = écart-type de répétabilité analytique

6.2.4.2 2^{EME} TEST (SI F_{CALCULEE} > F_{TABLE}) :

Ce test est à réalisé pour chaque composé à chaque concentration de dopage. Elle permet d'affirmer que le matériau d'essai implique un écart maximal de 30% sur les résultats d'analyse obtenus.

si $\frac{Ss}{S} \leq 0.3$ alors l'homogénéité au niveau des concentrations considérée est vérifiée.

avec

Ss = écart-type d'échantillonnage des mousses de contrôle

S = écart-type global des résultats des participants hors aberrants

L'écart-type d'échantillonnage S_s est calculé à partir de la relation suivante :

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

7. 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 en prenant cette fois comme référence la moyenne consensuelle hors données aberrantes pour chaque dopage.

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

7.1 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 2.

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.

Avant de commencer toute interprétation de résultats, on s'attardera sur le tableau 3 reprenant les résultats des valeurs des échantillons non dopés afin de remarquer si certains laboratoires présentent des blancs analytiques anormalement élevés pouvant être dus à une défaillance technique par exemple. Les valeurs élevées apparaissent sur fond grisé. On note que :

- les laboratoires 4 et 7 présentent des valeurs relativement élevées sur l'ensemble des composés analysés.
- les laboratoires 2, 3 et 11 présentent des valeurs beaucoup plus élevées que l'ensemble des participants pour quelques composés seulement.
- d'autres laboratoires (1, 5, 8, 10, 12, 13) ont par contre des blancs relativement faibles.

Les résultats bruts pour chaque niveau de concentration sont regroupés dans les tableaux 4 à 7 où sont également mentionnées les valeurs moyennes, écarts type et les intervalles de confiance à 95 % (± 2 écart-types) pour chaque pesticide. Ces derniers permettent d'apprécier la dispersion des résultats.

Les tableaux 8 et 9 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 les seuls résultats du laboratoire organisateur d'une part (tableau 8), sur l'ensemble des résultats d'analyse d'autre part (tableau 9). 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 au global de l'ordre de 20 à 30 %, soit sensiblement similaires à celles obtenues lors de l'essai interlaboratoire précédent réalisé en 2002.

Du tracé de ces résultats (voir figure 7) on retire que les valeurs sont assez homogènes sur l'ensemble des substances recherchées, exception faite de l'endosulfan qui se détache nettement des autres et dont l'incertitude est plutôt de l'ordre de 40-50 %, et du tébuconazole pour lequel l'influence de la contamination se ressent nettement.

L'incertitude sur la moyenne calculée des résultats de l'INERIS est globalement de l'ordre de 10% (pour environ 10 % en 2002) et présente une amplitude variant de quelques % pour la plupart des substances à plus de 50 % pour le malathion au dopage C4 (voir figure 6).

Les graphiques présentant les résultats par laboratoire exprimés en pourcentage d'écart par rapport à la valeur théorique sont regroupés dans l'annexe 1. L'échelle des écarts a volontairement été tronquée à +/- 100% afin de faciliter la comparaison interlaboratoire.

N°laboratoire	EXTRACTION			ANALYSE	
	date	méthode	solvant	date	appareillage
1	24/05/2005	extraction par solvant	méthanol (50/30/30ml)	29/05/2005	GC/MS (quadripôle)
2	07 et 08/06/2005	SOXHLET (24h)	hexane/diéthyléther (95/5)	08/06/2005	GC/MS (quadripôle)
3	06/06/2005	SOXHLET (6h)	CH ₂ Cl ₂ /acétone (50/50)	08/06/2005	GC/MS (quadripôle) et HPLC/DAD
4	16/05/2005	SOXHLET (6h)	Hexane	18/05/2005	GC/ECD
		SOXHLET (6h)	CH ₂ Cl ₂	21/05/2005	GC/MS (trappe d'ions)
5	04/07/2005	ASE (3cycles de 10 min)	hexane/acétone (70/30)	05/07/2005	GC/ECD et GC/MS
				06/07/2005	HPLC fluorimétrie
6	17 et 18/05/2005	SOXHLET (8h)	hexane/éther diéthylique (95/5)	30/05 et 02/06/2005	GC/MS-MS (trappe d'ions)
7	25/05/2005	ASE (4 cycles de 3 min)	CH ₂ Cl ₂ /hexane (80/20)	30/05 et 09/06/2005	GC/FPD et GC/ECD
8	07/06/2005	ASE (3 cycles de 5 min)	hexane/CH ₂ Cl ₂ (80/20)	09/06/2005	GC/MS (trappe d'ions)
9	17 au 19/05/2005	SOXHLET (16h)	hexane/éther diéthylique (95/5)	21 au 24/05/2005	GC/MS (quadripôle)
10	12/05/2005	SOXTEC (3h)	CH ₂ Cl ₂ /acétone (50/50)	07 et 09/06/2005	LC/MS-MS et GC/MS-MS (quadripôles)
11	juil-05	SOXHLET (16h)	CH ₂ Cl ₂	juil-05	GC/MS (quadripôle)
12	03/06/2005	ASE (5 cycles de 8 min)	CH ₂ Cl ₂ /hexane (50/50)	09/06 et 15/06/2005	LC/MS-MS et GC/MS-MS (quadripôles)
13		ASE	CH ₂ Cl ₂	10/06/2005	HPLC/DAD
				20/06 et 05/07/2005	GC/NPD et GC/ECD

Tableau 2 : Conditions d'extraction et d'analyse des échantillons de mousse PUF

n° labo	Alachlore	Carbaryl	Chlorpyrifos-éthyl	Deltaméthrine	Diazinon	Dichlorvos	Diflufenicanil	Endosulfan	Fenoxaprop-p-éthyl	Fenpropimorphe	Folpel	Krésoxim-méthyl	Lindane	Malathion	Métolachlore	Oxadiazon	Parathion-méthyl	Tau.fluvalinate	Tebuconazole	Trifluraline
1	28	8	14	0	2	0	0	8	0	2	na	0	22	16	0	6	0	1	0	26
	28	6	12	0	2	2	0	8	0	2	na	0	20	18	0	2	20	1	4	22
	8	2	4	0	4	0	0	0	0	0	na	2	8	0	0	14	0	1	0	20
	8	2	6	0	4	0	0	4	0	0	na	0	8	4	0	4	6	0	2	20
2	<21		<21	<419	<21	<21	<21	<21		<21	<209	<21	<21	<21	<21	<21	<21		<209	<21
	<22		<22	<435	<22	<22	<22	<22		<22	<217	<22	<22	<22	<22	<22	<22		<217	<22
	<22		<22	<435	<22	<22	<22	<22		<22	<217	<22	<22	<22	<22	<22	<22		<217	<22
	<22		<22	<435	<22	<22	<22	<22		<22	<217	<22	<22	<22	<22	<22	<22		<217	<22
3	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	1000	<50	<50	<50	<50	<50	<50	100000	<50
	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	1000	<50	<50	<50	<50	<50	<50	100000	<50
	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	1000	<50	<50	<50	<50	<50	<50	100000	<50
	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	1000	<50	<50	<50	<50	<50	<50	100000	<50
4	<100		<100		<100					<100				<100	<100		<100			<100
	<100		<100		<100					<100			<100	<100		<100				<100
5	80	40	40	20	40	40	40	8	40	40	4	40	4	40	40	40	40	20	40	4
	80	40	40	20	40	40	40	8	40	40	4	40	4	40	40	40	40	20	40	4
6	< 25	< 50	< 50	< 50	< 5	< 100	< 25	< 50	< 20	< 5	< 50	< 50	< 50	< 70	< 25	< 25	< 50	< 50	< 50	< 10
	< 25	< 50	< 50	< 50	< 5	< 100	< 25	< 50	< 20	< 5	< 50	< 50	< 50	< 70	< 25	< 25	< 50	< 50	< 50	< 10
	< 25	< 50	< 50	< 50	< 5	< 100	< 25	< 50	< 20	< 5	< 50	< 50	< 50	< 70	< 25	< 25	< 50	< 50	< 50	< 10
	< 25	< 50	< 50	< 50	< 5	< 100	< 25	< 50	< 20	< 5	< 50	< 50	< 50	< 70	< 25	< 25	< 50	< 50	< 50	< 10
7			<100		<100	<100	<100	<100			<100			<100	<100	<100	<100			<100
			<100		<100	<100	<100	<100			<100			<100	<100	<100	<100			<100
			<100		<100	<100	<100	<100			<100			<100	<100	<100	<100			<100
			<100		<100	<100	<100	<100			<100			<100	<100	<100	<100			<100
8	<50	<50	<50	<500	<50		<50	<20	<50	<50	<50	<50	<20	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
	<50	<50	<50	<500	<50		<50	<20	<50	<50	<50	<50	<20	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50
9	<20	<20	<100	<100	<20	<20	<20	<100	<20	<20	<100	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<100	<100	<20
	<20	<20	<100	<100	<20	<20	<20	<100	<20	<20	<100	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<100	<100	<20
	<20	<20	<100	<100	<20	<20	<20	<100	<20	<20	<100	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<100	<100	<20
	<20	<20	<100	<100	<20	<20	<20	<100	<20	<20	<100	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<100	<100	<20
10	0	0	62		24		0		0	0		0	0	40	0				0	19
	0	0	60		20		0		0	0		0	0	50	0				0	23
	0	0	61		23		0		0	0		0	0	39	0				0	13
	0	0	60		18		0		0	0		0	10	40	0				0	13
11	350	nd	nd		nd	nd	400	nd	nd	330			nd	nd	630	340	nd	nd	nd	nd
	nd	nd	nd		nd	nd	430	nd	LD	330			nd	nd	620	350	nd	nd	nd	nd
	350	nd	nd		nd	nd	<LD	nd	nd	360			nd	nd	620	370	nd	nd	LD	nd
	360	nd	nd		nd	nd	<LD	nd	nd	370			nd	nd	620	nd	nd	nd	LD	nd
12	0		0	0	0		10	0		0	0	0	0	0	0		0		0	10
	0		0	0	0		10	0		0	0	0	0	0	0		0		0	10
	0		0	0	0		10	0		0	0	0	0	0	0		0		0	10
	0		0	0	0		0	0		0	0	0	0	0	0		0		0	10
13		nd		nd	17		nd		nd	nd	nd	nd	3	2	14		6	nd		21
		nd	1	nd	19	7	nd		nd	nd	nd	nd	3		17		7	nd		22
		nd	1	nd	10	2	nd	1	nd	nd	nd	nd	2		49		1	nd		15
		nd		nd	10	2	nd		nd	nd	nd	nd	2		35		nd	nd		14

Tableau 3 : Résultats des blancs d'échantillons (ng/échantillon)

N° labo	Echantillon	alachlore	carbaryl	chlorpyrifos-éthyl	deltaméthrine	diazinon	dichlorvos	diffufenicanil	endosulfan	fenoxaprop-p-ethyl	fenpropimorphe	folpel	krésoxim-méthyl	lindane	malathion	métolachlore	oxadiazon	parathion-méthyl	tau-fluvalinate	tebuconazole	trifluraline
1	1	294 276	634 396	96 84	1042 957	96 86	172 144	526 700	48 42	592 604	198 180	NA NA	688 144	62 56	0 124	298 300	74 86	136 114	1251 804	130 150	282 236
	2	230 218	432 266	68 68	649 718	96 88	198 166	458 568	32 36	450 476	206 192	NA NA	652 712	44 40	132 128	230 242	62 70	160 124	815 579	136 160	282 240
2	1	320 314	NA NA	97 98	1088 1091	103 100	273 265	751 50	NA NA	201 204	202 218	202 201	922 909	44 42	87 87	392 390	113 109	72 73	NA NA	394 390	270 275
	2	296 300	NA NA	89 90	1192 1188	83 89	274 264	778 772	53 51	NA NA	188 191	191 194	841 850	36 40	80 83	378 376	103 102	55 60	NA NA	372 390	212 230
3	1	220 210	1130 1090	<50 <50	690 700	390 380	500 490	<50 <50	<50 <50	<50 <50	100 90	790 770	<1000 <1000	<50 <50	<50 <50	<50 <50	<50 <50	<50 <50	<50 <50	<100000 <100000	500 490
	2	190 190	1080 1090	<50 <50	610 620	370 360	490 480	<50 <50	<50 <50	<50 <50	70 80	750 740	<1000 <1000	<50 <50	<50 <50	<50 <50	<50 <50	<50 <50	<50 <50	<100000 <100000	470 480
4	1	308 378	NA NA	160 189	NA NA	<100 152	NA NA	NA NA	NA NA	NA NA	218 299	NA NA	NA NA	NA NA	<100 122	446 526	NA NA	<100 110	NA NA	NA NA	242 307
	2	NA NA	NA NA	NA NA	NA NA	NA NA	NA NA	NA NA	NA NA	NA NA	NA NA	NA NA	NA NA	150 210	NA NA	NA NA	NA NA	NA NA	NA NA	NA NA	NA NA
5	1	536 526	81 73	546 461	104 101	894 867	<10 <10	244 257	507 488	<10 <10	30 27	296 255	29 32	114 107	NA NA	65 43	64 84	870 848	370 414	201 201	
	2	656 563	106 92	643 635	116 114	1048 1021	<10 <10	277 303	308 211	<10 <10	23 22	164 184	30 34	122 120	NA NA	39 44	66 76	1037 1171	381 381	233 254	
6	1	160 220	300 240	48 54	570 550	59 45	190 230	350 400	<50 <50	350 390	97 110	240 170	<50 550	<50 <50	<70 <70	170 230	42 51	52 52	1460 1740	54 81	110 140
	2	200 260	390 310	51 50	580 640	86 45	390 370	480 540	<50 <50	420 490	110 125	260 240	685 750	<50 <50	<70 <70	230 260	62 52	87 75	1630 1760	64 86	210 210
7	1	NA NA	NA NA	100 100	NA NA	100 100	200 200	<100 <100	NA NA	NA NA	300 300	NA NA	NA NA	100 100	200 200	<100 <100	100 100	NA NA	NA NA	100 NA	100 <100
	2	NA NA	NA NA	<100 <100	NA NA	<100 <100	<100 <100	<100 <100	NA NA	NA NA	200 100	NA NA	NA NA	<100 <100	100 <100	<100 <100	<100 <100	<100 <100	NA NA	NA NA	<100 <100
8	1	250 NA	350 NA	80 NA	730 NA	60 NA	NA NA	540 NA	50 NA	490 NA	140 NA	280 NA	730 NA	30 NA	80 NA	250 NA	80 NA	80 NA	1450 NA	170 NA	230 NA
	2	250 NA	330 NA	90 NA	650 NA	80 NA	NA NA	550 NA	50 NA	490 NA	130 NA	250 NA	780 NA	40 NA	70 NA	270 NA	80 NA	80 NA	1480 NA	160 NA	210 NA
9	1	378 404	1530 1502	103 129	289 261	105 94	408 402	934 <100	1255 1220	183 182	637 626	1059 1049	70 73	85 85	379 377	122 120	61 57	2615 3538	158 177	183 177	
	2	408 152	1002 188	106 115	807 NA	91 162	375 NA	879 NA	<100 284	1189 NA	195 117	483 NA	1014 353	63 46	78 303	396 157	115 NA	94 NA	3301 NA	177 122	248 640
10	1	154 156	191 188	115 113	NA NA	178 152	NA NA	344 337	NA NA	276 271	112 125	NA NA	343 356	41 51	357 309	162 170	NA NA	NA NA	NA NA	124 129	701 562
	2	168 640	192 510	135 ND	NA NA	153 <200	NA 220	346 790	NA ND	282 800	124 480	NA NA	406 NA	42 ND	330 1000	175 360	NA ND	NA ND	NA 2170	133 <200	562 160
11	1	640 640	490 480	ND ND	NA NA	<200 230	790 770	ND ND	800 980	480 440	NA NA	NA NA	ND ND	ND ND	1000 990	360 360	ND ND	ND ND	2170 200	<200 <200	160 260
	2	690 730	480 480	<200 <200	NA NA	<200 240	820 840	ND ND	1120 980	480 500	NA NA	NA NA	ND ND	ND ND	1000 1050	370 ND	ND ND	ND ND	2140 ND	<200 ND	180 300
12	1	90 100	NA NA	30 30	130 130	30 30	NA NA	150 150	10 10	NA NA	60 60	80 80	40 40	10 10	50 50	110 110	NA NA	30 30	NA NA	64 62	90 100
	2	100 90	NA NA	30 30	120 110	0,03 30	NA NA	140 140	10 10	NA NA	60 60	80 80	40 40	10 10	50 50	110 100	NA NA	30 40	NA NA	70 65	90 90
INERIS	1	186,6 189,1	407 412	58,1 49,8	845 880	58,3 51,1	222,6 185,4	469 403	34,5 33,2	390 371	133,8 126,1	729 657	774 788	31,5 30,2	45,9 42,9	213,7 187,2	61,1 56,7	47,3 43,8	1316 1286	59,4 52,7	233,3 223,2
	2	159,5 170,3	340 337	49 52,1	659 667	48,2 49,3	150,6 152,4	421 395	36,7 36,1	349 408	115,6 120,7	666 733	805 733	34,4 36,9	35,8 37,4	190,6 209,9	58,2 59,9	37,1 38,8	1459 1348	43,9 42,6	261,2 256,7
	[C] théo.	204	364	66	675	64	278	485	33	492	131	650	713	33	65	258	69	64	1022	127	222
	μ	276	577	85	642	114	362	520	78	587	174	343	591	48	110	332	106	72	1683	173	270
	s	160	373	36	288	95	246	253	94	331	114	266	326	39	87	255	93	32	855	124	147
	μ-2s	-44	-169	12	66	-76	-130	-61	-110	-75	-55	-188	-61	-30	-64	-177	-79	9	-127	-75	-24
	μ+2s	596	1323	157	1218	304	855	1025	267	1248	402	874	1242	126	284	842	291	136	3293	421	565
	n	40	34	38	34	41	34	37	22	30	40	34	34	32	33	39	29	33	25	34	45

Tableau 4 : Résultats des analyses des dopages C1 et C1bis (ng/échantillon)

N° labo	Echantillon	alachlore	carbaryl	chlorpyrifos-éthyl	deltaméthrine	diazinon	dichlorvos	diflufenicanil	endosulfan	fenoxaprop-p-ethyl	fenpropimorphe	folpel	krésoxim-méthyl	lindane	malathion	métolachlore	oxadiazon	parathion-méthyl	tau-fluvalinate	tebuconazole	trifluraline
1	1	582	1132	176	1348	174	416	1202	102	928	358	NA	1568	122	274	602	162	410	1533	322	546
		600	946	166	1435	160	366	1374	94	1010	348	NA	1732	114	272	644	174	286	1159	364	470
	2	550	1098	172	1072	170	308	1100	74	920	364	NA	1604	102	266	592	158	344	1255	274	522
2	1	495	NA	173	2497	168	376	1267	79	NA	354	620	1546	70	186	587	186	107	NA	642	495
		501	NA	171	2604	170	375	1278	80	NA	360	615	1549	75	186	590	192	105	NA	655	501
	2	485	NA	167	2740	183	323	1275	77	NA	351	521	1667	69	183	601	201	98	NA	731	489
3	1	491	NA	171	2801	190	345	1294	80	NA	349	531	1652	70	189	609	200	91	NA	712	488
		360	1420	<50	940	540	800	<50	<50	<50	180	1010	<1000	<50	160	<50	<50	<50	<50	<50	<100000
	2	350	1410	<50	900	530	580	<50	<50	160	1030	<1000	<50	160	<50	<50	<50	<50	<50	<100000	600
4	1	340	1390	<50	970	520	570	<50	<50	150	1000	<1000	<50	150	<50	<50	<50	<50	<50	<100000	580
		350	1370	<50	900	530	560	<50	<50	150	1020	<1000	<50	150	<50	<50	<50	<50	<50	<100000	590
	2	590	NA	210	NA	139	NA	NA	NA	NA	350	NA	NA	NA	<100	906	NA	<100	NA	NA	408
5	1	632	NA	268	NA	154	NA	NA	NA	NA	401	NA	NA	NA	<100	980	NA	<100	NA	NA	456
		NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	344	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	2	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	403	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
6	1	931	159	913	180	1626	233	576	668	< 10	24	1222	66	204	NA	96	149	1734	486	458	
		851	153	1116	183	1629	209	693	471	< 10	24	1003	77	191	NA	83	133	1982	496	483	
	2	1147	140	825	174	994	60	513	380	< 10	52	421	55	189	NA	75	129	1579	346	371	
7	1	994	126	1002	168	1388	48	572	414	< 10	44	388	64	179	NA	74	120	1817	332	398	
		370	660	110	1030	100	480	1370	810	75	760	200	530	< 50	94	430	110	100	2830	150	380
	2	380	440	110	1110	86	410	770	60	770	190	390	950	< 50	92	440	92	79	2780	200	360
8	1	310	520	110	970	100	460	1080	75	690	180	400	460	< 50	75	390	90	110	2660	120	300
		410	430	110	1080	82	420	740	65	790	200	360	1030	< 50	70	440	88	78	2270	190	290
	2	NA	NA	200	NA	200	400	500	<100	NA	NA	300	400	NA	200	400	<100	200	NA	NA	300
9	1	NA	NA	200	NA	200	400	400	<100	NA	NA	500	NA	NA	200	600	<100	200	NA	NA	200
		NA	NA	100	NA	100	100	200	<100	NA	NA	200	NA	NA	100	200	<100	100	NA	NA	100
	2	NA	NA	100	NA	100	100	200	<100	NA	NA	200	NA	NA	100	300	<100	100	NA	NA	<100
10	1	460	390	150	1240	120	NA	970	70	860	240	470	1330	80	100	440	130	130	2570	280	430
		NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	2	480	390	150	810	130	NA	1060	80	900	270	420	1480	80	100	490	120	120	2570	260	400
11	1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
		705	1913	172	1823	135	617	1680	105	2256	333	701	1936	94	128	693	195	143	6215	346	372
	2	704	1793	173	1720	139	614	1642	100	2354	332	552	1920	95	131	692	195	144	6126	324	369
12	1	766	2278	201	2333	176	713	1800	101	2549	371	1658	2244	120	163	781	214	173	7418	479	496
		770	2193	204	2393	174	711	1782	107	2541	372	1653	2251	117	160	780	215	182	7386	467	497
	2	315	371	174	NA	221	NA	593	NA	477	214	NA	600	61	404	307	NA	NA	NA	225	834
13	1	307	377	200	NA	263	NA	556	NA	473	213	NA	535	70	405	310	NA	NA	NA	232	969
		302	389	194	NA	275	NA	558	NA	470	211	NA	629	67	461	303	NA	NA	NA	220	839
	2	314	382	179	NA	246	NA	584	NA	485	209	NA	674	64	440	320	NA	NA	NA	232	757
14	1	790	600	200	NA	<200	320	1170	ND	840	600	NA	NA	<200	ND	1140	410	ND	2780	800	320
		730	610	200	NA	<200	280	1080	ND	<200	570	NA	NA	<200	ND	1100	370	ND	2470	780	220
	2	760	600	200	NA	<200	250	1070	ND	1000	560	NA	NA	<200	520	1090	410	ND	2500	<200	300
15	1	870	590	200	NA	<200	270	1110	ND	1400	560	NA	NA	<200	550	1130	470	ND	3560	<200	260
		130	NA	40	140	40	NA	160	20	NA	80	90	40	20	60	140	NA	30	NA	66	110
	2	120	NA	40	130	40	NA	160	20	NA	70	90	40	20	60	120	NA	30	NA	68	110
16	1	150	NA	50	180	50	NA	220	20	NA	100	120	50	20	70	170	NA	50	NA	80	140
		150	NA	50	180	60	NA	220	20	NA	100	110	50	20	70	160	NA	50	NA	78	140
	2	285,3	625	65,6	962	64,2	370,9	749	53,9	857	150,0	1061	1159	55,4	36,9	288,1	104,1	41,9	1959	32,7	383,6
17	1	276,1	561	67,9	1089	65	357,9	817	54,5	790	147,9	930	1191	57,1	35	273,9	109,5	39,5	1937	23,1	384,6
		330,5	542	82,1	1181	74,9	339,1	682	55,5	676	223,7	1017	1210	67,3	57,8	349,1	99,1	56,6	1810	65,4	398,7
	2	293,7	552	71	1210	73,9	332,4	611	54,4	646	217,9	1128	1199	62	54,2	300,2	98,3	53,2	1920	60,7	394,3
18	[C] théorique	368	655	119	1215	115	500	873	60	886	236	1170	1283	59	117	464	125	115	1839	228	400
	μ	459	901	148	1263	177	519	816	137	980	278	570	1148	91	185	533	176	131	2845	318	425
	s	200	539	55	721	127	360	498	177	631	237	446	627	79	130	286	106	88	1823	225	186
	μ-2s	58	-177	39	-180	-76	-201	-179	-217	-283	4	-322	-105	-68	-76	-39	-36	-45	-802	-132	52
	μ+2s	660	1978	258	2705	431	1239	1811	490	2243	563	1462	2401	260	446	1105	389	307	6492	769	798
	n	40	34	44	34	44	36	42	30	29	40	34	34	32	44	40	30	34	26	36	47

Tableau 5 : Résultats des analyses des dopages C2 et C2bis (ng/échantillon)

N° labo	Echantillon	alachlore	carbaryl	chlorpyrifos-éthyl	deltaméthrine	diazinon	dichlorvos	diffufenicanil	endosulfan	fenoxaprop-p-ethyl	fenpropimorphe	folpel	krésoxim-méthyl	lindane	malathion	métolachlore	oxadiazon	parathion-méthyl	tau-fluvalinate	tebuconazole	trifluraline			
1	1	390	806	118	937	70	188	702	54	690	148	NA	928	72	80	400	96	112	1011	98	220			
		356	590	106	773	62	150	824	54	698	130	NA	1104	64	86	396	106	84	660	102	182			
		358	462	118	459	114	266	510	46	400	242	NA	664	80	156	434	96	166	583	182	300			
2	2	336	330	108	433	102	242	570	52	412	220	NA	750	70	146	448	106	154	481	202	262			
		74	NA	36	< 415	26	41	532	< 21	NA	65	< 207	424	< 21	< 21	125	56	< 21	NA	258	< 21			
		81	NA	36	< 415	29	45	530	< 21	NA	70	< 207	429	< 21	< 21	135	60	< 21	NA	251	< 21			
3	1	286	NA	86	1023	93	119	840	72	NA	184	< 207	1026	32	83	376	113	64	NA	489	40			
		301	NA	85	1040	104	125	821	63	NA	189	< 207	1001	33	85	386	110	68	NA	461	48			
		<50	920	<50	<50	<50	320	<50	<50	<50	<50	<50	<1000	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<100000	380		
2	2	<50	900	<50	<50	<50	310	<50	<50	<50	<50	<50	<1000	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<100000	370			
		<50	900	<50	<50	<50	310	<50	<50	<50	<50	<50	<1000	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<100000	360			
		<50	890	<50	<50	<50	320	<50	<50	<50	<50	<50	<1000	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<100000	370			
4	1	350	NA	140	NA	100	NA	NA	NA	NA	202	NA	NA	NA	<100	474	NA	<100	NA	NA	312			
		396	NA	189	NA	130	NA	NA	NA	NA	NA	249	NA	NA	NA	<100	512	NA	<100	NA	NA	388		
		NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	228	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA			
5	2	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	280	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA			
		504	123	605	169	1506	56	392	881	< 10	33	625	85	148	NA	115	100	1105	863	419				
		504	113	694	168	1423	74	421	836	< 10	40	469	70	141	NA	109	91	1202	845	424				
6	1	412	90	508	105	1084	43	325	821	< 10	19	534	39	115	NA	89	74	932	846	237				
		485	105	688	144	1231	62	392	823	< 10	35	434	63	122	NA	104	78	1171	822	408				
		190	290	51	560	65	330	380	< 50	380	100	240	620	< 50	< 70	220	57	38	1490	78	200			
2	2	200	250	64	570	27	250	390	< 50	390	100	220	610	< 50	< 70	200	44	55	1860	97	170			
		170	280	54	540	61	310	440	< 50	380	98	220	600	< 50	< 70	210	55	45	1530	62	160			
		210	290	52	680	38	270	430	< 50	440	98	230	560	< 50	< 70	220	44	47	1380	96	150			
7	1	NA	NA	<100	NA	<100	100	200	<100	NA	NA	<100	NA	NA	<100	100	<100	<100	NA	NA	100			
		NA	NA	<100	NA	<100	100	200	<100	NA	NA	<100	NA	NA	<100	200	<100	<100	NA	NA	<100			
		NA	NA	<100	NA	<100	100	100	<100	NA	NA	<100	NA	NA	100	200	<100	100	NA	NA	100			
2	2	NA	NA	<100	NA	<100	100	100	<100	NA	NA	<100	NA	NA	100	300	<100	100	NA	NA	<100			
		250	180	60	380	60	NA	550	90	460	150	300	680	70	50	240	50	80	1100	130	270			
		NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA		
8	1	290	180	70	310	80	NA	550	120	430	160	260	650	80	80	270	50	70	960	150	290			
		NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA		
		349	908	<100	398	71	396	741	<100	889	163	606	854	86	55	886	98	68	2286	120	261			
2	2	350	922	<100	421	72	399	740	<100	914	163	612	858	81	55	337	97	71	2288	133	262			
		351	982	<100	556	75	381	789	<100	973	168	537	943	54	84	339	102	75	2540	123	208			
		350	981	<100	579	76	379	784	<100	876	168	541	941	52	86	340	102	77	2529	117	208			
9	1	161	218	109	NA	148	NA	314	NA	241	113	NA	409	68	313	159	NA	NA	NA	129	480			
		166	206	125	NA	143	NA	314	NA	238	114	NA	414	57	303	167	NA	NA	NA	124	482			
		162	200	129	NA	142	NA	261	NA	222	120	NA	388	46	399	159	NA	NA	NA	126	456			
2	2	160	195	99	NA	152	NA	260	NA	225	120	NA	387	53	333	162	NA	NA	NA	122	506			
		650	150	ND	NA	<200	220	830	ND	800	500	NA	NA	ND	ND	960	360	ND	<200	1040	160			
		690	150	ND	NA	<200	250	870	ND	1030	490	NA	NA	ND	ND	870	380	ND	2080	1340	280			
10	1	550	590	ND	NA	<200	220	730	ND	680	440	NA	NA	ND	ND	910	200	ND	2040	790	160			
		550	600	ND	NA	<200	230	730	ND	610	460	NA	NA	ND	ND	940	200	ND	1980	960	110			
		90	NA	30	110	20	NA	140	10	NA	60	90	40	10	50	130	NA	30	NA	62	90			
2	2	100	NA	30	110	20	NA	140	10	NA	60	90	40	10	50	110	NA	30	NA	45	90			
		90	NA	30	100	20	NA	140	20	NA	50	90	40	20	40	100	NA	20	NA	41	110			
		90	NA	30	100	20	NA	140	20	NA	50	90	40	20	40	100	NA	20	NA	42	110			
11	1	110,2	464	30,3	824	31,5	201,6	108	29,9	99	74,1	654	683	31,5	15	116,4	52,8	20,4	914	6,7	203,3			
		93,9	439	25,2	887	31,5	193,7	ND	26,5	ND	74,8	569	629	29,6	14,7	92,8	49,4	19,7	867	10,2	203,2			
		95,1	312	28,2	521	34,7	166,4	95	67,6	219	72,5	680	622	40,1	17,3	140,4	50,4	22,3	833	20,4	228,4			
12	2	99,5	376	28,8	584	33,3	159,1	81	64,3	126	71,2	685	666	40,3	17,2	142,8	49,8	22,5	811	14,7	228,3			
		[C] théorique	204	364	66	675	64	278	485	33	492	131	650	713	33	65	258	69	64	1022	127	222		
		μ	263	495	77	549	78	345	417	117	561	165	311	590	65	110	314	107	67	1377	300	250		
INERIS	1	s	164	284	41	262	47	364	284	140	290	123	247	283	56	100	244	82	38	630	358	126		
		μ-2s	-65	-73	-5	25	-17	-383	-162	-163	-19	-81	-163	24	-47	-89	-173	-57	-9	118	-415	-2		
		μ+2s	592	1064	160	1073	173	1073	986	396	1142	411	805	1156	177	310	801	270	142	2637	1015	502		
n	36	34	32	28	36	36	41	20	29	36	22	34	30	30	40	30	30	25	38	44				

Tableau 6 : Résultats des analyses des dopages C3 et C3bis (ng/échantillon)

N° labo	Echantillon	alachlore	carbaryl	chlorpyrifos-éthyl	deltaméthrine	diazinon	dichlorvos	diflufenicanil	endosulfan	fenoxaprop-p-ethyl	fenpropimorpho	folpel	krésoxim-méthyl	lindane	malathion	métolachlore	oxadiazon	parathion-méthyl	tau-fluvalinate	tebuconazole	trifluraline
1	1	528	1364	176	1190	210	386	1124	76	886	412	NA	1458	104	226	588	138	294	1370	340	642
	2	500	932	150	1000	182	354	1246	86	926	380	NA	1564	96	238	552	138	236	844	374	538
2	1	748	1476	288	1061	204	646	1314	182	1078	418	NA	1922	184	302	830	216	386	1358	314	748
	2	744	1188	264	1168	204	600	1612	206	1234	418	NA	1996	180	288	824	230	316	1082	384	672
3	1	510	NA	180	3686	188	386	1376	76	NA	353	1001	1636	71	207	618	206	137	NA	489	549
	2	508	NA	181	3519	181	390	1380	81	NA	350	945	1629	78	207	609	206	130	NA	498	530
4	1	508	NA	188	3454	75	408	1332	103	NA	101	544	1591	106	211	614	182	90	NA	872	340
	2	503	NA	180	3402	83	409	1354	100	NA	109	561	1601	102	212	611	185	94	NA	850	364
5	1	260	1060	<50	780	420	800	<50	<50	<50	140	900	<1000	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<100000	540
	2	270	1060	<50	780	410	800	<50	<50	<50	140	910	<1000	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<100000	530
6	1	280	1040	<50	750	390	570	<50	<50	<50	130	850	<1000	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<100000	510
	2	290	1010	<50	760	380	570	<50	<50	<50	140	840	<1000	<50	<50	<50	<50	<50	<50	<100000	520
7	1	518	NA	202	NA	150	NA	NA	NA	NA	312	NA	NA	NA	<100	802	NA	<100	NA	NA	508
	2	566	NA	268	NA	192	NA	NA	NA	NA	364	NA	NA	NA	<100	843	NA	<100	NA	NA	546
8	1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	248	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	2	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	301	NA	NA	NA	NA	NA	NA
9	1	923	170	900	177	1699	173	469	646	< 10	28	1063	62	188	NA	121	129	1749	538	464	
	2	893	148	1187	175	1680	150	616	822	< 10	36	1048	61	174	NA	101	121	1962	585	415	
10	1	649	179	688	128	1553	111	354	537	< 10	52	819	39	134	NA	77	121	1417	294	272	
	2	609	168	803	126	1215	82	507	479	< 10	36	743	49	129	NA	88	82	1650	396	355	
11	1	360	640	90	1020	125	590	850	72	720	180	520	1160	< 50	85	400	93	110	2630	130	370
	2	380	590	120	1130	73	600	910	54	700	190	540	950	< 50	110	400	96	98	2760	81	380
12	1	370	760	95	1010	180	580	790	125	750	210	520	1240	< 50	86	430	96	110	3040	130	360
	2	410	630	84	910	91	520	800	93	640	220	480	1050	< 50	71	420	90	100	2460	140	270
13	1	NA	NA	100	NA	100	200	300	<100	NA	NA	400	NA	NA	100	200	<100	100	NA	NA	200
	2	NA	NA	100	NA	100	200	300	<100	NA	NA	200	NA	NA	100	200	<100	100	NA	NA	100
14	1	NA	NA	100	NA	100	200	300	<100	NA	NA	<100	NA	NA	<100	300	<100	100	NA	NA	200
	2	NA	NA	200	NA	100	200	200	<100	NA	NA	<100	NA	NA	<100	500	<100	100	NA	NA	100
15	1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	2	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
16	1	460	220	150	1090	130	NA	920	80	840	260	530	1400	70	80	470	100	2090	220	430	
	2	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
17	1	836	2448	137	1605	276	745	1808	128	2330	407	1493	2211	143	148	804	227	269	8020	307	438
	2	842	2596	140	1615	270	753	1819	134	2364	407	1686	2218	144	145	808	228	242	6005	311	438
18	1	727	2220	208	2089	183	690	1647	128	2323	351	1936	2061	143	149	729	207	169	6211	342	489
	2	730	2244	199	2037	186	689	1641	123	2331	352	1957	2078	146	150	727	207	182	6196	348	489
19	1	304	367	194	NA	299	NA	545	NA	489	217	NA	744	84	502	311	NA	NA	NA	244	1086
	2	299	351	193	NA	258	NA	554	NA	482	219	NA	726	83	473	302	NA	NA	NA	245	941
20	1	305	398	240	NA	275	NA	572	NA	485	211	NA	751	98	576	296	NA	NA	NA	245	1148
	2	300	395	275	NA	318	NA	567	NA	479	206	NA	760	108	558	300	NA	NA	NA	237	1303
21	1	820	1270	ND	NA	<200	320	1340	ND	1350	710	NA	NA	ND	200	1150	450	ND	3040	2200	380
	2	860	1210	ND	NA	<200	310	1281	ND	1390	730	NA	NA	ND	200	1140	450	ND	3320	2170	450
22	1	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
	2	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
23	1	130	NA	40	140	40	NA	180	30	NA	80	110	40	20	50	130	NA	30	NA	88	120
	2	130	NA	40	140	40	NA	180	30	NA	90	100	40	20	50	140	NA	30	NA	100	120
24	1	140	NA	50	160	40	NA	200	20	NA	90	110	50	20	70	160	NA	40	NA	78	140
	2	140	NA	50	140	40	NA	210	20	NA	90	110	50	20	70	150	NA	40	NA	75	140
25	1	205,4	717	54	1160	63,3	394,7	199	65	53	141,2	1151	1235	55,6	334,9	215,2	95,3	44,2	1900	15,7	384,1
	2	192,6	687	50,3	1208	64,1	383,2	182	64,6	497	145,2	1293	1143	53,4	35,8	197,4	93,4	46	1775	22,4	380
26	1	193,1	716	49,2	1196	64,3	346,1	204	58,7	133	158,5	1104	1194	42,6	38,6	192,4	92,7	38,6	1751	18,7	346,1
	2	182,1	642	47,2	1245	62,2	349,3	230	58,9	239	149,2	1149	1105	40,4	35,7	179,9	94,2	35,7	1682	18,9	349,9
27	[C] théorique	368	655	119	1215	115	500	873	60	886	236	1170	1283	59	117	464	125	115	1839	228	400
	μ	434	1011	147	1303	171	592	769	143	926	259	713	1190	96	187	490	167	128	2718	391	458
	s	227	620	72	951	106	390	674	151	681	158	568	620	66	143	283	98	89	1716	495	262
	μ-2s	-21	-228	4	-599	-41	-188	-380	-168	-435	-58	-119	-50	-37	-98	-76	-29	-51	-715	-599	-67
	μ+2s	888	2251	290	3204	382	1372	1917	444	2287	576	1845	2431	228	473	1057	363	306	6151	1382	982
	n	37	31	39	33	43	34	39	29	27	37	31	33	31	37	37	27	33	23	35	45

Tableau 7 : Résultats des analyses des dopages C4 et C4bis (ng/échantillon)

	C1					C2					C3					C4				
	Cj théo	μ	s	n	U	Cj théo	μ	s	n	U	Cj théo	μ	s	n	U	Cj théo	μ	s	n	U
alachlore	204	179	17	16	5	368	243	44	20	8	204	110	11	20	4	368	185	18	20	4
carbaryl	364	356	65	18	9	655	642	64	19	5	364	383	51	20	6	655	695	53	19	3
chlorpyrifos-éthyl	66	53	5	16	5	119	60	11	20	8	66	33	4	20	5	119	48	4	20	4
deltaméthrine	675	644	34	18	2	1215	1236	138	19	5	675	635	162	20	11	1215	1178	103	20	4
diazinon	64	47	8	18	8	115	75	8	20	5	64	33	4	20	5	115	66	8	20	5
dichlorvos	278	194	52	18	13	500	287	81	20	13	278	197	47	20	11	500	338	54	20	7
diflufenicanil	485	380	101	15	14	873	561	155	19	13	485	151	67	17	22	873	274	96	16	18
endosulfan	33	36	3	16	4	60	54	5	20	4	33	66	39	20	26	60	55	7	20	6
fenoxaprop-p-ethyl	492	353	73	15	11	886	533	201	19	17	492	263	154	17	28	886	227	129	15	29
fenpropimorphe	131	117	16	16	7	236	172	25	20	7	131	80	11	20	6	236	146	25	19	8
folpel	650	632	80	18	6	1170	1107	123	19	5	650	636	43	20	3	1170	1158	121	20	5
krésoxim-méthyl	713	715	74	18	5	1283	1199	68	19	3	713	661	47	20	3	1283	1187	111	20	4
lindane	33	34	4	16	6	59	53	6	20	5	33	40	6	20	7	59	50	8	20	7
malathion	65	36	10	18	13	117	43	8	20	8	65	19	4	20	9	117	55	68	19	57
métolachlore	258	206	18	16	4	464	247	49	20	9	258	146	26	20	8	464	204	18	20	4
oxadiazon	69	61	4	16	3	125	109	13	20	5	69	54	3	20	2	125	93	10	20	5
parathion-méthyl	64	36	9	18	12	115	43	7	20	7	64	25	6	20	11	115	41	6	19	7
tau-fluvalinate	1022	1201	237	18	9	1839	2067	149	19	3	1022	913	152	20	7	1839	1764	97	20	2
tebuconazole	127	46	13	16	14	228	37	16	20	19	127	20	11	20	25	228	24	16	19	31
trifluraline	222	236	42	18	8	400	384	26	20	3	222	210	30	20	6	400	352	41	19	5

Tableau 8 : Incertitude élargie U (%) sur la moyenne des résultats d'analyse de l'INERIS

Incertitudes élargies sur la moyenne des résultats d'analyse de l'INERIS

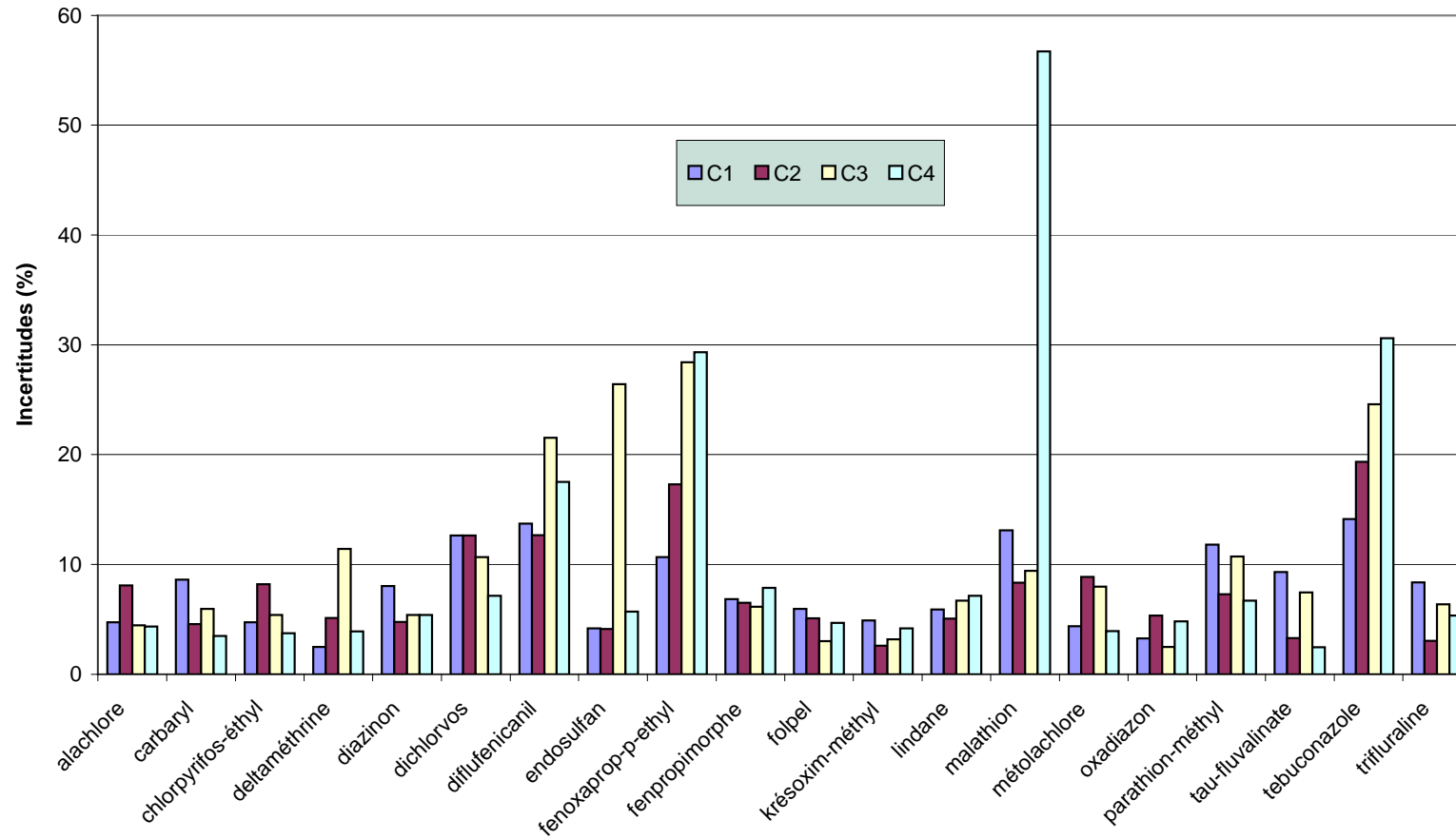


Figure 6

	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	204	276	160	40	18	368	459	200	40	14	204	263	164	36	21	368	434	227	37	17
carbaryl	364	577	373	34	22	655	901	539	34	21	364	495	284	34	20	655	1011	620	31	22
chlorpyrifos-éthyl	66	85	36	38	14	119	148	55	44	11	66	77	41	32	19	119	147	72	39	16
deltaméthrine	675	642	288	34	15	1215	1263	721	34	20	675	549	262	28	18	1215	1303	951	33	25
diazinon	64	114	95	41	26	115	177	127	44	22	64	78	47	36	20	115	171	106	43	19
dichlorvos	278	362	246	34	23	500	519	360	36	23	278	345	364	36	35	500	592	390	34	23
diflufenicanil	485	520	253	37	16	873	816	498	42	19	485	417	284	41	21	873	769	574	39	24
endosulfan	33	78	94	22	51	60	137	177	30	47	33	117	140	20	54	60	143	151	29	39
fenoxaprop-p-ethyl	492	587	331	30	21	886	980	631	29	24	492	561	290	29	19	886	926	681	27	28
fenpropimorphe	131	174	114	40	21	236	278	137	40	16	131	165	123	36	25	236	259	158	37	20
folpel	650	343	266	34	27	1170	570	446	34	27	650	311	247	22	34	1170	713	566	31	29
krésoxim-méthyl	713	591	326	34	19	1283	1148	627	34	19	713	590	283	34	16	1283	1190	620	33	18
lindane	33	48	39	32	29	59	91	79	32	31	33	65	56	30	32	59	96	66	31	25
malathion	65	110	87	33	27	117	185	130	44	21	65	110	100	30	33	117	187	143	37	25
métolachlore	258	332	255	39	25	464	533	286	40	17	258	314	244	40	25	464	490	283	37	19
oxadiazon	69	106	93	29	32	125	176	106	30	22	69	107	82	30	28	125	167	98	27	23
parathion-méthyl	64	72	32	33	15	115	131	88	34	23	64	67	38	30	21	115	128	89	33	24
tau-fluvalinate	1022	1583	855	25	22	1839	2845	1823	26	25	1022	1377	630	25	18	1839	2718	1716	23	26
tebuconazole	127	173	124	34	25	228	318	225	36	24	127	300	358	38	39	228	391	495	35	43
trifluraline	222	270	147	45	16	400	425	186	47	13	222	250	126	44	15	400	458	262	45	17

Tableau 9 : Incertitude élargie U (%) sur la moyenne des résultats des participants

Incertitudes élargies sur la moyenne des résultats d'analyse

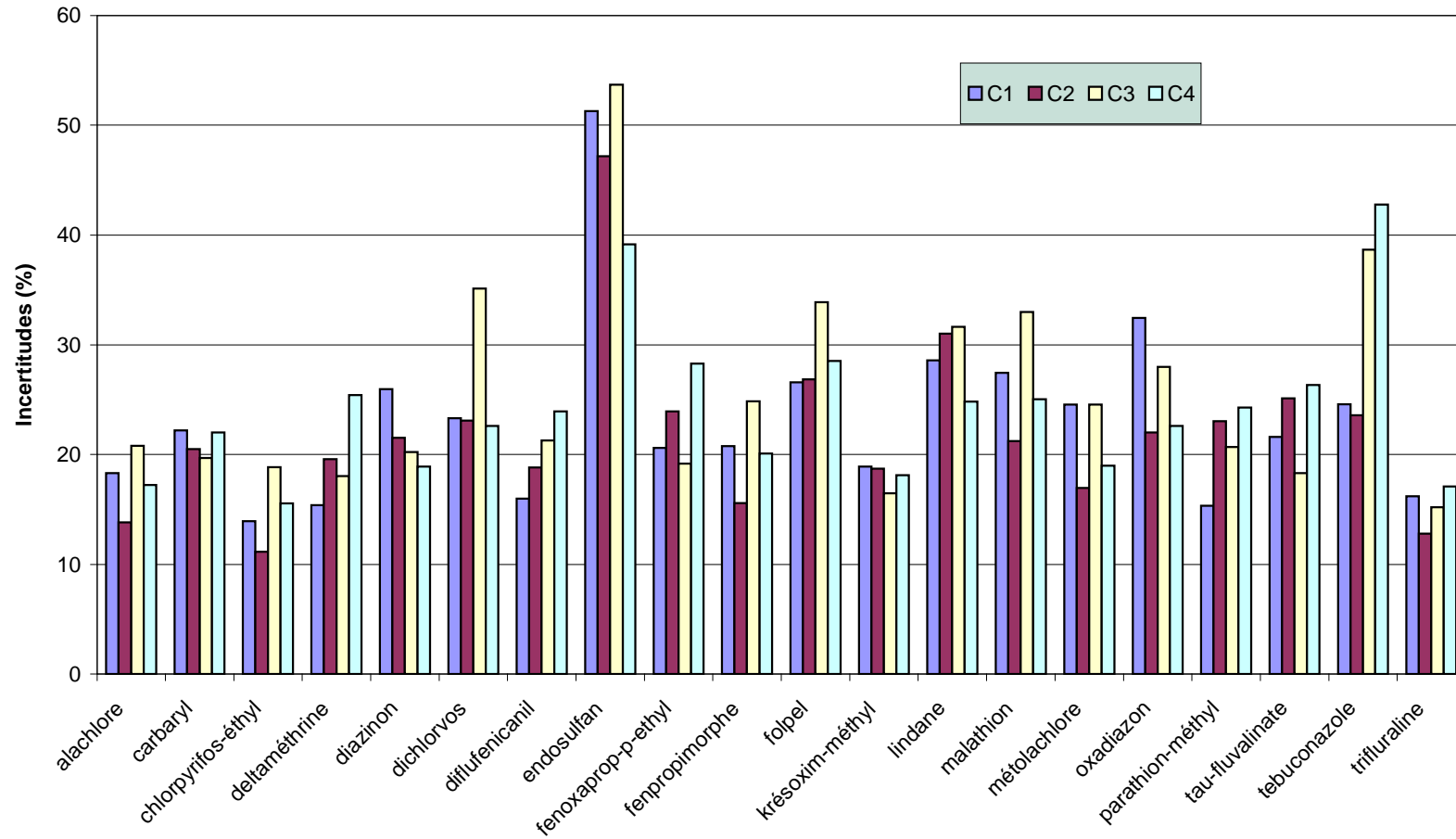


Figure 7

7.2 RESULTATS DU TRAITEMENT STATISTIQUE

Comme précisé dans les consignes d'essai, chaque échantillon devait faire l'objet de deux analyses. Certains laboratoires n'ont pu respecter cette règle pour de multiples raisons, techniques pour la plupart. Ainsi, le laboratoire 8 n'ayant rendu qu'un seul résultat pour la concentration C4 suite à un problème lors de l'extraction, se voit attribué la mention « non analysé » pour tous les composés à cette concentration de manière à ne pas être « favorisé » dans le traitement statistique par une duplication de ses résultats. De plus, plusieurs laboratoires ayant donné pour certaines substances des résultats prenant la forme de limites de détection, ceux-ci ont été considérés comme non analysés lors du traitement statistique, l'outil informatique n'acceptant que les valeurs chiffrées. Afin d'intégrer le plus grand nombre de résultats dans le traitement statistique, l'avis d'experts a été donné favorable pour l'ensemble des laboratoires.

Au terme du traitement statistique s'appuyant sur la norme ISO 5725-2, différents tableaux et graphes ont été obtenus. L'annexe B récapitule pour chacun des composés et aux différentes concentrations, les moyennes, écart-types, coefficients de variation relatifs, nombre de laboratoires ayant analysé ce composé,... sur l'ensemble des résultats des laboratoires puis sur l'ensemble des résultats hors aberrants. Les coefficients de variation relatifs pour chaque concentration (écart-type relatif de répétabilité CV_r et de reproductibilité CV_R) sont repris dans le tableau 10, et représentés sous forme d'histogrammes (figure 8). Ces coefficients 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 en annexe C pour chaque substance 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 en annexe D pour chaque participant et pour chaque concentration de dopage sur l'ensemble des composés. Enfin, ils sont repris sous forme de tableaux synthétiques des z-scores par concentration (annexe E), 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.

	C1	C2	C3	C4
Alachlore	37,9%	42,7%	48,9%	57,5%
Carbaryl	61,9%	49,3%	66,1%	58,5%
Chlorpyrifos_éthyl	44,0%	36,3%	50,4%	46,1%
Deltaméthrine	46,8%	57,6%	58,5%	77,0%
Diazinon	44,2%	42,4%	56,0%	61,0%
Dichlorvos	43,7%	32,6%	46,8%	40,0%
Diflufenicanil	49,4%	60,7%	78,8%	83,1%
Endosulfan	52,2%	38,3%	57,1%	57,2%
Fenoxaprop_p_éthyl	56,8%	28,5%	53,4%	74,2%
Fenpropimorphe	37,3%	48,4%	39,7%	67,0%
Folpel	78,9%	76,3%	81,6%	84,3%
Krésoxim_méthyl	58,1%	53,0%	54,1%	59,9%
Lindane	42,3%	39,0%	41,8%	58,6%
Malathion	35,5%	77,3%	49,2%	51,9%
Métolachlore	45,0%	53,3%	77,2%	70,1%
Oxadiazon	38,9%	35,9%	37,2%	72,4%
Parathion_méthyl	41,2%	44,3%	45,9%	43,0%
Tau_fluvalinate	53,1%	28,0%	46,6%	64,4%
Tebuconazole	72,7%	85,0%	56,4%	71,4%
Trifluraline	51,9%	42,8%	55,7%	38,9%

Tableau 10 : Coefficient de variation relatif CVR (écart type relatif de reproductibilité) sur l'ensemble des résultats hors aberrants

Coefficients de variation relatifs pour l'ensemble des composés et concentrations (hors aberrants)

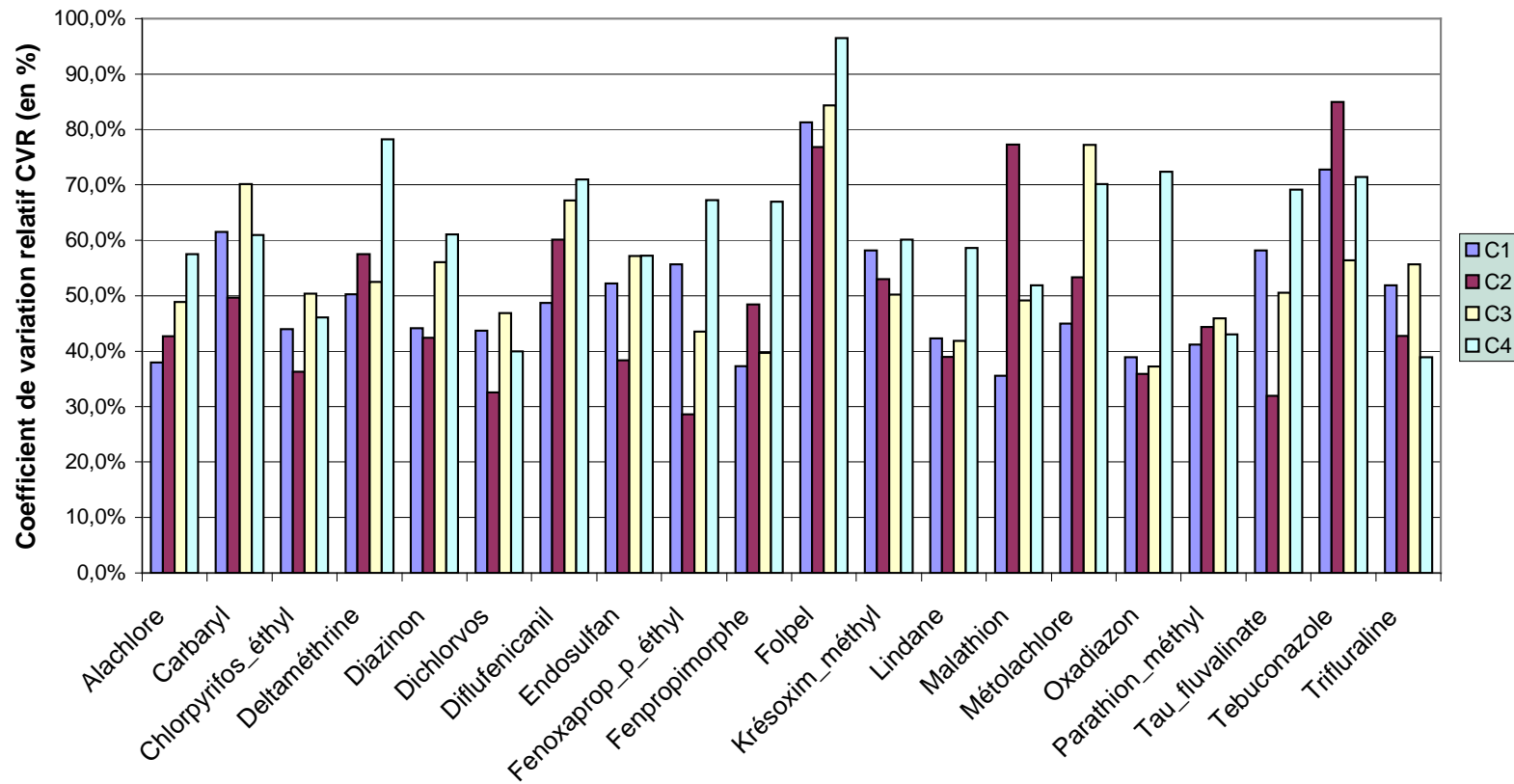


Figure 8

7.3 DISCUSSION DES RESULTATS :

Au regard des graphiques représentant les pourcentages d'écart, les résultats des laboratoires n° 6, 8, 10 et 13 apparaissent comme les plus satisfaisants du fait de pourcentages d'écart relativement cohérents et plutôt faibles. Les histogrammes des Z scores confirment ces remarques. Les laboratoires 4, 9 et 12 présentent des écarts systématiques (positifs ou négatifs) qui peuvent provenir d'un problème de rendement d'extraction (choix de méthode ou de solvant) ou de difficultés au niveau de l'étalonnage (pureté des substances). Les laboratoires 2 et 10 présentent des écarts relativement homogènes sauf pour certains composés pour lesquels ils dépassent systématiquement les 100 %. Pour les autres laboratoires les écarts sont plutôt bien répartis autour de l'axe des ordonnées. D'une manière générale, l'influence de la contamination des mousses (échantillons C3 et C4) ne se fait pas significativement ressentir sur les composés et les laboratoires.

En ce qui concerne le coefficient de variation relatif sur l'ensemble des résultats hors aberrants, traduisant la reproductibilité analytique interlaboratoire, on note une dispersion de l'ordre de 40 à 50% en moyenne sur l'ensemble des composés (toutes concentrations confondues) soit une incertitude élargie de 80 à 100 %. En 2002, la dispersion était sensiblement la même. On notera que la dispersion la plus importante atteint 80% pour le folpel (contre 60 % en 2002). De plus aucun composé ne présente un coefficient de variation inférieur à 20% alors que c'était le cas en 2002. On observe une tendance de l'écart à augmenter pour les dopages C3 et C4, preuve que la présence d'impuretés dans l'échantillon a du interférer lors de l'analyse. Ceci est particulièrement visible pour l'alachlore, le diazinon, le diflufénicanil, le folpel et le métolachlore. Certains composés tels la deltaméthrine, le lindane et l'oxadiazon présentent un écart important uniquement pour le dopage C4 (les dopages C1, C2 et C3 restant relativement homogènes). Ceci démontre que la combinaison mousse contaminée/forte concentration a compliqué l'analyse. Le parathion-méthyl subit peu de variation entre les différents dopages. Son analyse semble donc maîtrisée quelle que soit la concentration et les interférents.

Les histogrammes des z-scores construits pour chaque substance font ressortir que dans une majorité des cas les z-scores sont compris dans l'intervalle ± 2 . Cependant, il n'est pas rare que pour un composé, un laboratoire sorte du lot avec un z-score bien plus élevé par rapport aux autres laboratoires, pouvant atteindre par exemple jusqu'à 19 pour le cas du tébuconazole. Globalement, cela démontre pour ces composés une compétence analytique homogène sur l'ensemble des laboratoires participants. 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. On peut également noter que certaines substances ont été quantifiées uniquement par quelques laboratoires, ce qui peut sans doute s'expliquer par un manque de savoir-faire concernant ces substances.

Le tableau 11 permet de faire le bilan des résultats aberrants ou isolés (soit pour trop forte dispersion soit pour moyenne trop éloignée). Il permet de juger de l'expérience des différents laboratoires participants au regard de l'intercomparaison réalisée. On observe que les chiffres sont très variables d'un laboratoire à l'autre. Par exemple, certains laboratoires n'ont aucune valeur aberrante alors que d'autres en ont plus de dix. Le nombre de valeurs isolées est en général moindre. La dernière ligne de ce tableau fait état du nombre de résultats non chiffrés (composés non analysés, non détectés, non quantifiés ou analyses non dupliqués). Elle permet de relativiser les exclusions par rapport au nombre de molécules analysées.

		N° Labo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
nbre d'exclusions	total		23	10	2	7	15	4	9	0	9	3	13	1	0
	dû à la dispersion		23	10	0	7	14	4	9	0	8	3	9	1	0
	dû à μ trop éloignée		0	0	2	0	1	0	0	0	1	0	4	0	0
nbre d'isolés	total		6	5	1	4	5	1	2	0	10	4	7	0	2
	dû à la dispersion		6	4	0	4	5	1	2	0	5	2	4	0	2
	dû à μ trop éloignée		0	1	1	0	0	0	0	0	5	2	3	0	0
nbre de NA, ND ou non quantifiés			4	9	52	53	13	8	47	24	3	28	34	20	0

Tableau 11 : Données globales du traitement statistique

Par rapport aux chiffres de 2002, les valeurs aberrantes sont plus nombreuses sans doute en raison du niveau de difficulté plus élevé et de quelques participants moins expérimentés. En ce qui concerne les nombres d'isolés et de non analysés, ils sont du même ordre de grandeur.

En considérant ce tableau, ainsi que les constats fait précédemment, il ressort que les laboratoires 6, 8, 12 et 13 ont analysé un maximum de substances et d'échantillons tout en ayant un nombre peu élevé de résultats exclus. Pour d'autres laboratoires, tels les n°3, 4 et 7 par exemple, il convient maintenant de s'efforcer d'analyser plus de composés pour que leurs compétences soient davantage reconnues.

De l'examen des graphes obtenus pour chacun des laboratoires (écart par rapport à la concentration théorique et z-scores), on peut établir les constats suivants :

Laboratoire 1 :

Ce laboratoire a analysé toutes les molécules sauf le folpel. Au vu des pourcentages d'écart ce laboratoire semble rencontrer des difficultés quant à l'analyse des mousses contaminées en particulier aux fortes concentrations (C4). Cette remarque avait déjà été faite lors de l'essai réalisé en 2002. Ce laboratoire présente le plus grand nombre de valeurs exclues. Cependant il obtient des z-scores très corrects pour toutes les substances analysées à l'exception du parathion-méthyl dont le z-score dépasse 5 pour les fortes concentrations C2 et C4. Globalement, il obtient de meilleurs résultats qu'en 2002.

Il faut noter également que c'est le seul laboratoire à avoir mis en oeuvre l'extraction avec le méthanol pour solvant.

Laboratoire 2 :

D'après le graphe des pourcentages d'écart par rapport à la concentration théorique on s'aperçoit que ce laboratoire a mieux maîtrisé l'analyse des mousses contaminées qu'en 2002, à quelques exceptions près (deltaméthrine, endosulfan et tébuconazole), l'écart dépassant 100%. On dénombre 8 résultats aberrants pour le dopage C3 et 2 pour le dopage C4, ce qui est meilleur qu'en 2002. Pour les dopages C1 et C2 aucun résultat aberrant n'a été constaté. Ceci est illustré sur le graphe des z-scores où l'on observe une valeur supérieure à 3 uniquement pour le tébuconazole aux dopages C3 et C4. Or cela paraît assez inattendu car lors de l'essai précédent, cette substance n'avait pas posé de problème particulier quel que soit le dopage. Enfin, ce laboratoire a signalé un problème technique non identifié lors de l'extraction du 1^{er} échantillon C3 et par conséquent des concentrations sous estimées. Cela peut permettre d'expliquer le fait que les résultats aberrants soient les plus nombreux à cette concentration. De plus, trois composés n'ont pas été analysés car cela aurait nécessité la mise en oeuvre d'une autre méthode analytique (HPLC) et donc plus de temps. Le laboratoire a donc privilégié le rendu rapide des résultats à l'analyse de tous les composés. Le critère temps est en effet à prendre en compte dans cet essai car le temps de réponse des laboratoires a été très hétérogène.

Laboratoire 3 :

Ce laboratoire présente la particularité d'avoir recherché la totalité des substances mais de n'avoir pu au final quantifier que très peu d'entre elles (9 quantifiées sur les 20 recherchées). Il a tout de même donné des seuils de détection assez faibles (<50 ng). Il ne présente que deux valeurs aberrantes et une seule exclue. Les pourcentages d'écart montrent une difficulté certaine à analyser le diazinon pour tous les dopages (écart > à 100%). Le carbaryl semble également poser quelques problèmes. Au niveau des z-scores, on note une légère amélioration par rapport à 2002. En effet, seuls les z-scores du diazinon aux dopages C1 et C2 évoluent entre 3 et 7. Les dopages C1 et C2 présentent en général les z-scores les plus élevés.

Laboratoire 4 :

Le laboratoire 4 a analysé et quantifié peu de molécules. Il aurait souhaité plus d'échantillons pour pouvoir utiliser différentes techniques d'extraction et d'analyse. Il faut d'ailleurs remarquer que c'est le seul laboratoire à avoir utilisé deux extractions différentes lors de cet essai (par conséquent il a fourni deux résultats au lieu de quatre par dopage).

D'après le graphe des pourcentages d'écart et des z-scores, le lindane semble avoir été source de difficulté pour ce laboratoire. Cependant, l'analyse du lindane relève d'une méthode largement répandue et fiable. De plus, l'analyse des échantillons correspondant aux dopages C1 et C3 (faibles concentrations) semble avoir été moins bien maîtrisé pour plusieurs composés.

Ce participant n'ayant pas participé à l'essai précédent, aucune comparaison n'a pu être faite quant à l'évolution de son savoir-faire.

Laboratoire 5 :

Toutes les molécules ont été analysées. Cependant suite à un problème de coélution rencontré entre l'alachlore et la métolachlore, ces deux molécules n'ont pu être prises en compte dans le traitement statistique. De même pour le fenpropimorphe qui n'a pas été quantifié.

Les anomalies rencontrées concernent essentiellement le dichlorvos et l'endosulfan tous dopages confondus (problème d'étalons?), ainsi que le tébuconazole à la concentration C3. Cette même remarque peut se faire pour d'autres composés pour lesquels les z-scores les plus élevés correspondent au dopage C3. La combinaison faible concentration/mousse contaminée peut en être l'origine. Les z-scores pour la plupart des molécules analysées sont corrects (compris entre -1 et +1).

Laboratoire 6 :

Ce laboratoire a analysé l'ensemble des composés demandés ; seul le lindane n'a pas été quantifié. Les valeurs aberrantes sont seulement au nombre de quatre et une seule a été exclue sur l'ensemble des composés. Les écarts en pourcentages dépassent 60% pour les plus élevés et sont dans la majorité des cas voisins de 20%. Quant aux z-scores ils sont très corrects et homogènes, aucun ne dépassant l'intervalle ± 1 . Cependant, on note que la majorité des résultats sont minorés comme lors de l'essai précédent. Les dopages sur mousses contaminées ne semblent pas avoir été source de difficultés particulières. Par rapport à 2002 où ce laboratoire avait déjà présenté de bons résultats, on note une amélioration du savoir-faire.

Enfin, ce laboratoire a rendu ses résultats dans le délai demandé (1 mois).

Laboratoire 7 :

Ce participant a, cette année, quantifié peu de molécules recherchées. De plus, les résultats ont été donnés à 100 ng près, donc avec peu de précision. Le laboratoire a en fait rencontré un problème avec le choix du solvant d'extraction. La 1^{ère} extraction au dichlorométhane ne s'étant pas bien déroulée (les résultats étaient inférieurs aux limites de détection), une 2^{ème} extraction avec un mélange dichlorométhane/hexane a été relancée. Malgré tout, les pourcentages d'écart ne dépassent pas 70% et sont donc meilleurs qu'en 2002. De même tous les composés présentent des z-scores corrects ne dépassant ± 2 , ce qui n'était pas le cas en 2002.

Ainsi, malgré le problème d'extraction rencontré par ce laboratoire et sa réserve quant à l'exploitation possible des résultats, ce dernier présente de meilleurs résultats qu'en 2002.

Laboratoire 8 :

Seul le dichlorvos n'a pas été analysé par ce participant, faute d'étalon disponible à ce moment-là. Ce laboratoire ne présente aucune valeur aberrante ou isolée. Par contre, suite à un problème lors de l'extraction d'un échantillon C4, il n'a rendu qu'un seul résultat pour le dopage C4 (contre 4 demandés) qui n'a donc pas été intégré lors du traitement statistique. Ainsi, le nombre de non analysés (24) est à relativiser. Seuls l'endosulfan et le lindane présentent des écarts supérieurs à 100% pour le dopage C3. Les z-scores obtenus par composés sont corrects et peu d'entre eux dépassent ± 1 . La contamination des mousses ne semble pas avoir été un réel problème pour l'analyse.

Les résultats sont donc globalement corrects et restent cohérents par rapport à ceux de 2002 avec une légère amélioration.

Laboratoire 9 :

Contrairement à 2002, ce participant a, cette année, analysé toutes les substances. Cependant, les résultats sont globalement moins bons qu'en 2002. En effet, les écarts dépassent 100% pour plusieurs composés (carbaryl, fenoxaprop-p-éthyl, lindane et tau-fluvalinate), pour au moins trois dopages. Le graphe de z-scores confirme cela : les z-scores du fenoxaprop-p-éthyl et du tau-fluvalinate atteignent plus de 7 pour la concentration C2. Le dopage C2 présente les plus forts z-scores pour plusieurs composés (chlorpyrifos, diflufenicanil, malathion, deltaméthrine) alors qu'il s'agit de mousses propres. La plupart des z-scores restent compris dans l'intervalle ± 2 alors qu'en 2002, ils étaient tous compris dans l'intervalle ± 1 . A quelques exceptions, le dopage sur mousses contaminées n'a pas été un problème majeur pour ce participant.

Il faut noter que ce laboratoire fut l'un des premiers à nous renvoyer ses résultats. De plus, il a précisé que les résultats obtenus pour le lindane et l'endosulfan lui paraissait quelque peu incorrects, et que certaines hétérogénéités étaient apparues entre les deux échantillons issus d'une même série de dopage, en particulier pour le folpel et la deltaméthrine.

Laboratoire 10 :

Hormis le diazinon, le lindane, le malathion et la trifluraline pour lesquels on observe des écarts très différents selon les différents dopages, les écarts par rapport à la concentration théorique restent assez homogènes pour chacun des autres composés. Les z-scores viennent confirmer cela. La plupart sont compris dans l'intervalle ± 2 sauf pour le malathion, le diazinon et la trifluraline alors que ces derniers avaient été très bien quantifiés lors de l'essai précédent. Les valeurs aberrantes sont au nombre de 3 et les isolées au nombre de 4. De plus, les dopages sur mousses contaminées ont été mieux maîtrisés qu'en 2002, même si le nombre de molécules quantifiées est inférieur.

Le laboratoire a en fait préféré ne pas communiquer les résultats concernant les sept molécules n'apparaissant pas sur les graphes, suite à des résultats d'analyse non homogènes et jugés non exploitables.

Laboratoire 11 :

On note pour ce laboratoire une difficulté dans l'analyse du tébuconazole sur les mousses contaminées. De même, quelques difficultés ont été rencontrées pour l'alachlore, le fenpropimorphe, le métolachlore et l'oxadiazon, pour les dopages C1 et C3. Ceci est visible sur les graphes des z-scores et des écarts en % par rapport à la concentration théorique. Les résultats d'analyse sont assez hétérogènes selon les composés : certains sont très corrects alors que d'autres sont assez éloignés de la vraie valeur.

Cependant, ce laboratoire a déclaré n'avoir que peu de compétences actuellement dans l'analyse des pesticides dans l'air (étant plus spécialisé dans le domaine de l'eau). De plus, il a remarqué la présence d'une phase blanchâtre dans les extraits congelés avant analyse (cette phase n'existait pas juste après l'extraction). Il est le seul à avoir fait cette observation.

Laboratoire 12 :

Ce laboratoire présente la particularité d'avoir des résultats minorés pour tous les composés et quel que soit le niveau du dopage. Cinq molécules n'ont pas été analysées faute d'étalons. Malgré des résultats minorés, ces derniers ne dépassent pas 100% d'écart. De même, les z-scores sont relativement corrects et aucun ne dépasse -2 . De plus, il faut noter une très bonne homogénéité des résultats par composé. Ainsi la contamination des mousses n'a pas perturbé l'analyse. Ce participant semble donc présenter de meilleurs résultats qu'en 2002. Cependant le fait que ceux-ci soient tous minorés, peut supposer un problème d'étalons ou de méthode d'extraction.

Laboratoire 13 :

Ce laboratoire, comme le précédent, présente une majorité de résultats minorés. Les z-scores restent relativement homogènes par composé et ne dépassent pas ± 2 , la plupart étant d'ailleurs proches de ± 1 . Aucune valeur aberrante n'a été constatée et deux valeurs ont été isolées pour C1 et C2. Ce laboratoire est le seul à avoir analysé et quantifié tous les composés demandés. Les résultats sont de qualité, tout comme en 2002, même si les écarts sont pour certains composés légèrement plus élevés cette année.

8. CONCLUSION

Cet essai d'intercomparaison analytique a fait l'objet d'une démarche volontaire des 12 laboratoires participants. Il avait 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.

Cet essai a porté sur quatre dopages différents : mousse propre/basse concentration (C1), mousse propre/haute concentration (C2), mousse contaminée/basse concentration (C3) et mousse contaminée/haute concentration (C4). Les quantités dopées C1 et C3 étaient en moyenne inférieures au µg par substance et par échantillon, alors que les dopages C2 et C4 étaient eux supérieurs au µg par substance et par échantillon. Les deux premiers dopages (C1 et C2) permettent de juger de la compétence analytique des laboratoires (méthodes d'analyse, type d'extraction, appareils), alors que les deux autres (C3 et C4) révèlent plus la capacité du laboratoire à traiter un échantillon réel contenant d'autres polluants atmosphériques (HAP par ex.). Les résultats obtenus pour ces derniers dopages intéressent particulièrement les AASQAs dans le cadre d'éventuels besoins de sous-traitance analytique.

Concernant les techniques d'extraction et d'analyse, les laboratoires ont procédé selon leur savoir-faire. L'ASE et le SOXHLET ont été majoritairement utilisés pour extraire les composés. L'équivalence de ces méthodes avait été démontrée lors d'essais réalisés par le LCSQA/INERIS. Au niveau de l'analyse, la GC et l'HPLC sont privilégiées et associées à différents détecteurs.

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 ».

Il en ressort que **les valeurs théoriques injectées sont rarement retrouvées par les laboratoires**, ce qui s'explique par la volatilité de certaines molécules, des dopages « manuels », et surtout par des rendements d'extraction inégaux selon le solvant d'extraction mis en œuvre par chaque laboratoire, et des méthodes d'analyse également différentes.

La reproductibilité analytique est de l'ordre de 40 à 50% en moyenne avec des pointes dépassant parfois les 80 %. Parallèlement, **les incertitudes élargies calculées sur la moyenne de la totalité des résultats et pour l'ensemble des substances et dopages sont de l'ordre de 20-30 %** (à quelques rares exceptions près) ce qui est cohérent avec les résultats de l'exercice 2002.

Certains composés semblent être bien maîtrisés (trifluraline par ex.), d'autres n'ont été que peu analysés (par ex. tau-fluvalinate analysé par la moitié des participants).

Les histogrammes des z-scores construits pour chaque substance font ressortir que **dans une majorité des cas les z-scores sont compris dans l'intervalle ± 2** . Cependant, il n'est pas rare que pour un composé, un laboratoire sorte du lot

avec un z-score bien plus élevé par rapport aux autres laboratoires, pouvant atteindre par exemple jusqu'à 19 pour le cas du tébuconazole. Globalement, cela démontre pour ces composés une compétence analytique homogène sur l'ensemble des laboratoires participants. 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.**

La comparaison laboratoire par laboratoire fait ressortir le niveau de compétences analytiques élevé de plusieurs laboratoires étant donné les résultats obtenus quel que soit le niveau de dopage et la substance considérée. **D'autres laboratoires semblent par contre avoir été gênés par les impuretés présentes dans les mousses contaminées.** Quelques participants devront également s'efforcer d'analyser plus de composés à l'avenir. De plus, le respect du délai de réponse largement dépassé par certains peut être à prendre en compte.

On notera que **les conditions de l'exercice 2005 ont été « durcies » par rapport à l'exercice 2002.** En effet, deux dopages sur quatre ont été effectués sur des mousses contaminées contre une sur quatre. Il a également été demandé deux résultats d'analyse par échantillon afin de les intégrer dans le traitement statistique. Les laboratoires n'ayant pas fournis les éléments suffisants ont été pénalisés lors du traitement car dans certains cas leurs résultats n'ont pas été pris en compte, contrairement à 2002 où un seul résultat par échantillon avait été demandé et avait été dupliqué pour effectuer le traitement statistique.

Malgré cela, **on constate une amélioration globale de la qualité des résultats pour les laboratoires ayant déjà participé à l'essai d'intercomparaison analytique précédent,** effectué en 2002, ce qui en soit suffit à montrer le bien fondé de la répétition régulière de ces exercices d'intercomparaison.

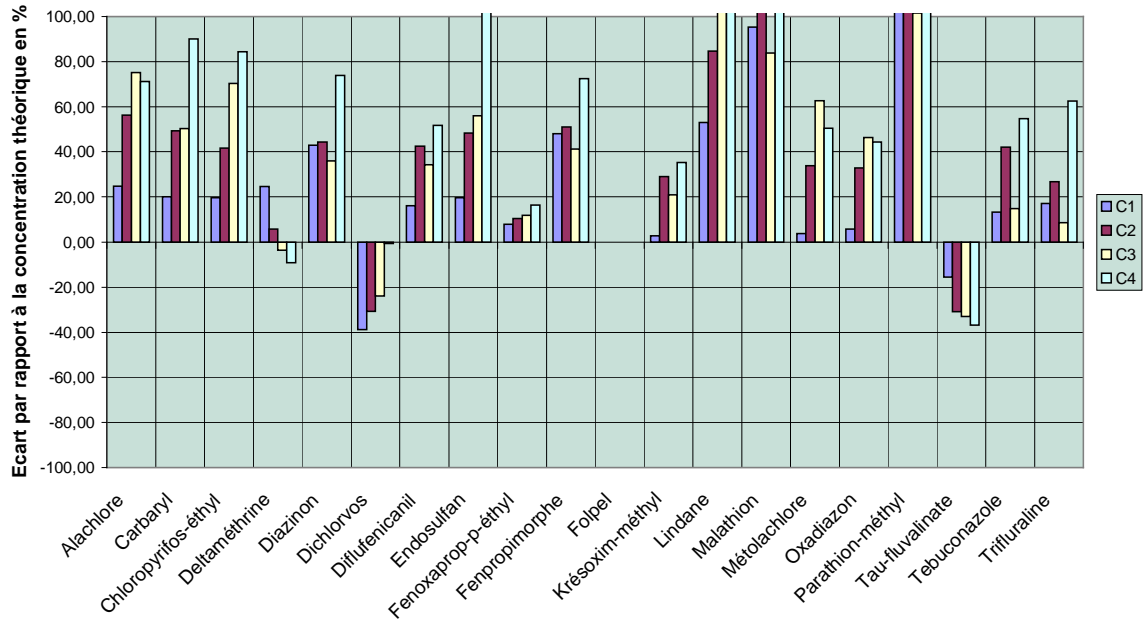
9. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe A	Résultats bruts : Pourcentage d'écart par rapport à la valeur théorique	7
Annexe B	Données du traitement statistique	4
Annexe C	Histogrammes des z-scores par substance	10
Annexe D	Histogrammes des z-scores par laboratoire	7
Annexe E	Tableaux synthétiques des z-scores	4

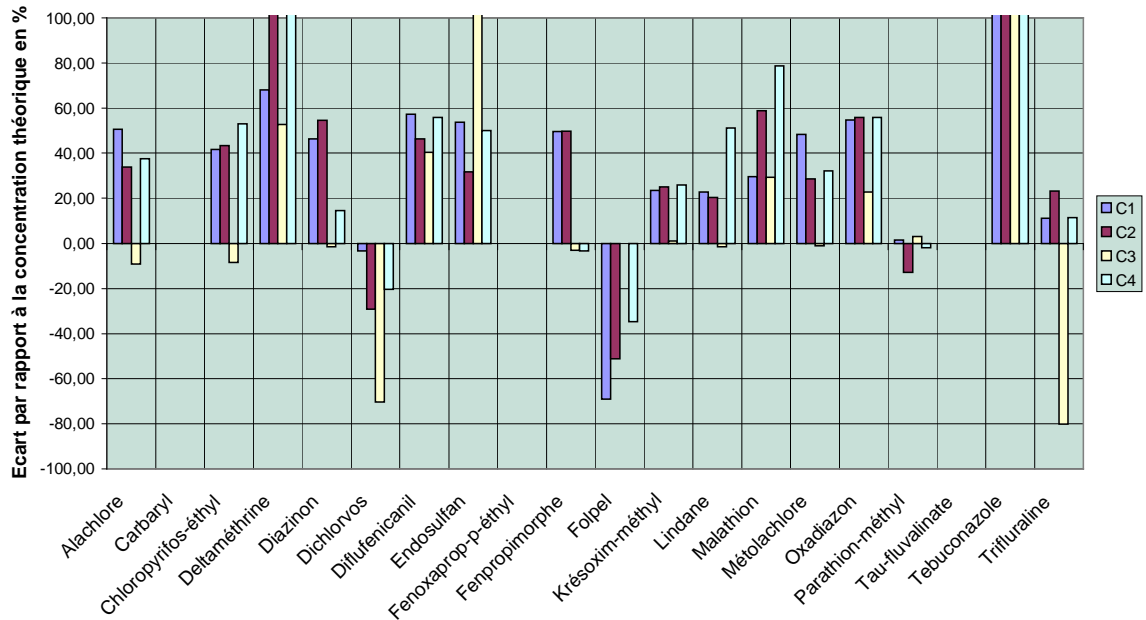
ANNEXE A

RESULTATS BRUTS : POURCENTAGE D'ECART PAR RAPPORT A LA VALEUR THEORIQUE

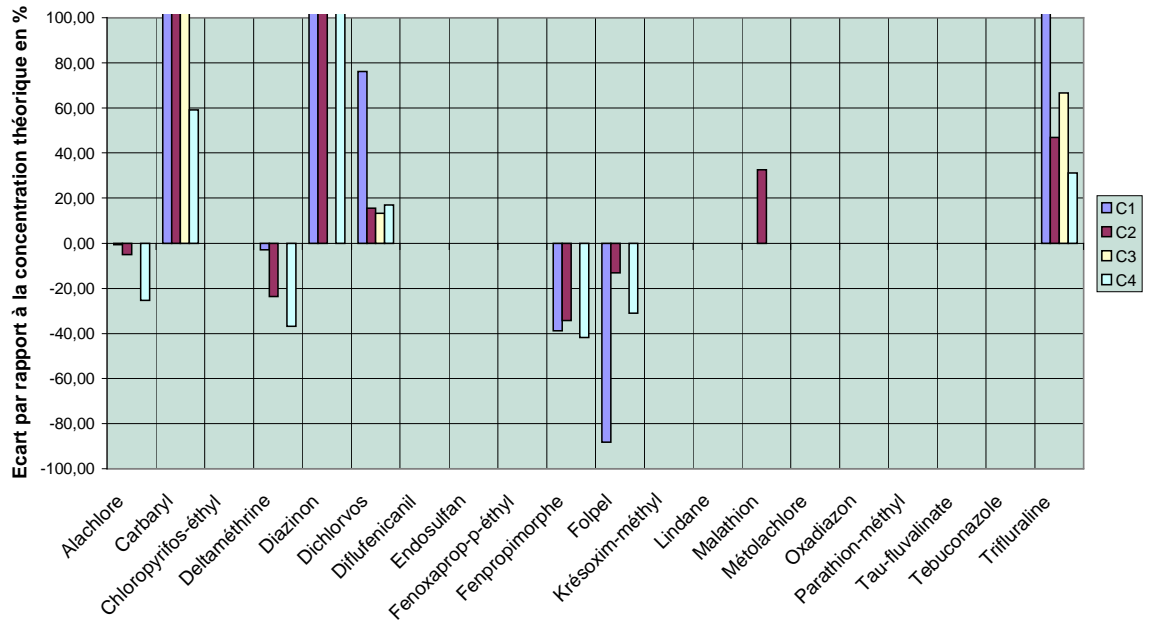
Laboratoire 1



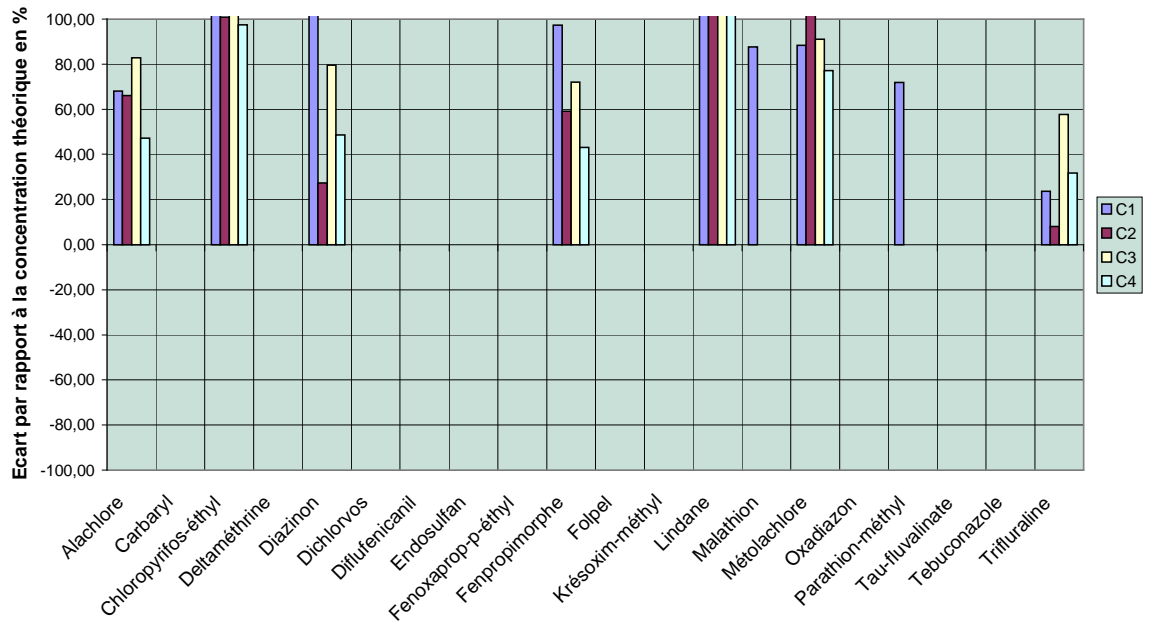
Laboratoire 2

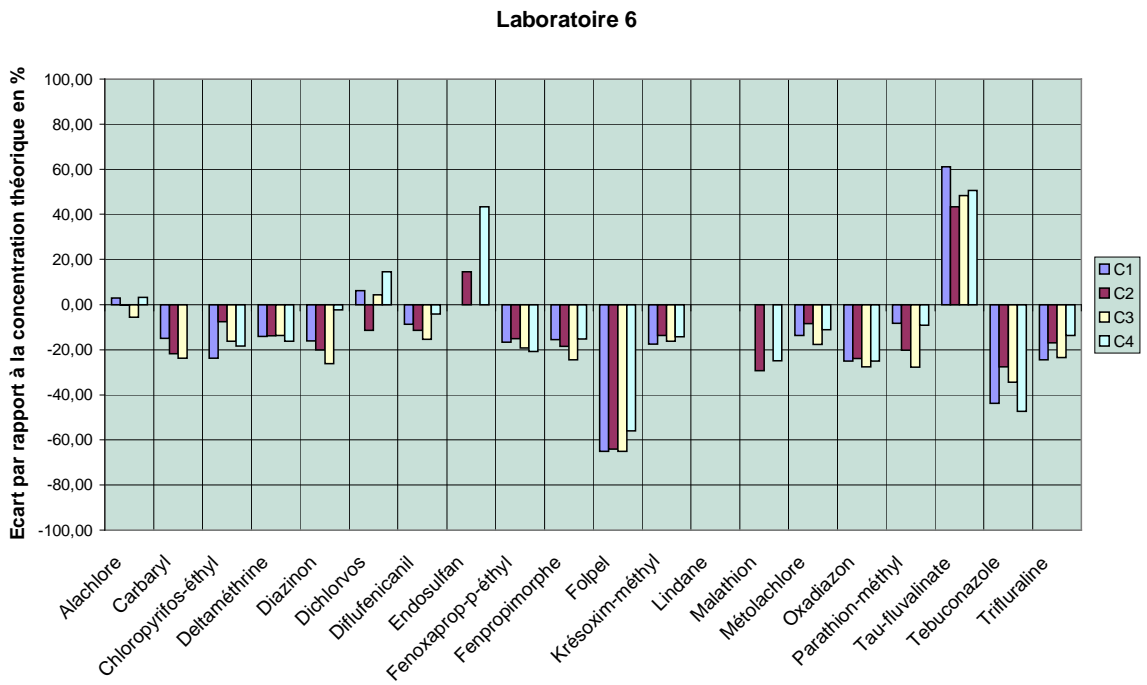
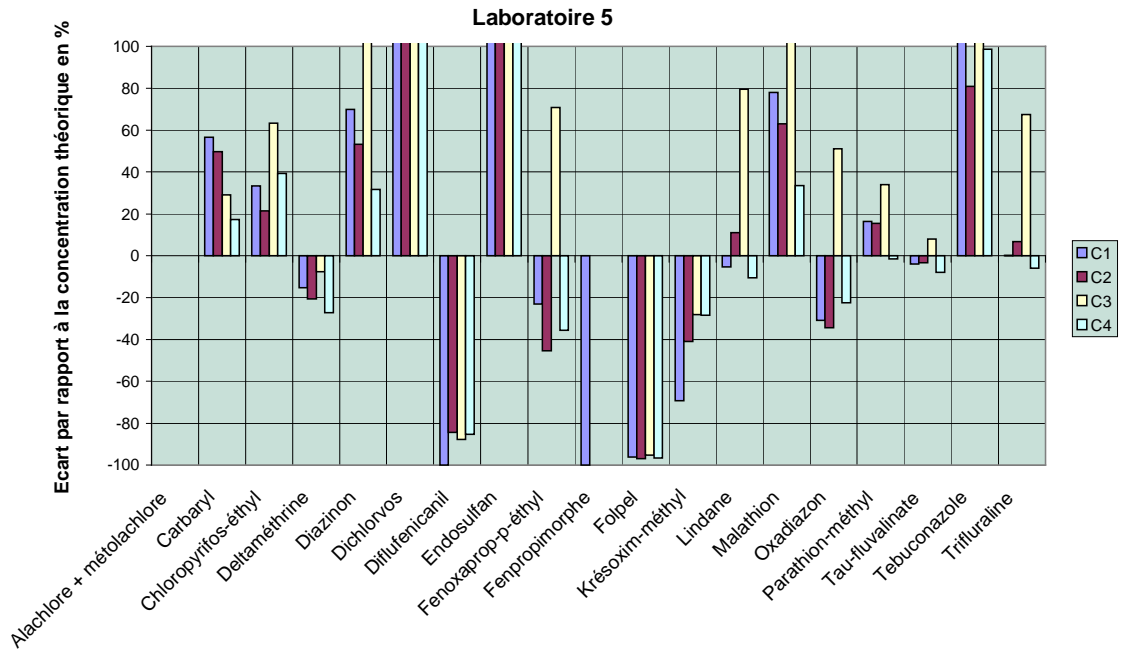


Laboratoire 3

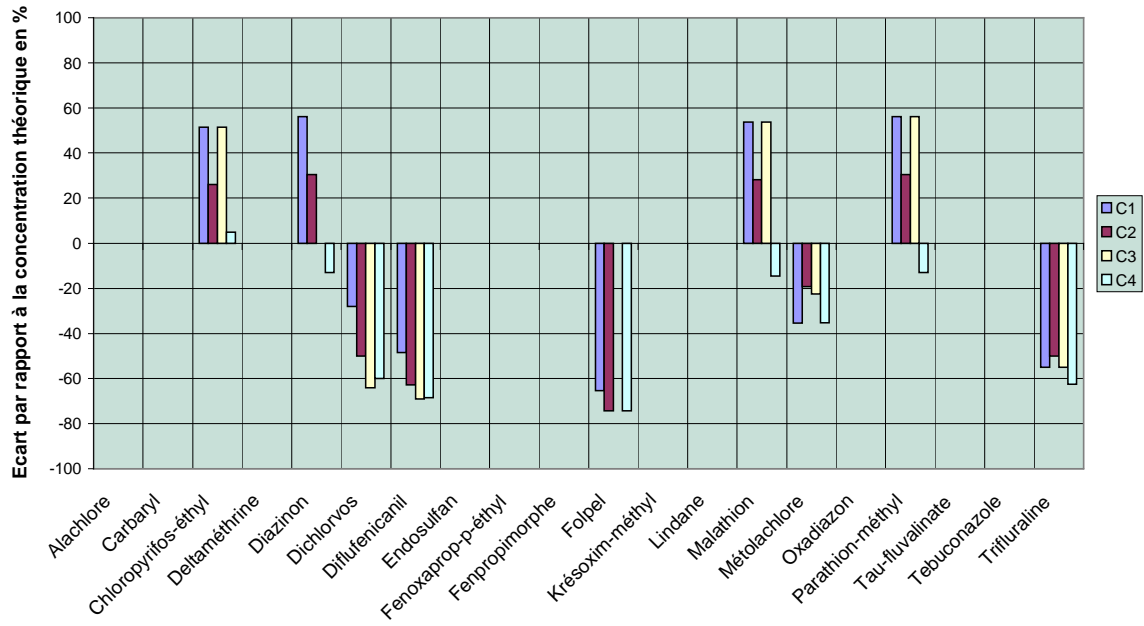


Laboratoire 4

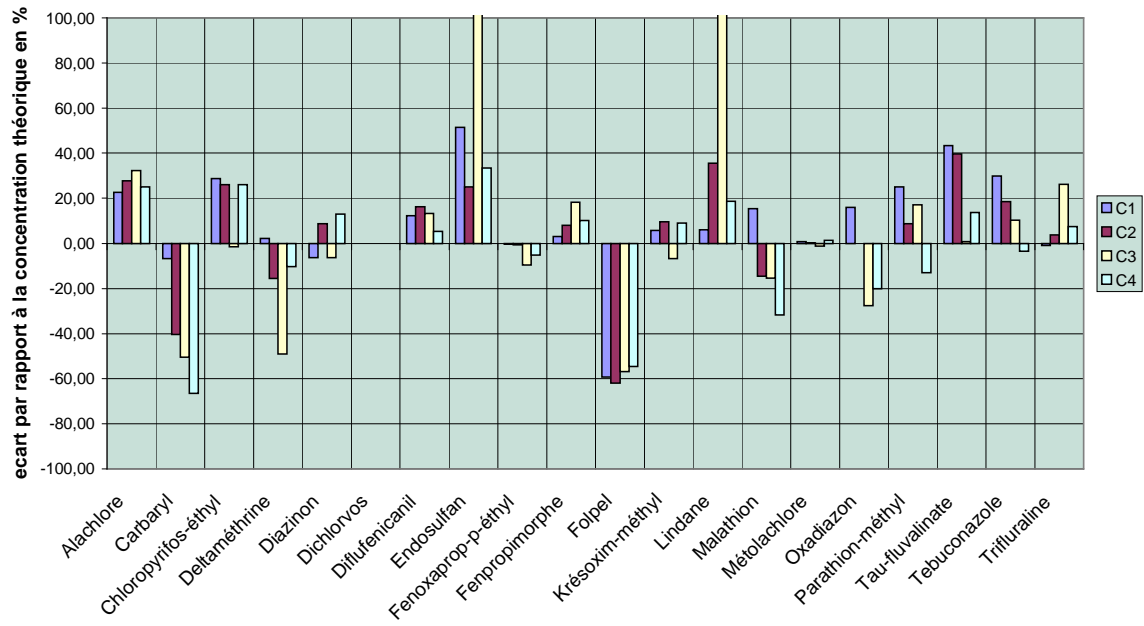




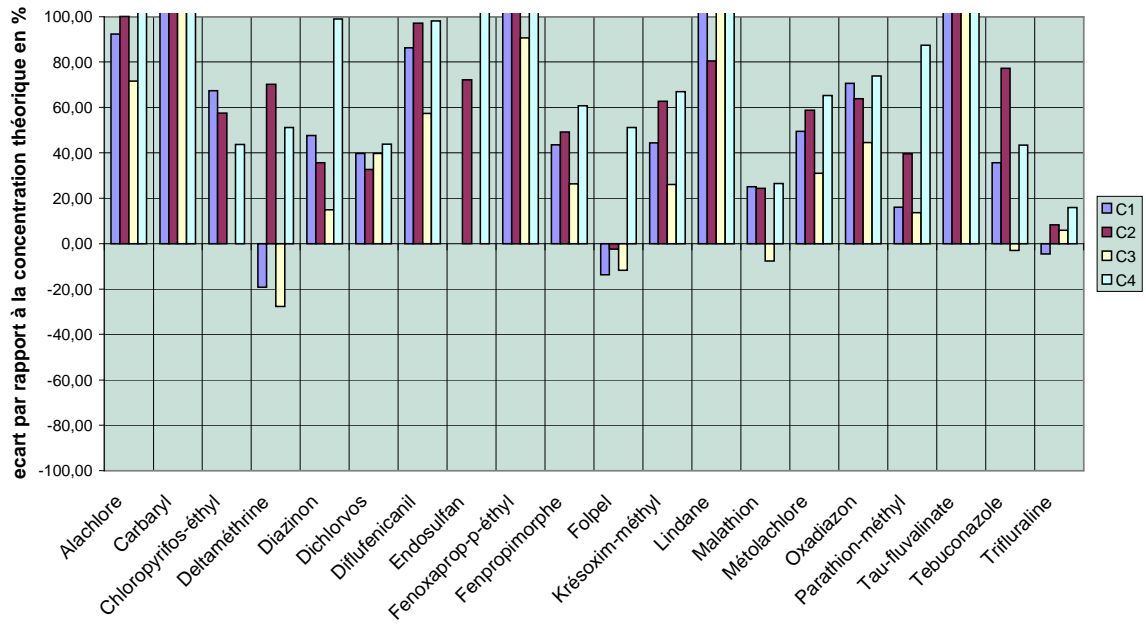
Laboratoire 7



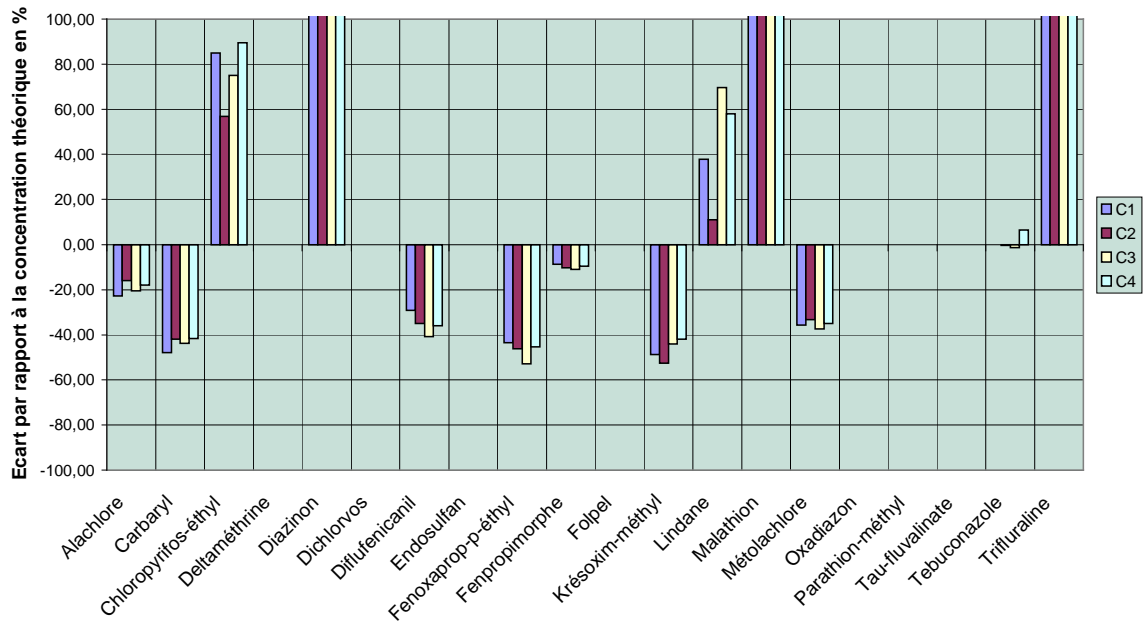
Laboratoire 8



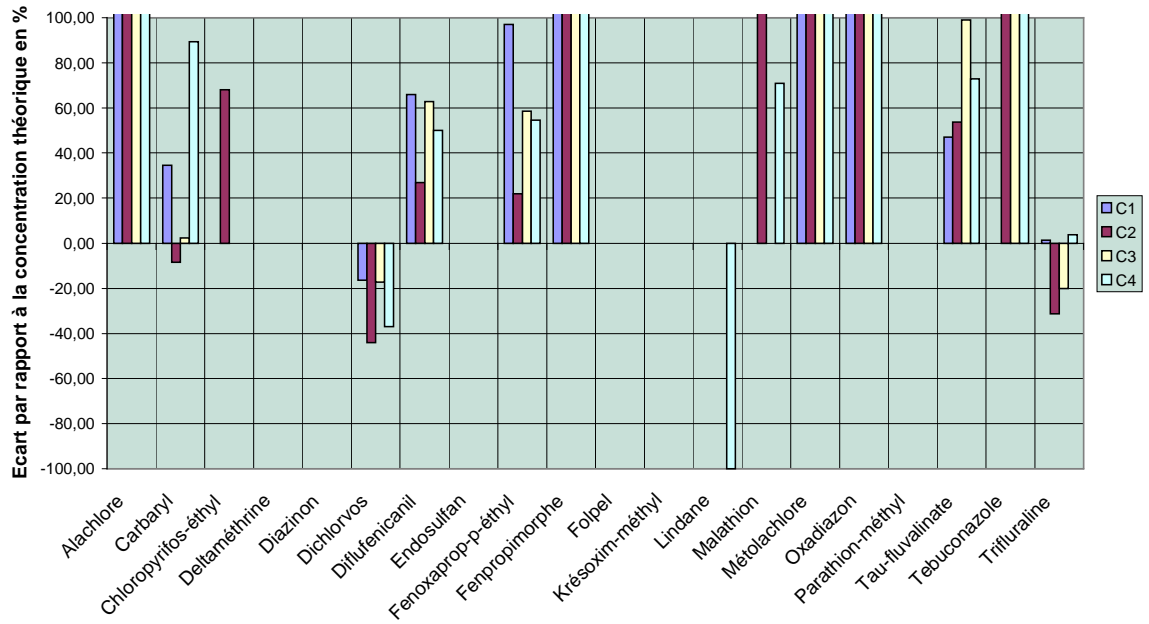
Laboratoire 9



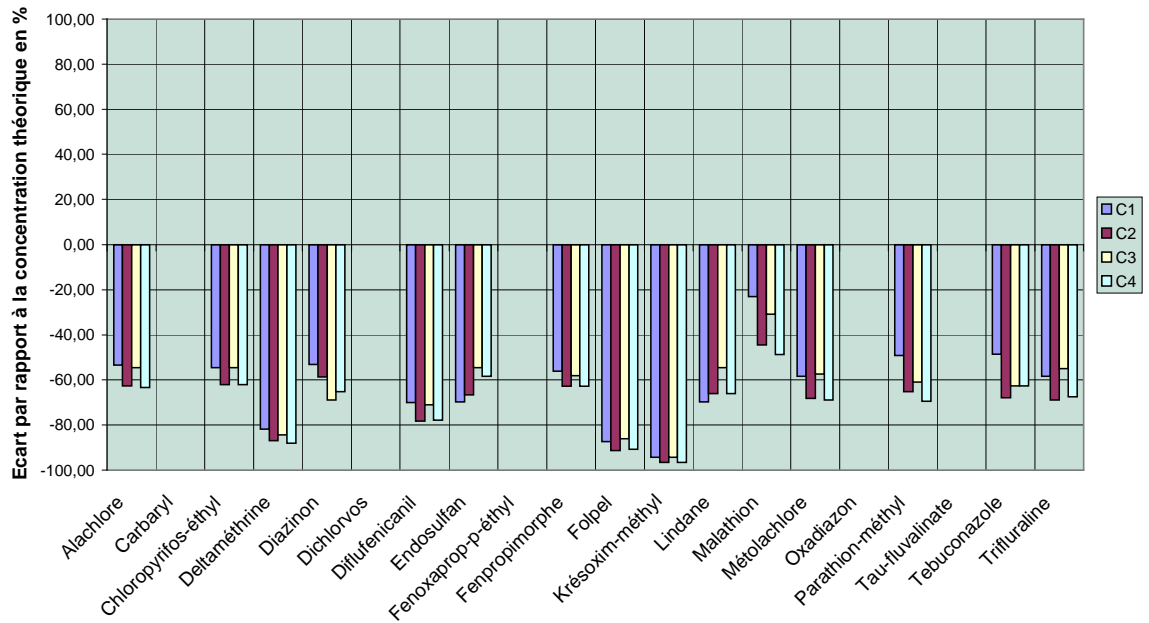
Laboratoire 10



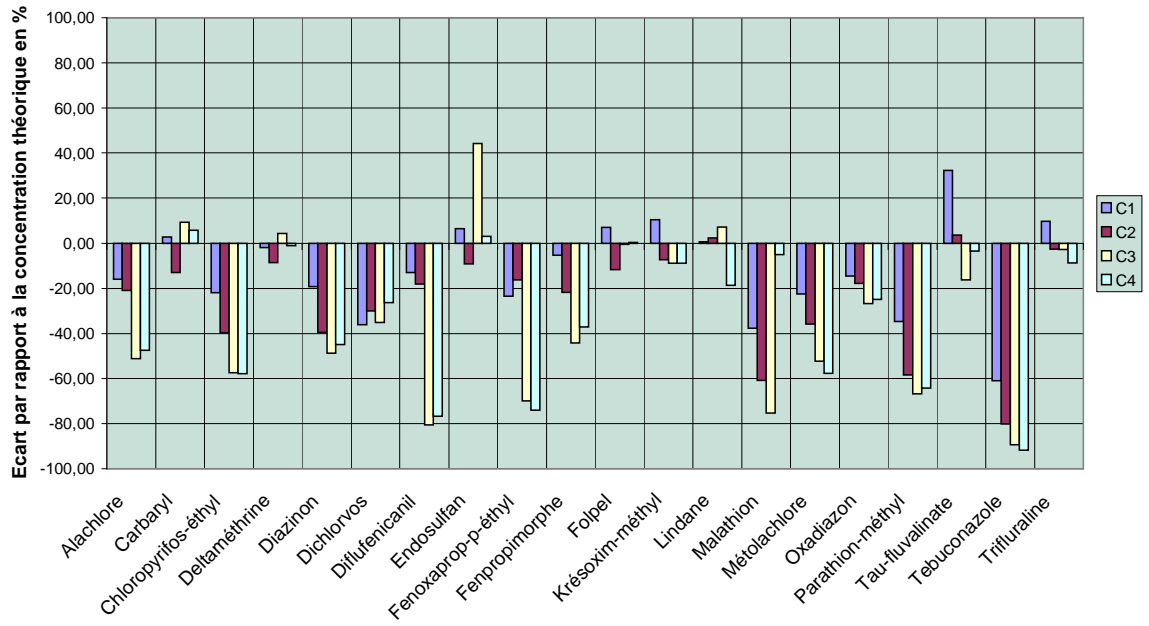
Laboratoire 11



Laboratoire 12



Laboratoire 13



ANNEXE B

DONNEES DU TRAITEMENT STATISTIQUE

Dopage C1

<i>Substances ou Paramètres</i>	<i>Moyenne Population</i>	<i>Ecart-type Population</i>	<i>CV_R en %</i>	<i>CV_{rép} en %</i>	<i>Nombre de labos avec mesures</i>
Alachlore	278	157	56%	8%	11
Carbaryl	564	369	65%	12%	9
Chlorpyrifos_éthyl	89	39	44%	8%	11
Deltaméthrine	645	268	42%	15%	9
Diazinon	111	94	85%	6%	11
Dichlorvos	353	250	71%	10%	9
Diflufenicanil	513	254	49%	11%	10
Endosulfan	76	96	127%	6%	6
Fenoxaprop_p_éthyl	580	330	57%	11%	8
Fenpropimorphe	176	114	65%	9%	11
Folpel	338	267	79%	13%	9
Krésoxim_méthyl	600	327	54%	11%	9
Lindane	55	49	90%	12%	9
Malathion	111	85	77%	5%	9
Métolachlore	332	252	76%	10%	11
Oxadiazon	117	112	96%	10%	7
Parathion_méthyl	73	30	41%	13%	9
Tau_fluvalinate	1572	768	49%	22%	7
Tebuconazole	173	126	73%	8%	9
Trifluraline	272	141	52%	13%	12

<i>Substances ou Paramètres</i>	<i>X de référence</i>	<i>S de référence</i>	<i>CV_R en %</i>	<i>CV_{rép} en %</i>	<i>Nombre de labos exclus</i>	<i>Nombre de labos hors aberrants</i>
Alachlore	238	90	38%	8%	1	10
Carbaryl	482	298	62%	7%	2	7
Chlorpyrifos_éthyl	89	39	44%	8%	0	11
Deltaméthrine	631	295	47%	7%	2	7
Diazinon	85	37	44%	7%	1	10
Dichlorvos	275	120	44%	6%	2	7
Diflufenicanil	513	254	49%	11%	0	10
Endosulfan	37	19	52%	2%	2	4
Fenoxaprop_p_éthyl	580	330	57%	11%	0	8
Fenpropimorphe	134	50	37%	8%	2	9
Folpel	338	267	79%	13%	0	9
Krésoxim_méthyl	601	349	58%	8%	1	8
Lindane	39	17	42%	10%	1	8
Malathion	84	30	35%	5%	1	8
Métolachlore	264	119	45%	10%	1	10
Oxadiazon	76	30	39%	11%	1	6
Parathion_méthyl	73	30	41%	13%	0	9
Tau_fluvalinate	1583	841	53%	13%	1	6
Tebuconazole	173	126	73%	8%	0	9
Trifluraline	272	141	52%	13%	0	12

Dopage C2

<i>Substances ou Paramètres</i>	<i>Moyenne Population</i>	<i>Ecart-type Population</i>	<i>CV_R en %</i>	<i>CV_{rép} en %</i>	<i>Nombre de labos avec mesures</i>
Alachlore	466	199	43%	6%	11
Carbaryl	872	552	63%	8%	9
Chlorpyrifos_éthyl	152	54	36%	9%	12
Deltaméthrine	1250	720	58%	13%	9
Diazinon	174	124	72%	11%	12
Dichlorvos	519	360	69%	16%	9
Diflufenicanil	825	501	61%	16%	11
Endosulfan	133	180	135%	6%	8
Fenoxaprop_p_éthyl	977	623	64%	11%	8
Fenpropimorphe	282	136	48%	7%	11
Folpel	563	411	73%	22%	9
Krésoxim_méthyl	1162	620	53%	13%	9
Lindane	106	104	98%	7%	9
Malathion	196	148	76%	10%	12
Métolachlore	548	292	53%	10%	11
Oxadiazon	173	108	62%	7%	8
Parathion_méthyl	131	85	65%	17%	9
Tau_fluvalinate	2825	1832	65%	9%	7
Tebuconazole	344	246	72%	16%	10
Trifluraline	422	181	43%	12%	13

<i>Substances ou Paramètres</i>	<i>X de référence</i>	<i>S de référence</i>	<i>CV_R en %</i>	<i>CV_{rép} en %</i>	<i>Nombre de labos exclus</i>	<i>Nombre de labos hors aberrants</i>
Alachlore	466	199	43%	6%	0	11
Carbaryl	726	358	49%	8%	1	8
Chlorpyrifos_éthyl	143	52	36%	5%	2	10
Deltaméthrine	1250	720	58%	13%	0	9
Diazinon	141	60	42%	9%	2	10
Dichlorvos	431	140	33%	8%	2	7
Diflufenicanil	825	501	61%	16%	0	11
Endosulfan	70	27	38%	6%	1	7
Fenoxaprop_p_éthyl	719	205	28%	9%	2	6
Fenpropimorphe	282	136	48%	7%	0	11
Folpel	518	395	76%	14%	2	7
Krésoxim_méthyl	1213	643	53%	8%	1	8
Lindane	72	28	39%	7%	1	8
Malathion	200	155	77%	8%	1	11
Métolachlore	566	302	53%	6%	1	10
Oxadiazon	139	50	36%	7%	1	7
Parathion_méthyl	100	44	44%	14%	2	7
Tau_fluvalinate	2165	606	28%	9%	1	6
Tebuconazole	322	274	85%	13%	2	8
Trifluraline	422	181	43%	12%	0	13

Dopage C3

<i>Substances ou Paramètres</i>	<i>Moyenne Population</i>	<i>Ecart-type Population</i>	<i>CV_R en %</i>	<i>CV_{rép} en %</i>	<i>Nombre de labos avec mesures</i>
Alachlore	269	158	59%	13%	10
Carbaryl	478	280	59%	17%	9
Chlorpyrifos_éthyl	83	41	50%	12%	10
Deltaméthrine	566	271	48%	16%	8
Diazinon	79	44	56%	18%	10
Dichlorvos	345	375	109%	15%	9
Diflufenicanil	416	283	68%	14%	11
Endosulfan	112	136	122%	22%	6
Fenoxaprop_p_éthyl	541	289	53%	15%	8
Fenpropimorphe	167	119	71%	13%	10
Folpel	308	252	82%	10%	6
Krésoxim_méthyl	584	256	44%	12%	9
Lindane	74	70	95%	17%	9
Malathion	105	94	90%	11%	9
Métolachlore	319	239	75%	14%	11
Oxadiazon	103	77	75%	13%	8
Parathion_méthyl	69	35	50%	12%	9
Tau_fluvalinate	1376	641	47%	11%	7
Tebuconazole	292	356	122%	19%	10
Trifluraline	241	127	53%	13%	13

<i>Substances ou Paramètres</i>	<i>X de référence</i>	<i>S de référence</i>	<i>CV_R en %</i>	<i>CV_{rép} en %</i>	<i>Nombre de labos exclus</i>	<i>Nombre de labos hors aberrants</i>
Alachlore	237	116	49%	6%	2	8
Carbaryl	483	319	66%	6%	2	7
Chlorpyrifos_éthyl	85	43	50%	8%	1	9
Deltaméthrine	529	310	59%	10%	2	6
Diazinon	79	44	56%	18%	0	10
Dichlorvos	225	105	47%	15%	1	8
Diflufenicanil	360	284	79%	12%	2	9
Endosulfan	57	33	57%	24%	1	5
Fenoxaprop_p_éthyl	541	289	53%	15%	0	8
Fenpropimorphe	111	44	40%	4%	4	6
Folpel	308	252	82%	10%	0	6
Krésoxim_méthyl	542	293	54%	4%	3	6
Lindane	52	22	42%	17%	1	8
Malathion	60	30	49%	7%	3	6
Métolachlore	340	262	77%	7%	2	9
Oxadiazon	76	28	37%	6%	2	6
Parathion_méthyl	62	28	46%	10%	1	8
Tau_fluvalinate	1376	641	47%	11%	0	7
Tebuconazole	89	50	56%	16%	4	6
Trifluraline	235	131	56%	10%	2	11

Dopage C4

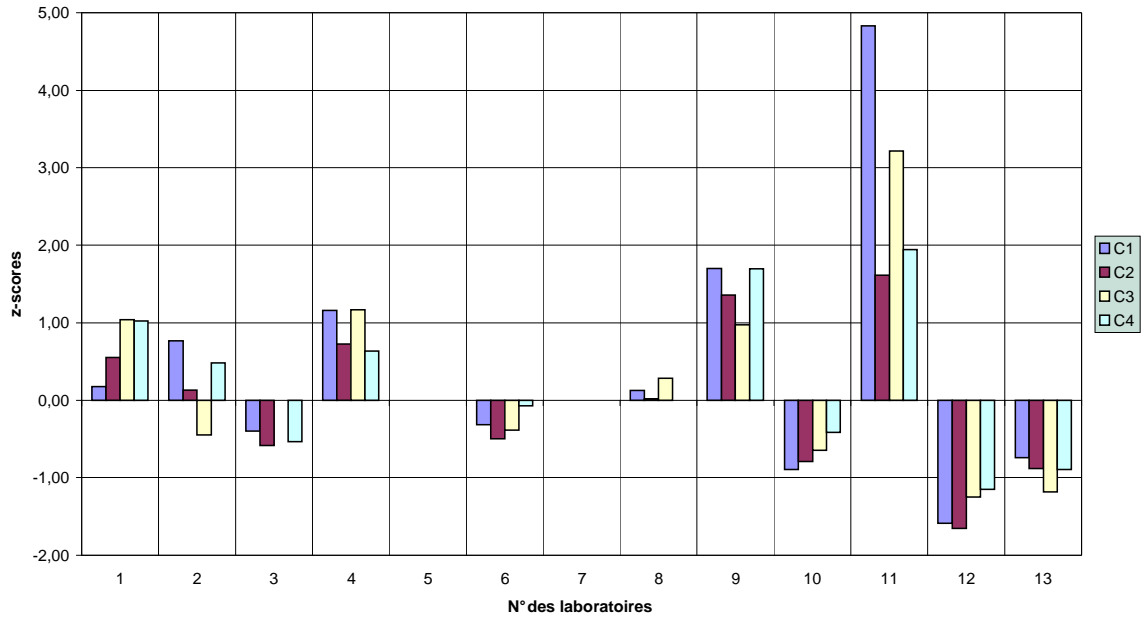
<i>Substances ou Paramètres</i>	<i>Moyenne Population</i>	<i>Ecart-type Population</i>	<i>CV_R en %</i>	<i>CV_{rép} en %</i>	<i>Nombre de labos avec mesures</i>
Alachlore	459	243	53%	6%	10
Carbaryl	1051	615	59%	9%	8
Chlorpyrifos_éthyl	152	70	46%	17%	10
Deltaméthrine	1309	1008	77%	9%	8
Diazinon	171	105	61%	15%	11
Dichlorvos	577	393	68%	8%	9
Diflufenicanil	792	598	76%	10%	10
Endosulfan	145	155	107%	22%	7
Fenoxaprop_p_éthyl	961	713	74%	18%	7
Fenpropimorphe	286	186	65%	11%	10
Folpel	693	583	84%	17%	8
Krésoxim_méthyl	1184	652	55%	9%	8
Lindane	108	80	74%	15%	8
Malathion	179	142	79%	9%	10
Métolachlore	540	322	60%	10%	10
Oxadiazon	190	126	67%	9%	7
Parathion_méthyl	129	91	71%	15%	8
Tau_fluvalinate	2783	1791	64%	9%	6
Tebuconazole	496	665	134%	14%	9
Trifluraline	459	255	56%	14%	12

<i>Substances ou Paramètres</i>	<i>X de référence</i>	<i>S de référence</i>	<i>CV_R en %</i>	<i>CV_{rép} en %</i>	<i>Nombre de labos exclus</i>	<i>Nombre de labos hors aberrants</i>
Alachlore	397	228	57%	4%	2	8
Carbaryl	1051	615	59%	9%	0	8
Chlorpyrifos_éthyl	152	70	46%	17%	0	10
Deltaméthrine	1309	1008	77%	9%	0	8
Diazinon	171	105	61%	15%	0	11
Dichlorvos	451	181	40%	4%	2	7
Diflufenicanil	608	506	83%	10%	2	8
Endosulfan	76	44	57%	12%	3	4
Fenoxaprop_p_éthyl	961	713	74%	18%	0	7
Fenpropimorphe	292	196	67%	6%	1	9
Folpel	693	583	84%	17%	0	8
Krésoxim_méthyl	1105	662	60%	8%	1	7
Lindane	75	44	59%	12%	2	6
Malathion	139	72	52%	1%	5	5
Métolachlore	519	364	70%	4%	3	7
Oxadiazon	191	138	72%	6%	1	6
Parathion_méthyl	84	36	43%	12%	2	6
Tau_fluvalinate	2783	1791	64%	9%	0	6
Tebuconazole	191	137	71%	11%	3	6
Trifluraline	399	155	39%	14%	1	11

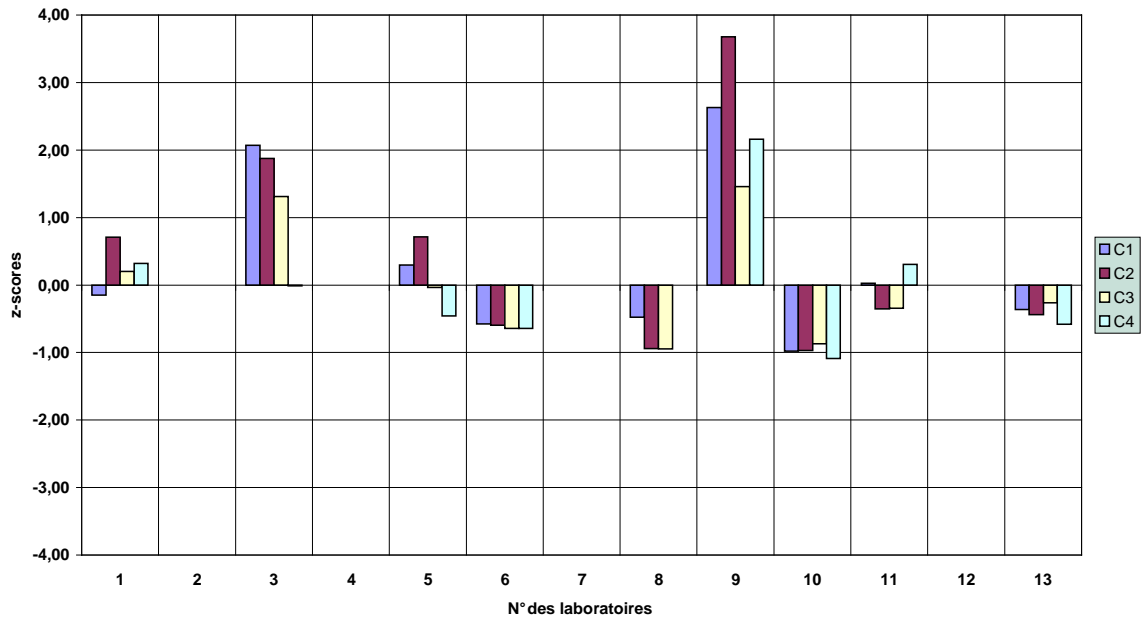
ANNEXE C

HISTOGRAMMES DES Z-SCORES PAR SUBSTANCE

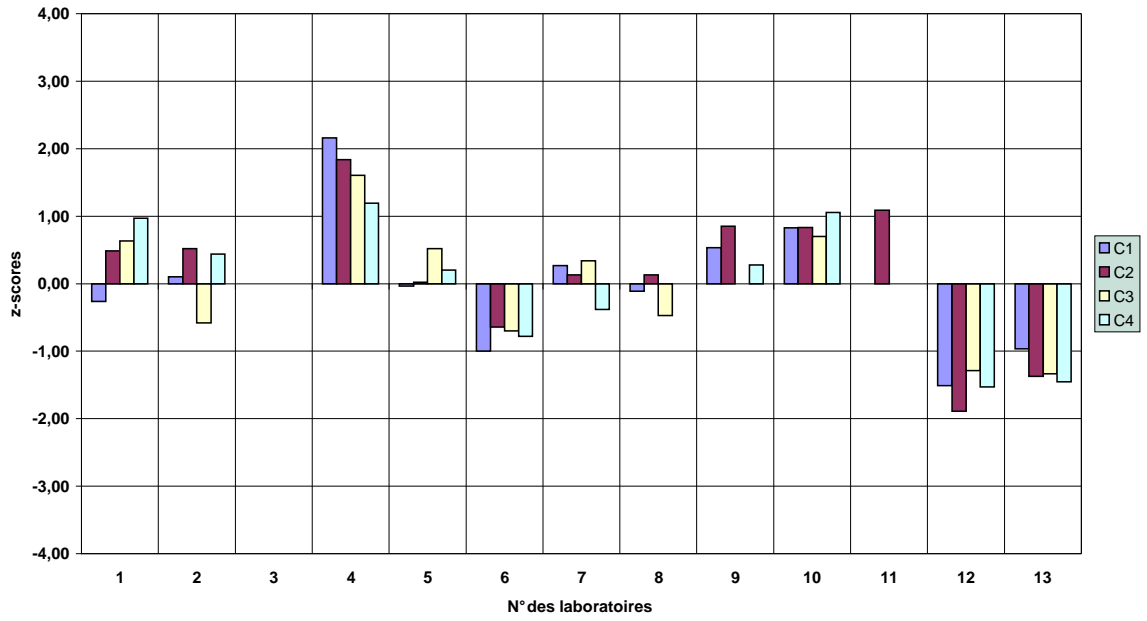
Z-scores de l'alachlore



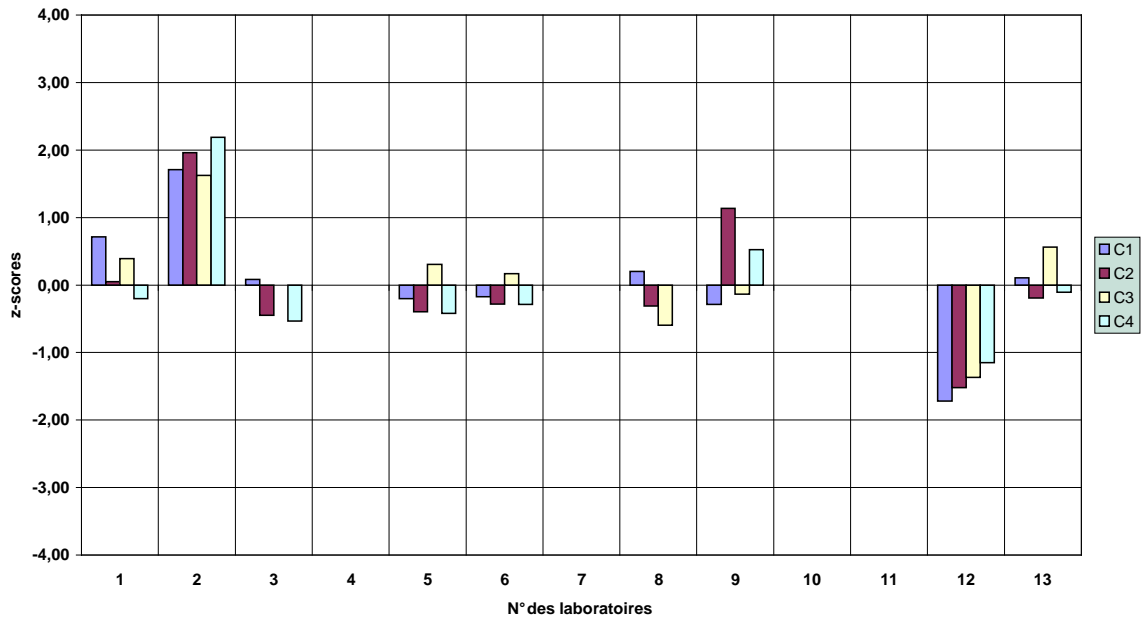
Z-scores du carbaryl



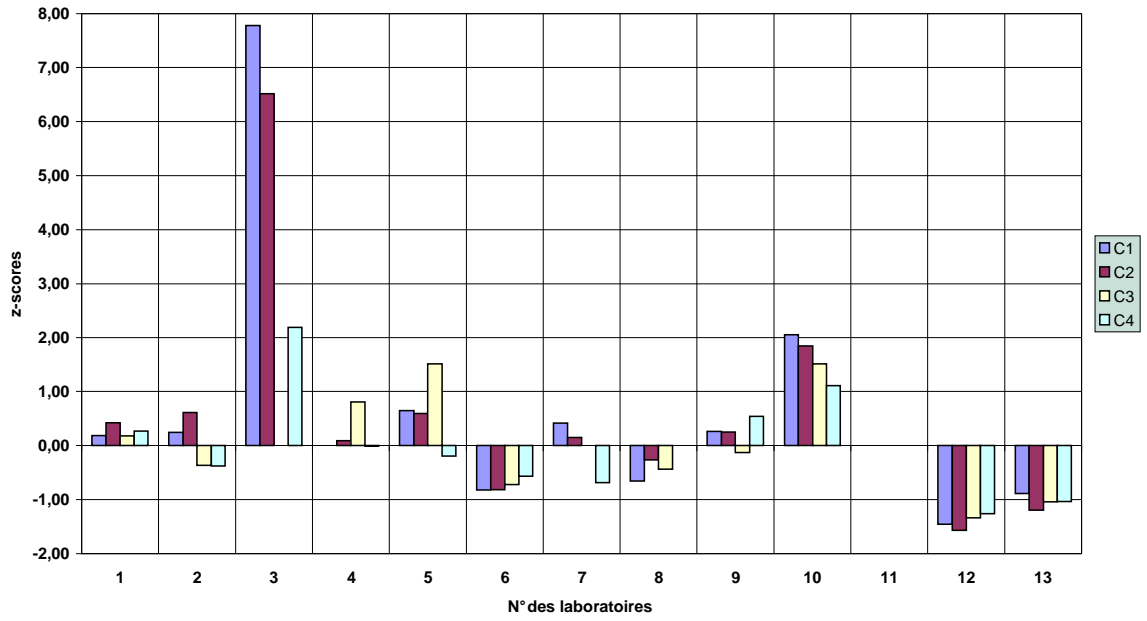
Z-scores du chlorpyrifos-éthyl



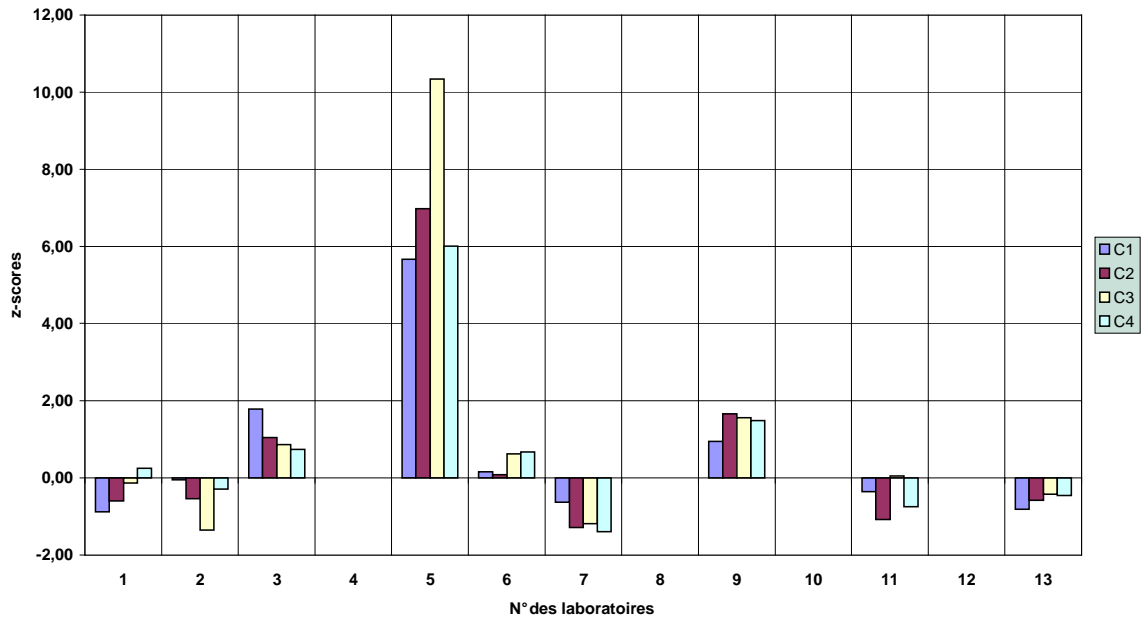
Z-scores la deltaméthrine



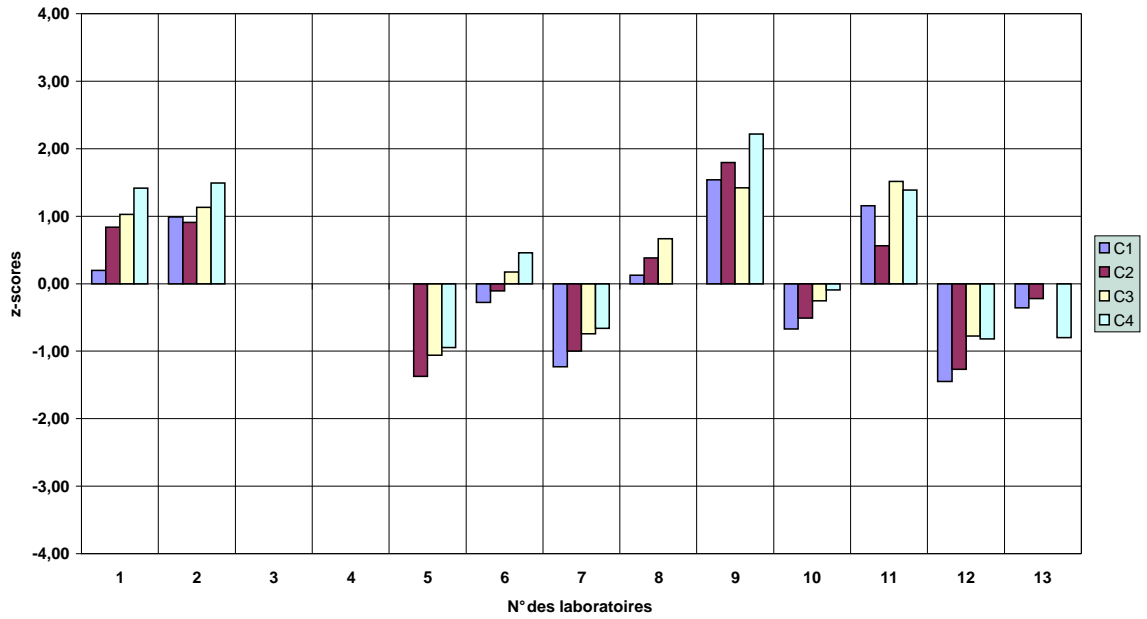
Z-scores du diazinon



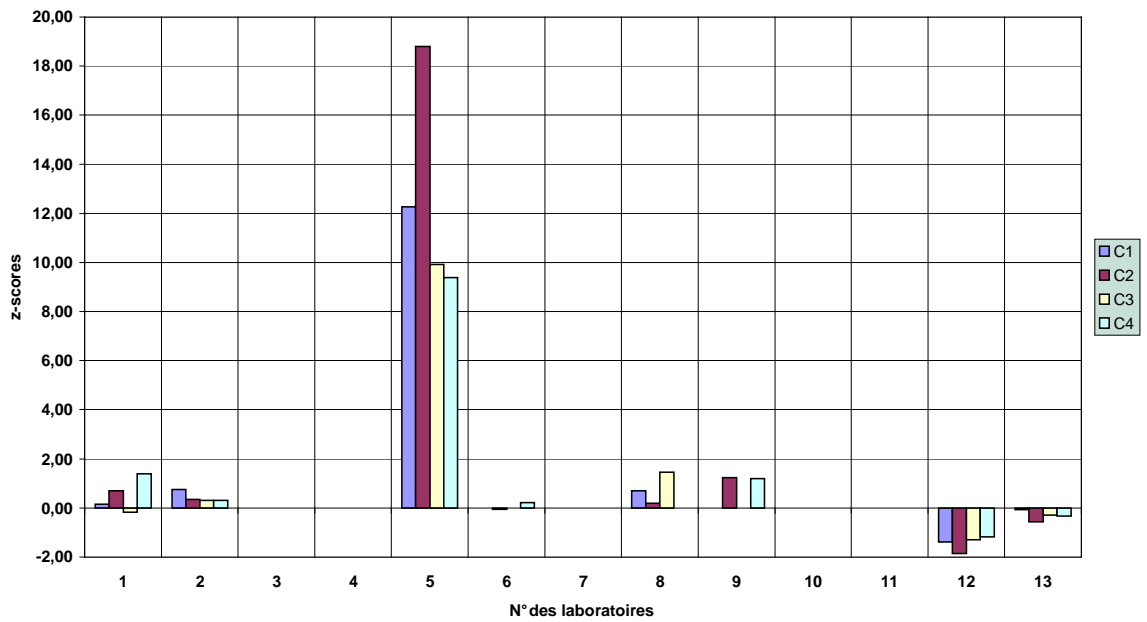
Z-scores du dichlorvos



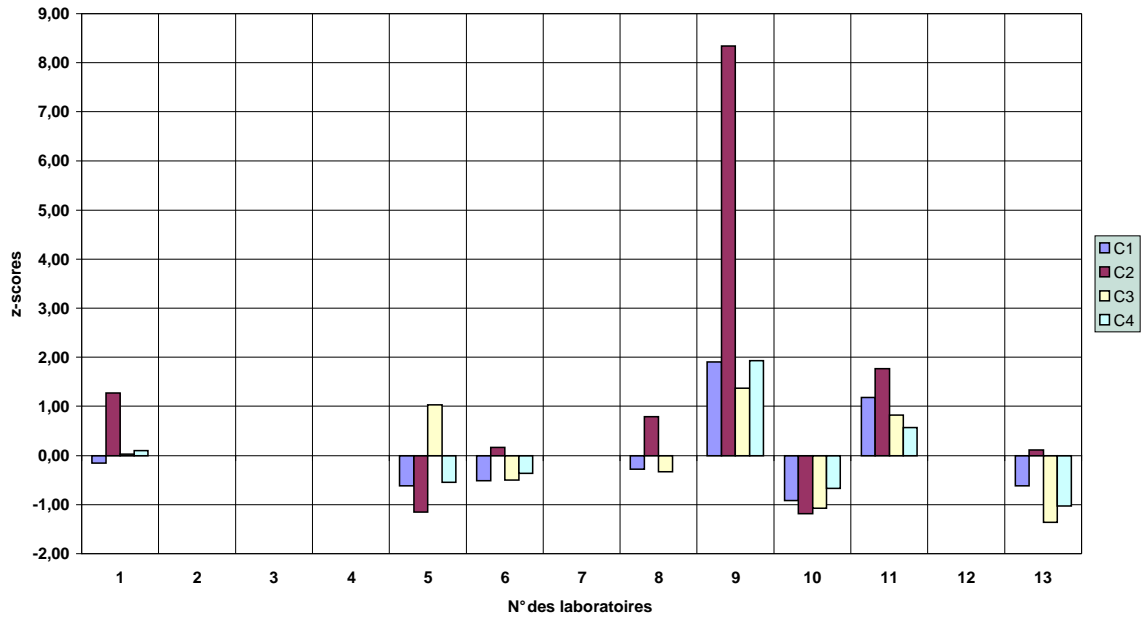
Z-scores du diflufenicanil



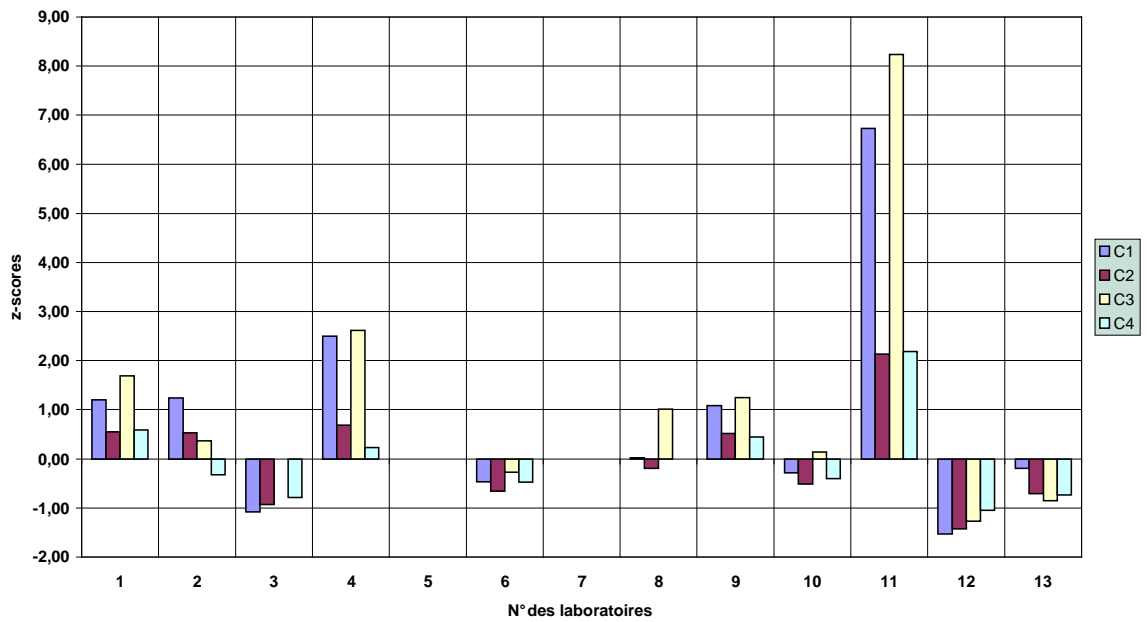
Z-scores de l'endosulfan



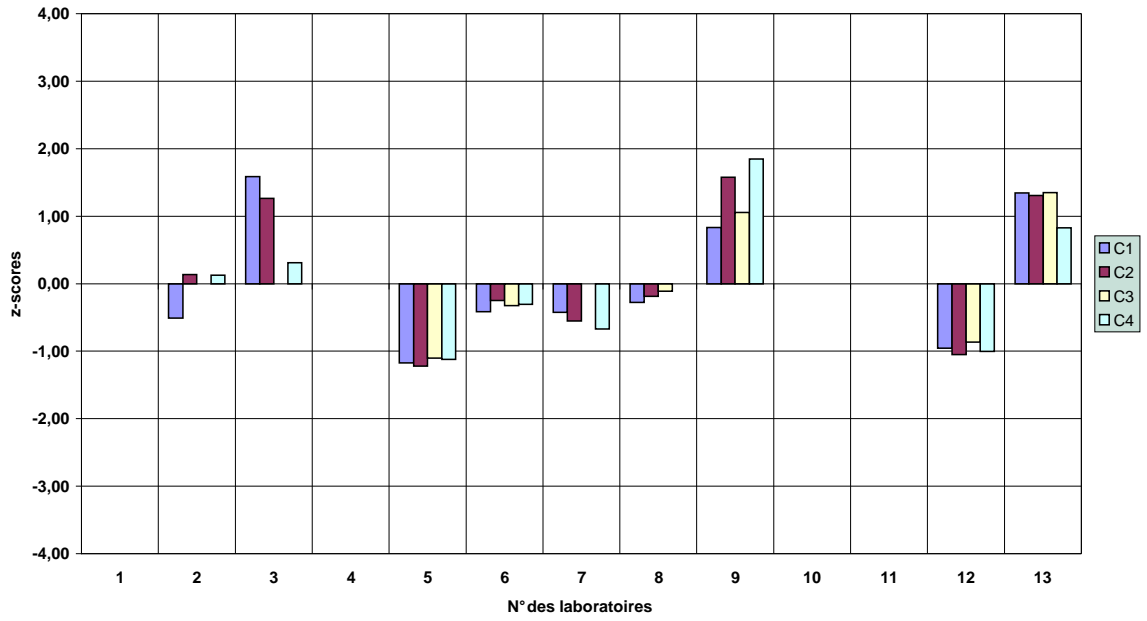
Z-scores du fenoxaprop-p-éthyl



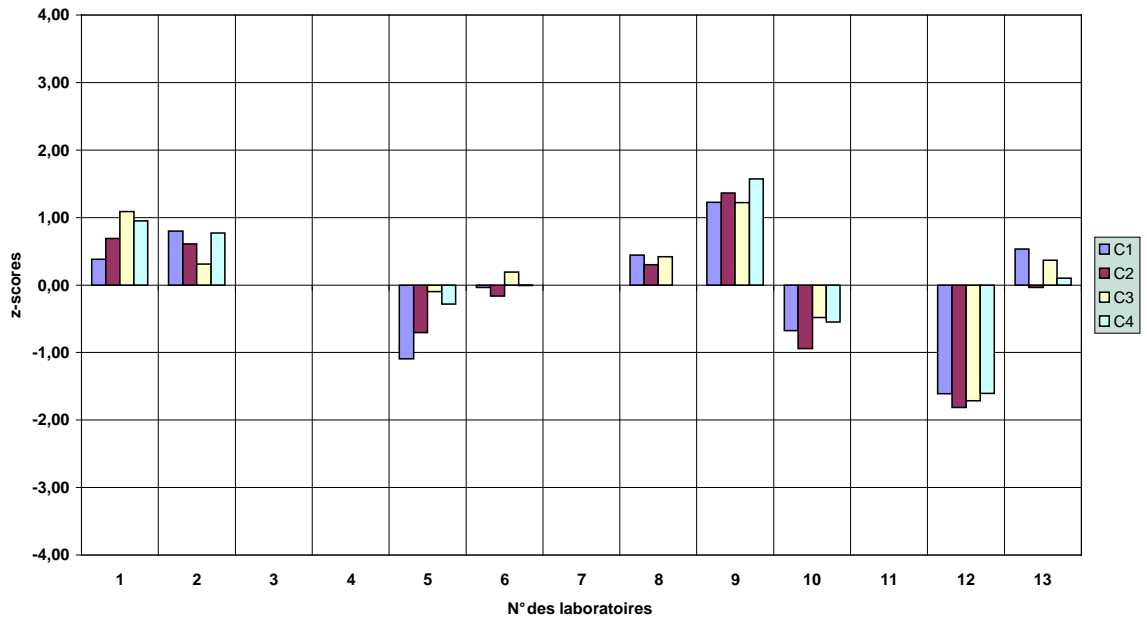
Z-scores du fenpropimorphe



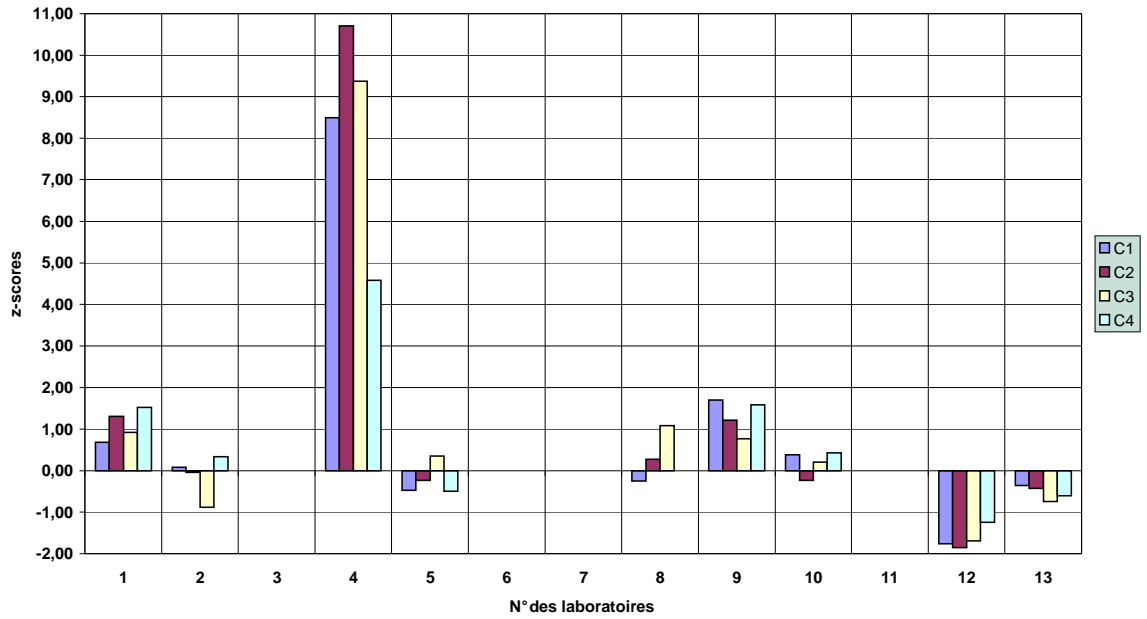
Z-scores du folpel



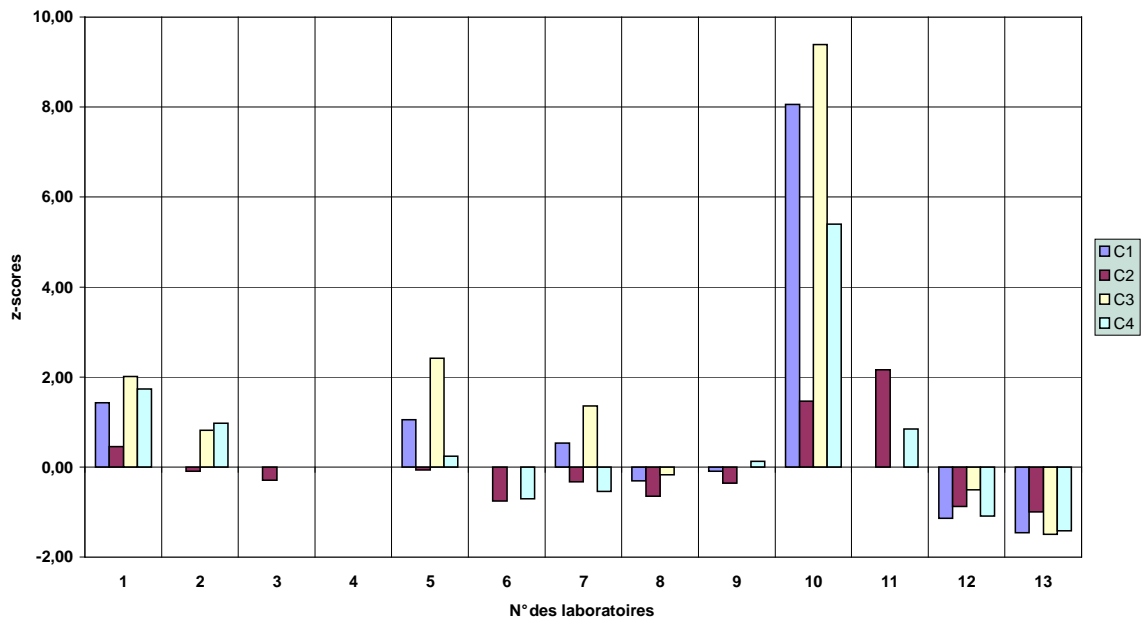
Z-scores du kresoxim-méthyl



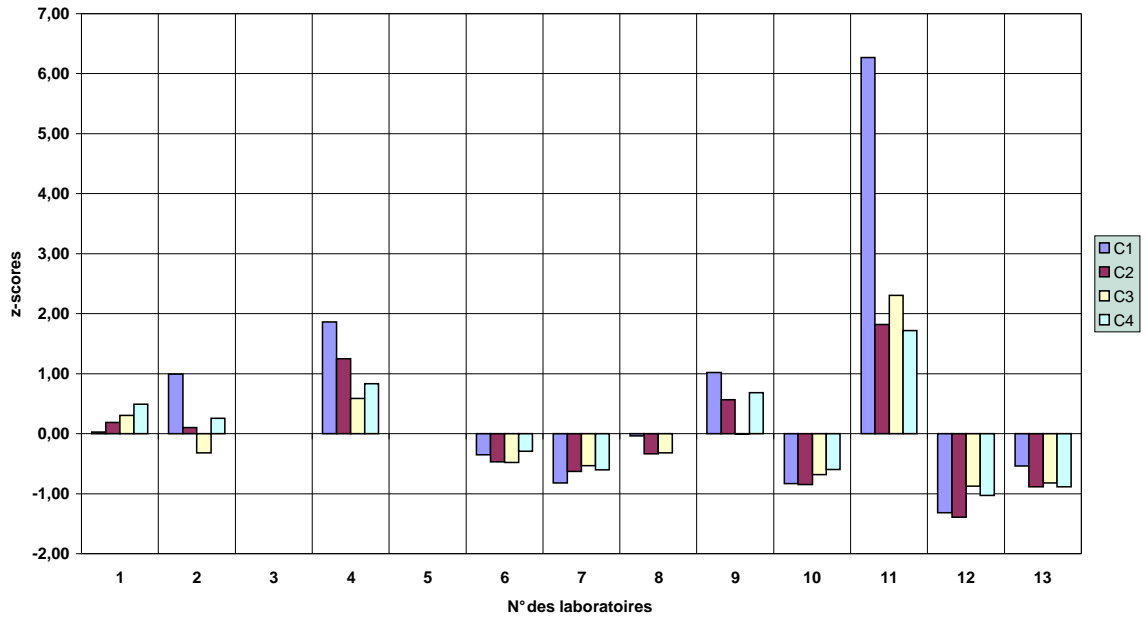
Z-scores du lindane



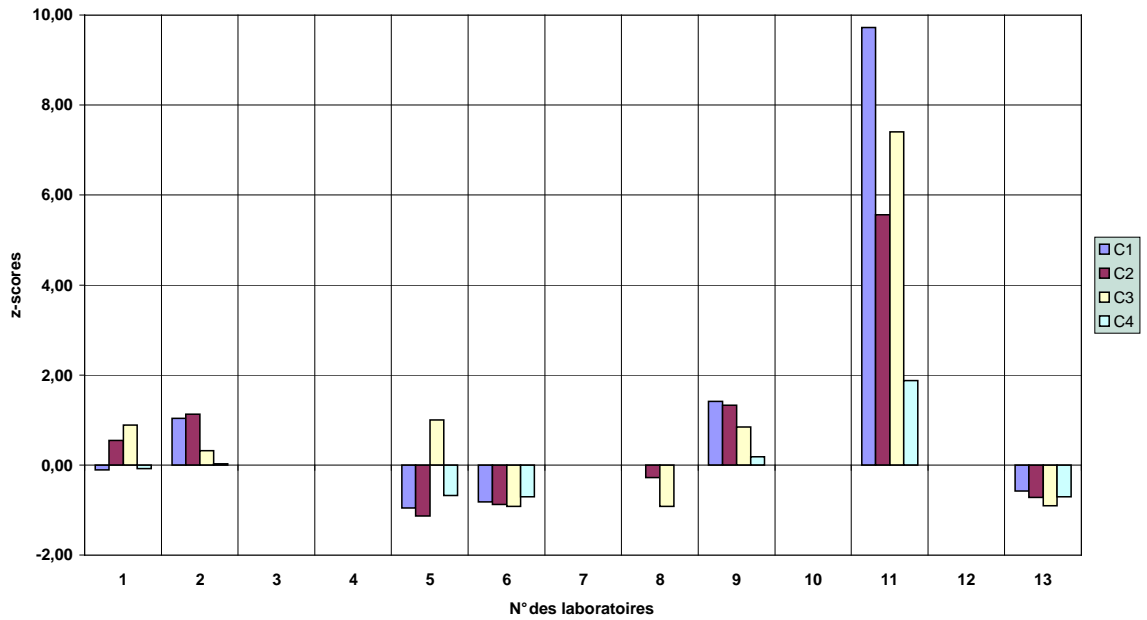
Z-scores du malathion



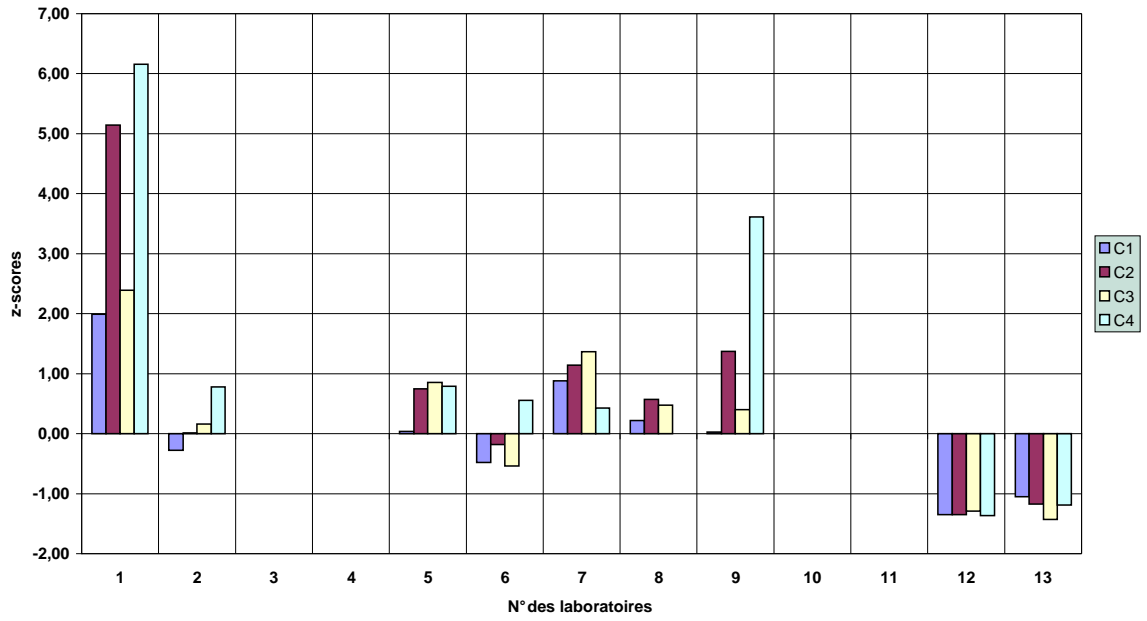
Z-scores du métolachlore



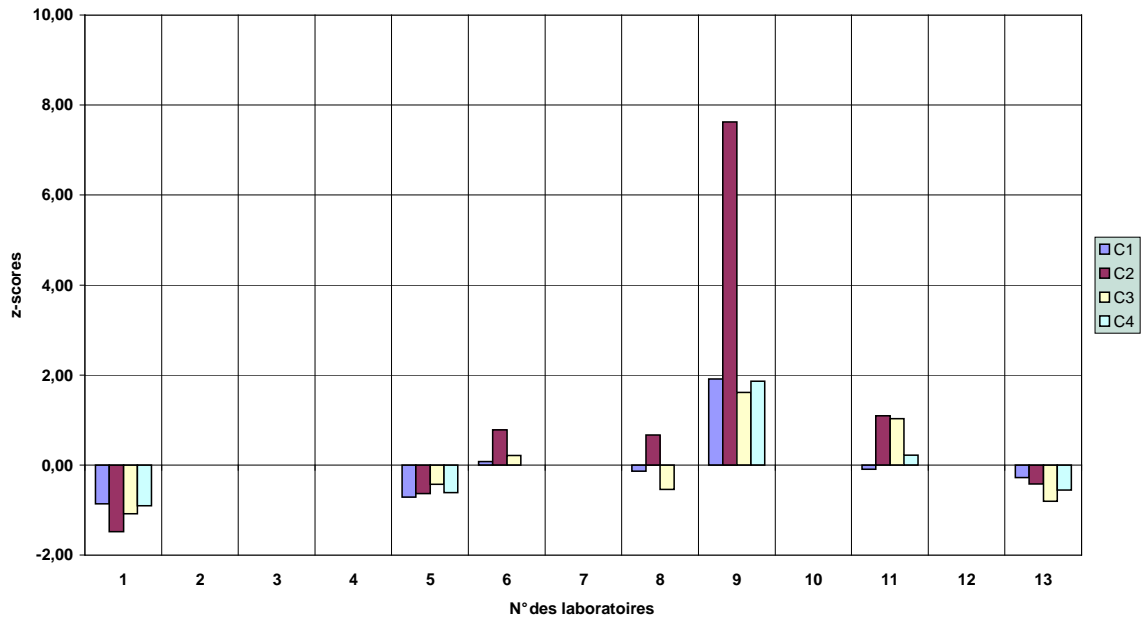
Z-scores de l'oxadiazon



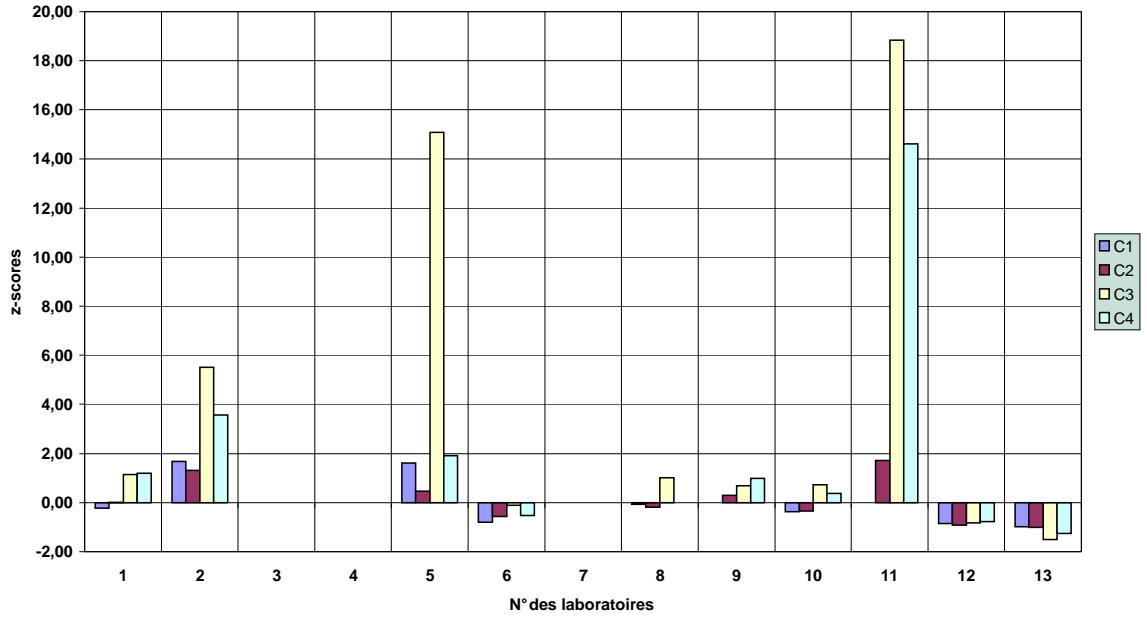
Z-scores du parathion-méthyl



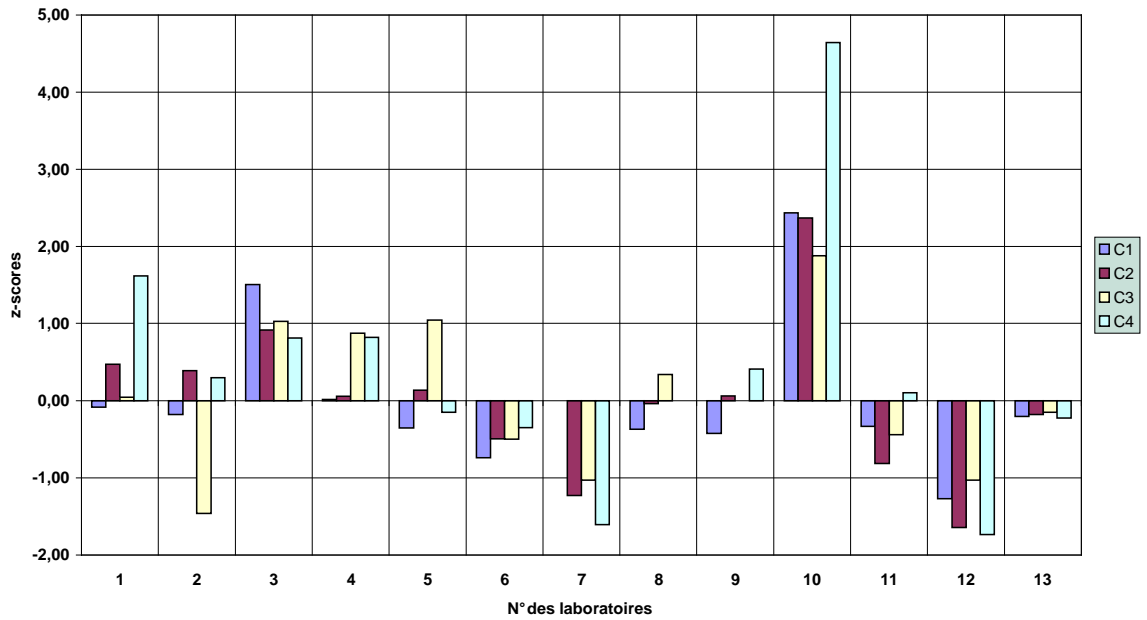
Z-scores du tau-fluvalinate



Z-scores du tébuconazole



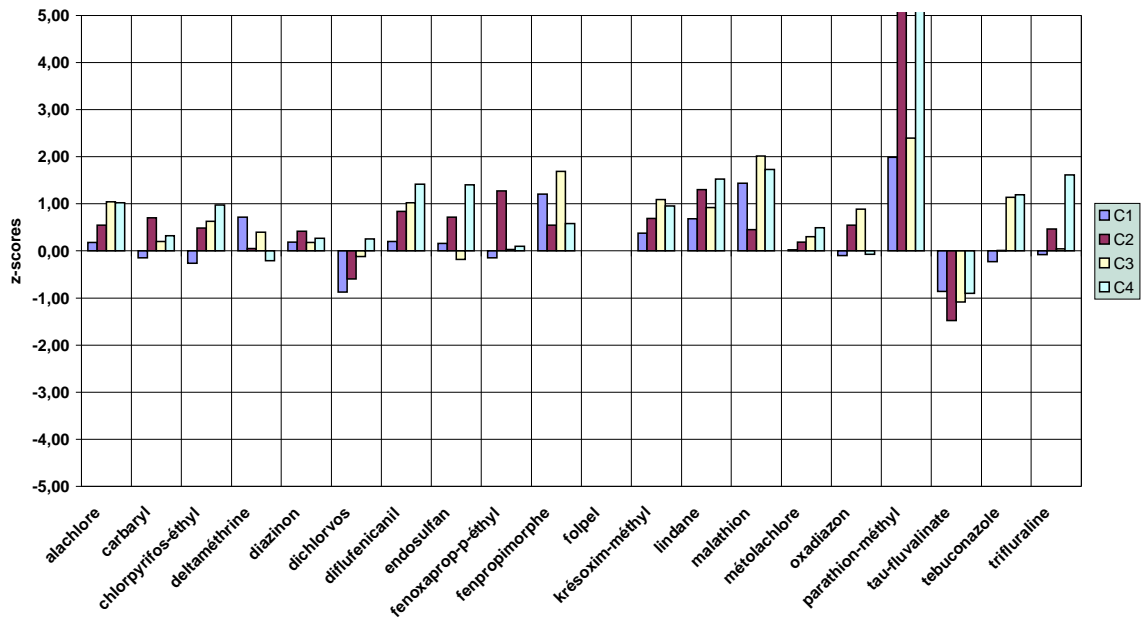
Z-scores de la trifluraline



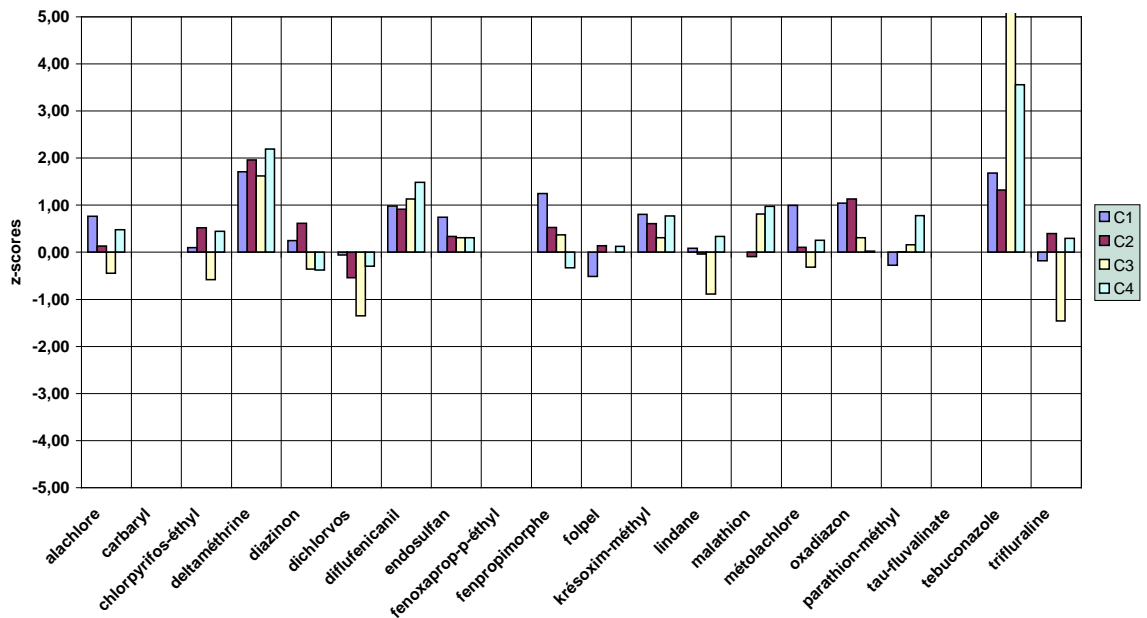
ANNEXE D

HISTOGRAMMES DES Z-SCORES PAR LABORATOIRE

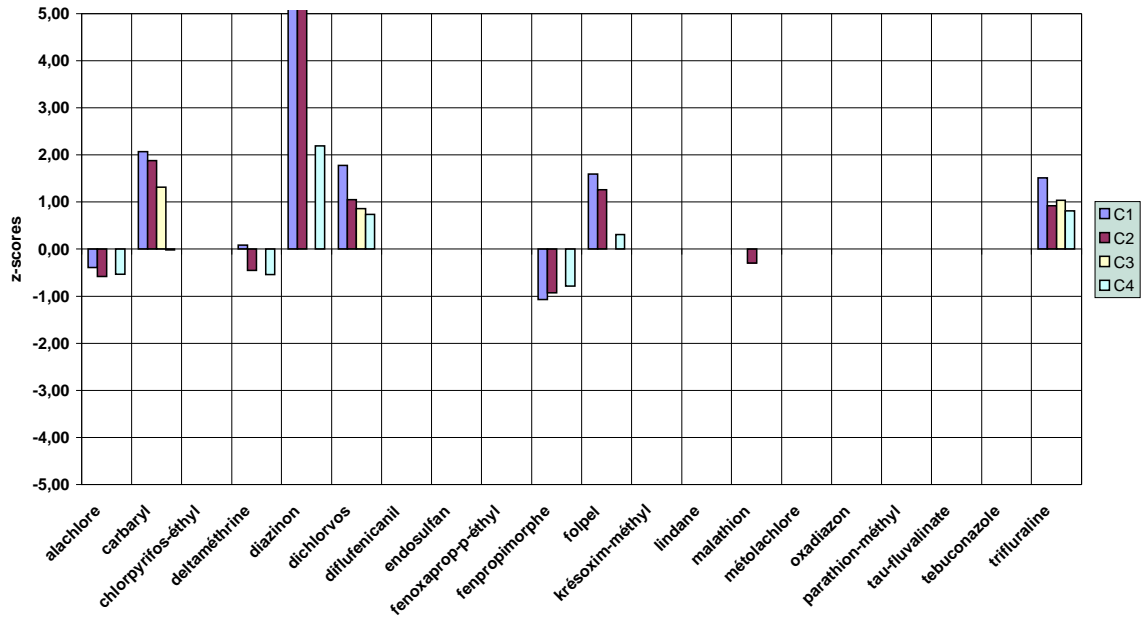
Z-scores Laboratoire 1



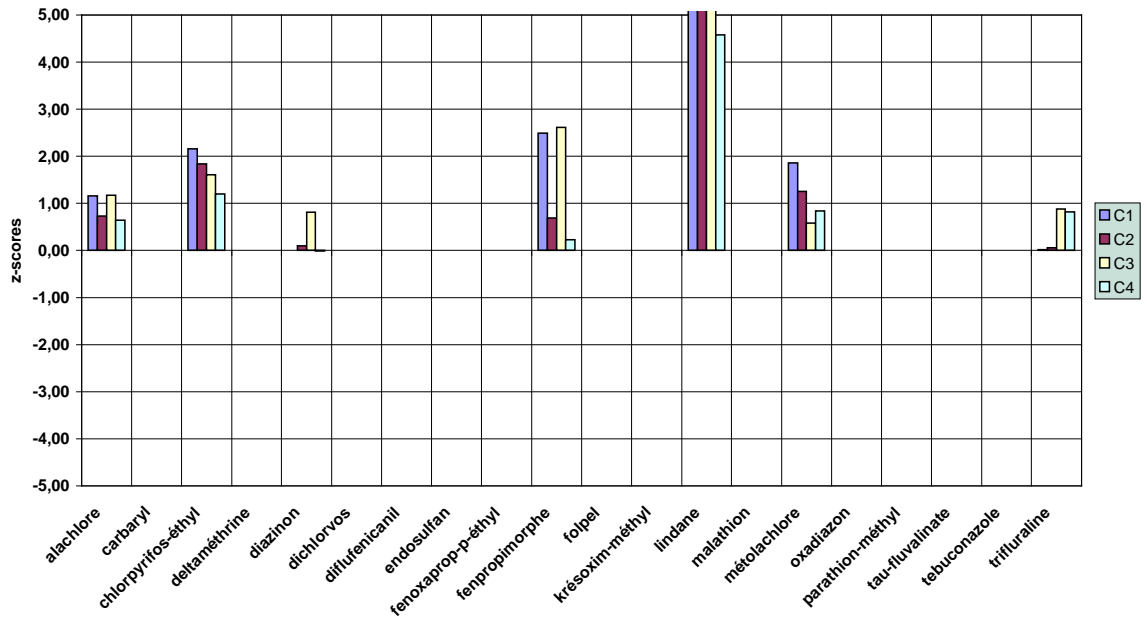
Z-scores Laboratoire 2



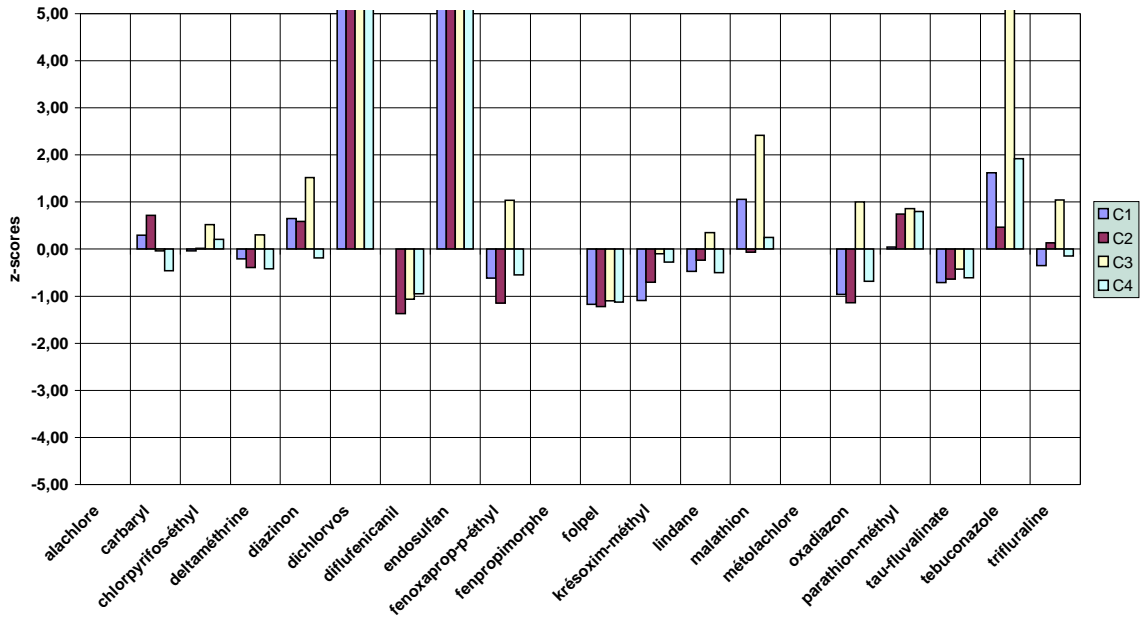
Z-scores Laboratoire 3



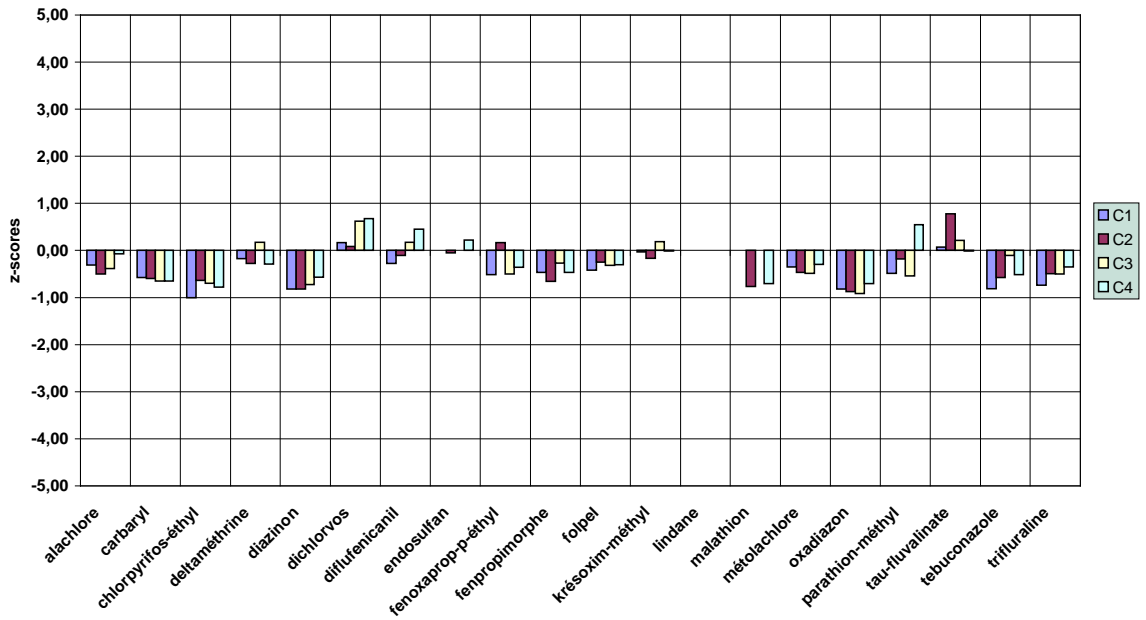
Z-scores Laboratoire 4



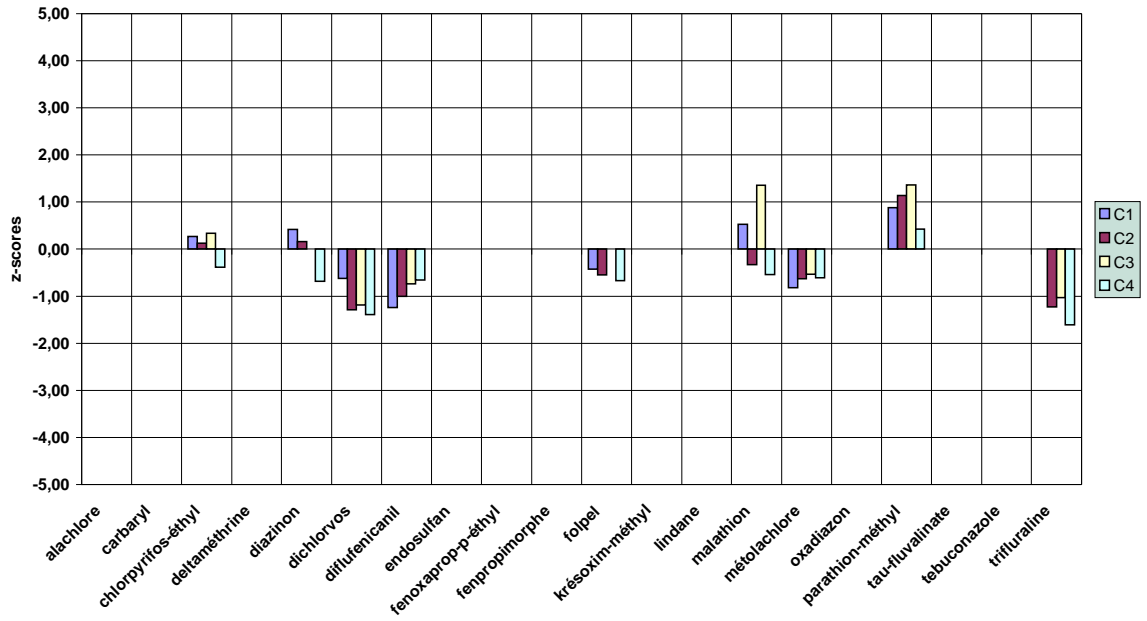
Z-scores Laboratoire 5



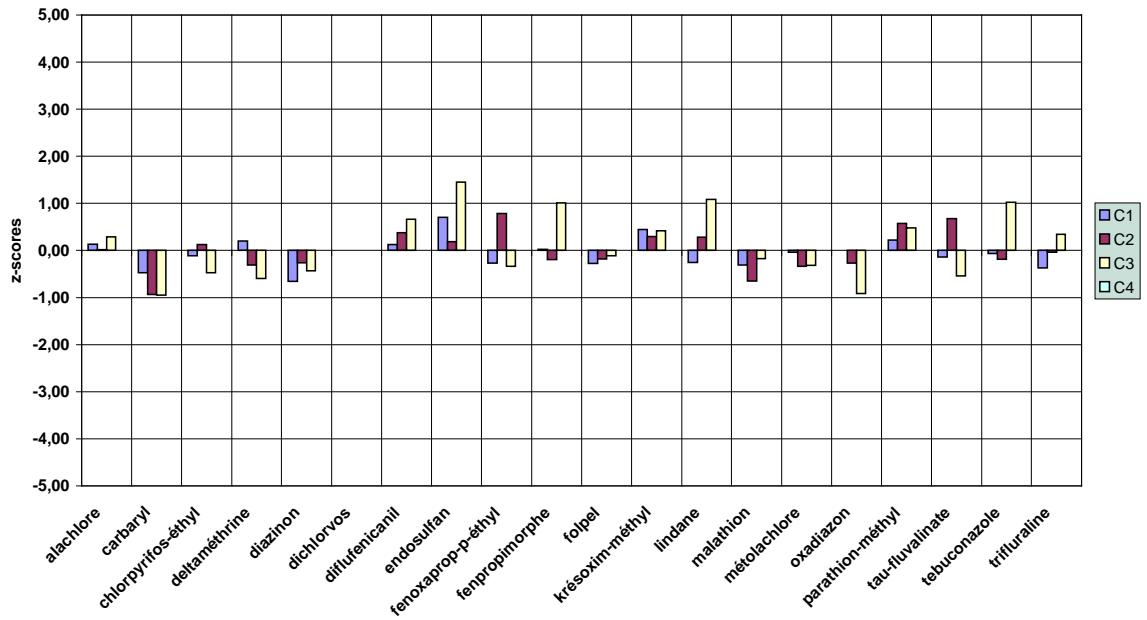
Z-scores Laboratoire 6



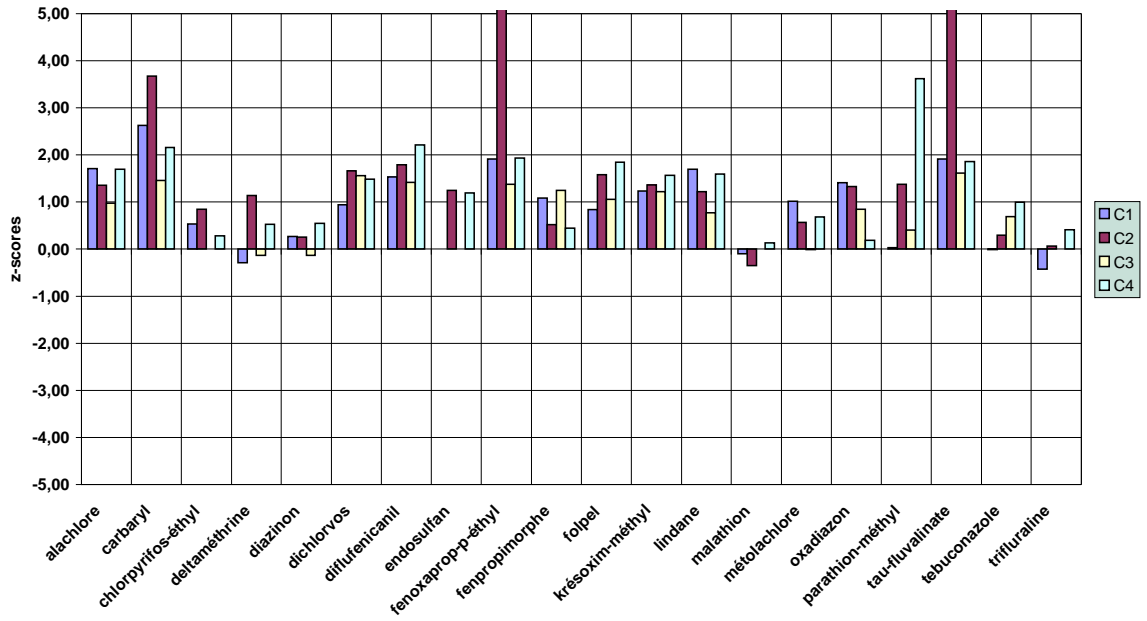
Z-scores Laboratoire 7



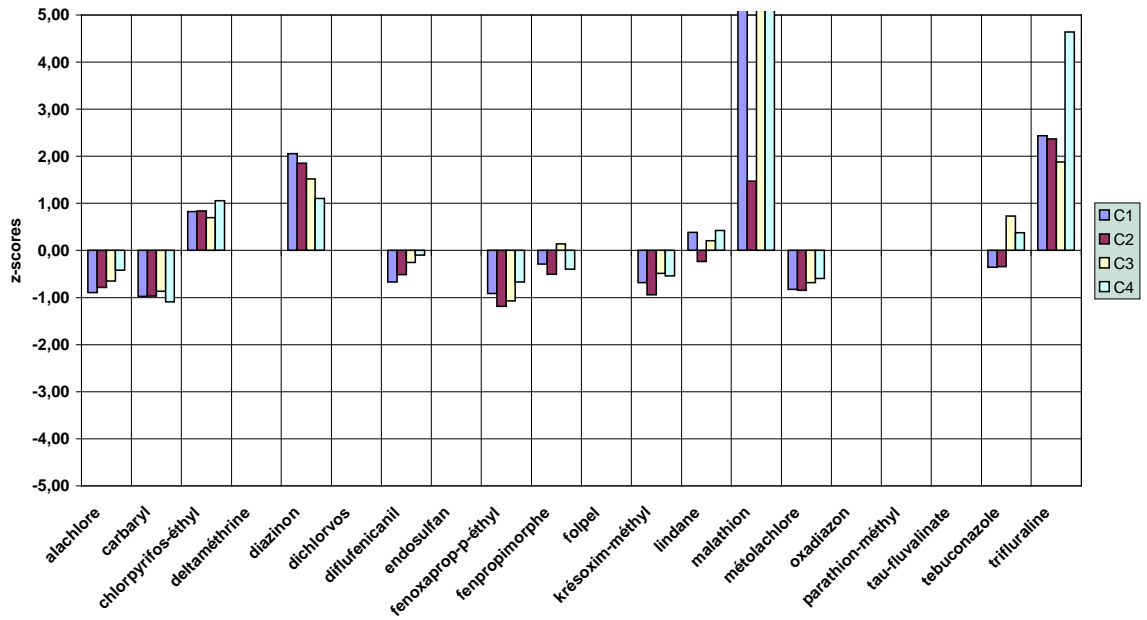
Z-scores Laboratoire 8



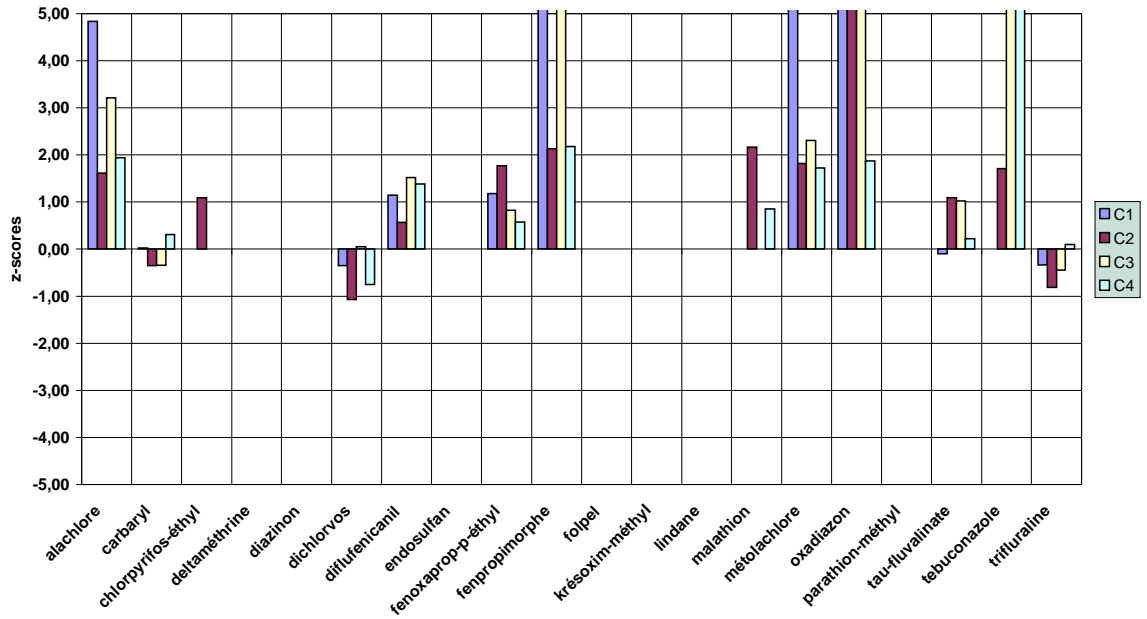
Z-scores Laboratoire 9



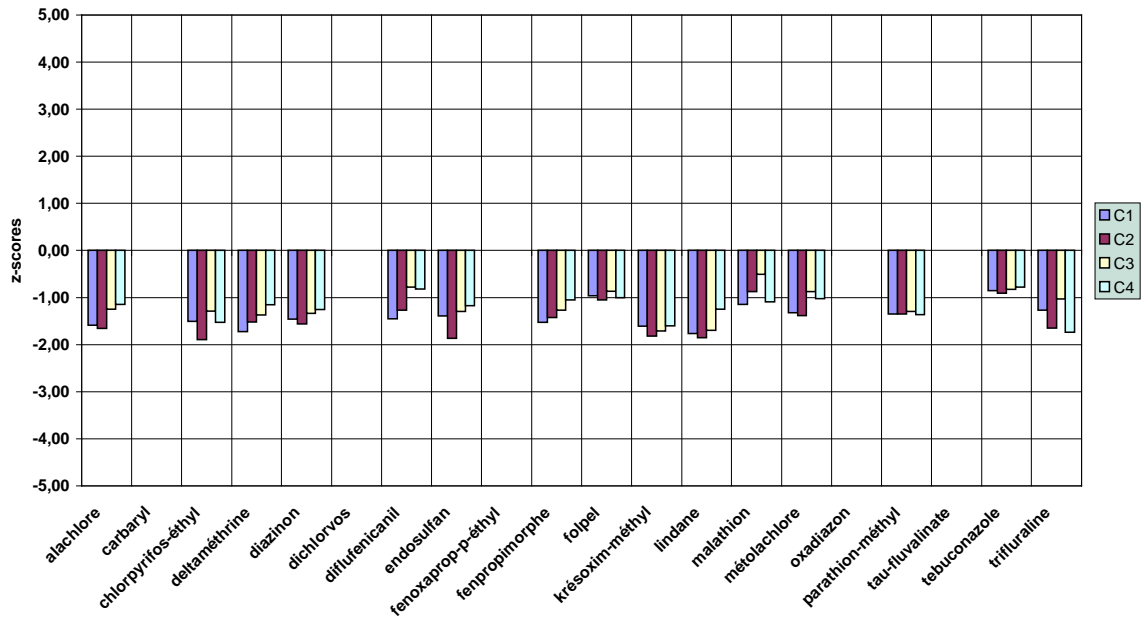
Z-scores Laboratoire 10



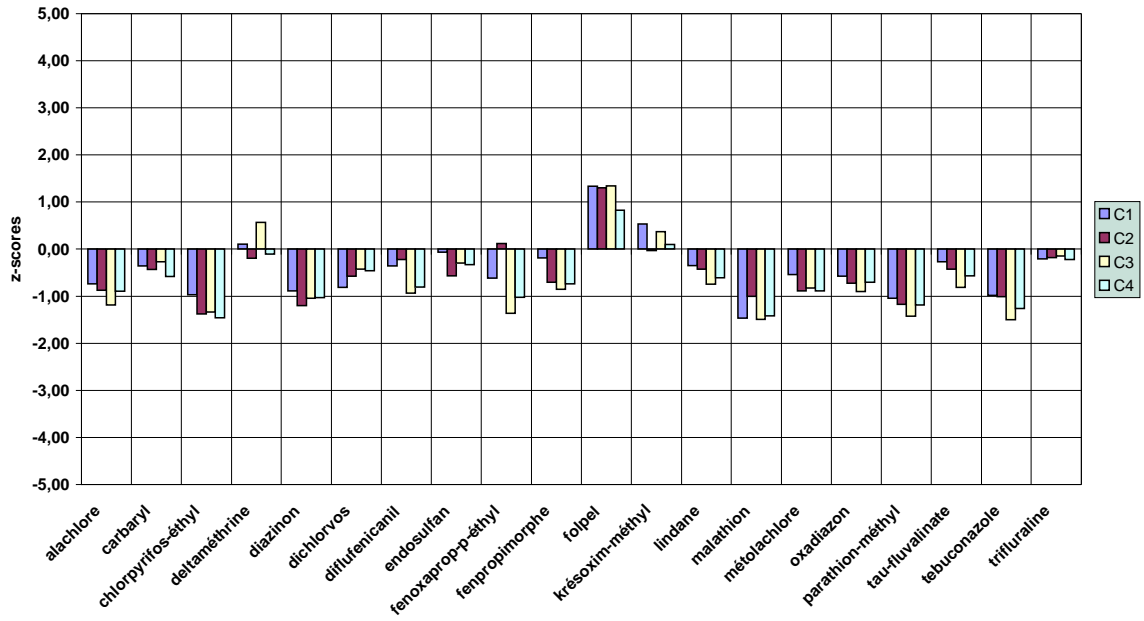
Z-scores Laboratoire 11



Z-scores Laboratoire 12



Z-scores Laboratoire 13



ANNEXE E

TABLEAUX SYNTHETIQUES DES Z-SCORES

N°Labo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Z Alachlore	0,18	0,77	-0,40	1,16	NA	-0,31	NA	0,13	1,70	-0,90	4,83 EG	-1,59	-0,74
Z Carbaryl	-0,15 EC	NA	2,07 IG	NA	0,30	-0,58	NA	-0,48	2,63 EC	-0,98	0,03	NA	-0,36
Z Chlorpyrifos_éthyl	-0,27	0,10	NA	2,16 IC	-0,04	-1,00	0,27	-0,11	0,53	0,83	NA	-1,51	-0,96
Z Deltaméthrine	0,71 EC	1,71	0,08	NA	-0,20	-0,17	NA	0,20	-0,29 EC	NA	NA	-1,72	0,11
Z Diazinon	0,19	0,25	7,78 EG	NA	0,65	-0,82	0,41	-0,66	0,27	2,05	NA	-1,46	-0,88
Z Dichlorvos	-0,87	-0,05	1,78	NA	5,66 EC	0,16 EC	-0,63	NA	0,94	NA	-0,36	NA	-0,81 IC
Z Diflufenicanil	0,20	0,99	NA	NA	NA	-0,28	-1,24	0,13	1,54	-0,67	1,15	-1,45	-0,36
Z Endosulfan	0,16 EC	0,75	NA	NA	12,27 EC	NA	NA	0,71	NA	NA	NA	-1,39	-0,07
Z Fenoxaprop_p_éthyl	-0,15	NA	NA	NA	-0,61	-0,52	NA	-0,27	1,91	-0,92	1,18	NA	-0,62
Z Fenpropimorphe	1,20	1,24	-1,08	2,49 EC	NA	-0,47	NA	0,02	1,08	-0,29	6,73 IC	-1,53	-0,19
Z Folpel	NA	-0,51	1,59	NA	-1,17	-0,42	-0,43 IC	-0,28	0,83	NA	NA	-0,96	1,34
Z Krésoxim_méthyl	0,38 IC	0,80	NA	NA	-1,09	-0,04 EC	NA	0,44	1,23	-0,68	NA	-1,61	0,53
Z Lindane	0,68 IC	0,08	NA	8,49 EC	-0,48	NA	NA	-0,25	1,69	0,38	NA	-1,76	-0,36
Z Malathion	1,43	0,00	NA	NA	1,06	NA	0,53	-0,31	-0,10	8,05 EC	NA	-1,15	-1,46
Z Métolachlore	0,03	0,99	NA	1,86	NA	-0,35	-0,82	-0,04	1,02	-0,83	6,26 EG	-1,32	-0,54
Z Oxadiazon	-0,10	1,04	NA	NA	-0,96	-0,82	NA	NA	1,41	NA	9,72 EG	NA	-0,57
Z Parathion_méthyl	1,99	-0,28	NA	NA	0,04	-0,48	0,88	0,22	0,03	NA	NA	-1,35	-1,04
Z Tau_fluvalinate	-0,86	NA	NA	NA	-0,72	0,08	NA	-0,14	1,91 IG	NA	-0,09 EC	NA	-0,27
Z Tebuconazole	-0,23	1,68	NA	NA	1,62 IC	-0,81	NA	-0,06	0,00	-0,36	NA	-0,86	-0,98
Z Trifluraline	-0,09	-0,18	1,51	0,02	-0,35	-0,74	NA	-0,37	-0,43	2,44 IG	-0,33	-1,27	-0,20
total exclusions	3	0	1	2	2	2	0	0	2	1	4	0	0
dû à la dispersion	3	0	0	2	2	2	0	0	2	1	1	0	0
dû à la μ éloignée	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	3	0	0
Total isolés	2	0	1	1	1	0	1	0	1	1	1	0	1
dû à la dispersion	2	0	0	1	1	0	1	0	0	0	1	0	1
dû à la μ éloignée	0	0	1	0	0	0	0	0	1	1	0	0	0
Nbre de non analysés	1	2	12	14	4	3	12	2	1	7	10	5	0

Légende sur les marquages			
3.56	Laboratoire présentant un $ Z >= 3$.	0.12 IC	Laboratoire isolé pour forte dispersion (Test de Cochran)
0.12 EE	Laboratoire exclu a priori (données erronées suite à l'avis d'expert INERIS)	0.12 IG	Laboratoire isolé pour moyenne éloignée (Test de Grubbs)
0.12 EC	Laboratoire exclu pour trop forte dispersion (Test de Cochran)	ND	Laboratoire n'ayant pas détecté la substance, ni précisé de seuil de détection
0.12 EG	Laboratoire exclu pour moyenne trop éloignée (Test de Grubbs)	NA	Laboratoire n'ayant rendu qu'un, ou pas de résultats (Non Analysé)

Note : Les laboratoires exclus (\$\$) par le test de Cochran ne subissent pas le test de Grubbs. Les laboratoires isolés (#) sont pris en compte lors du rendu des valeurs de référence.

Résultats du traitement statistique pour le dopage C1

N°Labo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Z Alachlore	0,55	0,13	-0,58	0,73	NA	-0,50	NA	0,02	1,36	-0,79	<u>1,61</u> IC	-1,65	-0,88
Z Carbaryl	<u>0,70</u> IC	NA	1,87	NA	0,71	-0,60	NA	-0,94	3,67 EC	-0,97	-0,35	NA	-0,44
Z Chlorpyrifos_éthyl	0,48	0,52	NA	1,84 EC	0,02	-0,64	<u>0,13</u> EC	0,13	<u>0,85</u> IC	0,83	1,09	-1,89	-1,38
Z Deltaméthrine	0,05	1,96	-0,45	NA	-0,40	-0,28	NA	-0,31	<u>1,14</u> IC	NA	NA	-1,52	-0,19
Z Diazinon	0,42	0,62	6,51 EG	0,10	0,59	-0,82	<u>0,15</u> EC	-0,26	0,25	1,85	NA	-1,56	-1,19
Z Dichlorvos	-0,60	-0,54	1,05	NA	6,98 EC	0,08	-1,29 EC	NA	1,66	NA	-1,08	NA	-0,58
Z Diflufenicanil	0,84	0,91	NA	NA	-1,37	-0,10	-1,00	0,38	1,79	-0,51	0,56	-1,27	-0,22
Z Endosulfan	<u>0,71</u> IC	0,34	NA	NA	18,79 EC	-0,05	NA	0,19	1,24	NA	NA	-1,86	-0,57
Z Fenoxaprop_p_éthyl	1,27	NA	NA	NA	-1,15	0,17	NA	0,79	8,34 EG	-1,19	1,77 EC	NA	0,12
Z Fenpropimorphe	0,55	0,53	-0,93	0,69	NA	-0,65	NA	-0,19	0,52	-0,51	2,14	-1,42	<u>-0,71</u> IC
Z Folpel	NA	0,14	1,26	NA	-1,22	-0,25	<u>-0,55</u> EC	-0,18	<u>1,58</u> EC	NA	NA	-1,05	1,31
Z Krésoxim_méthyl	0,69	0,61	NA	NA	<u>-0,71</u> EC	-0,16	NA	0,30	1,36	-0,94	NA	-1,82	-0,04
Z Lindane	1,31	-0,04	NA	10,70 EC	-0,24	NA	NA	0,28	1,22	-0,24	NA	-1,85	-0,43
Z Malathion	0,45	-0,09	-0,29	NA	-0,06	-0,76	<u>-0,33</u> EC	<u>-0,65</u>	-0,35	<u>1,47</u> IC	2,16	-0,87	-1,00
Z Métolachlore	0,18	0,10	NA	1,25	NA	-0,47	<u>-0,63</u> EC	-0,33	0,57	-0,85	1,82	-1,39	-0,89
Z Oxadiazon	0,55	1,13	NA	NA	-1,14	-0,88	NA	-0,27	1,33	NA	5,55 EC	NA	-0,72
Z Parathion_méthyl	5,14 EC	0,01	NA	NA	0,75	-0,18	<u>1,14</u> EC	0,57	1,37	NA	NA	-1,35	-1,17
Z Tau_fluvalinate	-1,47	NA	NA	NA	-0,64	0,78	NA	0,67	<u>7,62</u> IC	NA	1,09	NA	-0,43
Z Tebuconazole	0,01	1,32	NA	NA	<u>0,47</u> EC	-0,57	NA	-0,19	<u>0,30</u> EC	-0,35	1,71	-0,91	-1,01
Z Trifluraline	0,47	0,39	0,92	0,05	0,13	-0,50	<u>-1,23</u> IC	-0,04	0,06	2,37 IG	-0,81	-1,64	-0,18
total exclusions	1	0	1	2	4	0	7	0	4	0	2	0	0
dû à la dispersion	1	0	0	2	4	0	7	0	3	0	2	0	0
dû à la μ éloignée	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
Total isolés	2	0	0	0	0	1	1	0	3	2	1	0	1
dû à la dispersion	2	0	0	0	0	1	1	0	3	1	1	0	1
dû à la μ éloignée	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
Nbre de non analysés	1	3	11	13	3	1	11	1	0	7	7	5	0

Légende sur les marquages			
3.56	Laboratoire présentant un $ Z >= 3$.	<u>0.12</u> IC	Laboratoire isolé pour forte dispersion (Test de Cochran)
0.12 EE	Laboratoire exclu a priori (données erronées suite à l'avis d'expert INERIS)	<u>0.12</u> IG	Laboratoire isolé pour moyenne éloignée (Test de Grubbs)
0.12 EC	Laboratoire exclu pour trop forte dispersion (Test de Cochran)	ND	Laboratoire n'ayant pas détecté la substance, ni précisé de seuil de détection
0.12 EG	Laboratoire exclu pour moyenne trop éloignée (Test de Grubbs)	NA	Laboratoire n'ayant rendu qu'un, ou pas de résultats (Non Analysé)

Note : Les laboratoires exclus (§§) par le test de Cochran ne subissent pas le test de Grubbs. Les laboratoires isolés (§) sont pris en compte lors du rendu des valeurs de référence.

Résultats du traitement statistique pour le dopage C2

N° Labo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Z Alachlore	1,04	-0,45 EC	NA	1,17	NA	-0,39	NA	0,28	0,97	-0,65	3,21 EC	-1,25	-1,19
Z Carbaryl	0,20 EC	NA	1,31	NA	-0,04	-0,64	NA	-0,95	1,46	-0,87	-0,35 EC	NA	-0,27 IC
Z Chlorpyrifos_éthyl	0,63	-0,58 EC	NA	<u>1,61</u> IC	0,52	-0,70	0,34	-0,47	NA	0,70	NA	-1,29	-1,33
Z Deltaméthrine	0,39 EC	1,62	NA	NA	0,30	0,17	NA	-0,60	-0,13	NA	NA	-1,37	<u>0,56</u> EC
Z Diazinon	0,18	<u>-0,36</u> IC	NA	0,81	1,52	-0,72	NA	-0,43	-0,13	1,51	NA	-1,33	-1,04
Z Dichlorvos	-0,13 IC	-1,35	0,86	NA	10,34 EC	0,62	-1,19	NA	1,56	NA	0,05	NA	-0,42
Z Diflufenicanil	<u>1,02</u> EC	<u>1,13</u> EC	NA	NA	-1,06	0,17	-0,74	0,67	1,42	-0,26	<u>1,51</u> IC	-0,78	-0,94
Z Endosulfan	-0,18	0,31	NA	NA	9,92 EC	NA	NA	1,45	NA	NA	NA	-1,29	-0,29
Z Fenoxaprop_p_éthyl	0,03	NA	NA	NA	1,03	-0,50	NA	-0,33	1,37	-1,07	<u>0,83</u> IC	NA	-1,36
C3 Z Fenpropimorphe	<u>1,69</u> EC	<u>0,37</u> EC	NA	<u>2,61</u> EC	NA	-0,27	NA	1,01	1,25	0,14	8,24 EC	-1,27	-0,85
Z Folpel	NA	NA	NA	NA	-1,10	-0,32	NA	-0,11	1,06	NA	NA	-0,87	1,35
Z Krésoxim_méthyl	<u>1,09</u> EC	<u>0,31</u> EC	NA	NA	<u>-0,10</u> EC	0,19	NA	0,42	1,22	-0,49	NA	-1,71	0,37
Z Lindane	0,92	-0,89	NA	9,37 EC	0,35	NA	NA	1,08	0,77	0,20	NA	-1,70	-0,75
Z Malathion	<u>2,01</u> EC	0,81	NA	NA	<u>2,42</u> EC	NA	1,35	-0,17	0,00	9,38 EC	NA	-0,51	-1,49
Z Métolachore	0,30	-0,32 EC	NA	0,58	NA	-0,48	<u>-0,53</u> EC	-0,32	-0,01	-0,68	2,31 IG	-0,88	-0,83
Z Oxadiazon	0,89	<u>0,31</u> EC	NA	NA	<u>1,00</u> IC	-0,92	NA	-0,92	0,84	NA	7,40 EC	NA	-0,90
Z Parathion_méthyl	<u>2,39</u> EC	0,16	NA	NA	<u>0,86</u> IC	-0,54	1,36	0,48	0,40	NA	NA	-1,29	-1,43
Z Tau_fluvalinate	-1,08	NA	NA	NA	-0,43	0,22	NA	-0,54	1,61	NA	1,03	NA	-0,81
Z Tebuconazole	<u>1,14</u> EC	5,51 EC	NA	NA	15,08 EG	-0,11	NA	1,02	0,69	0,73	18,84 EC	-0,82	-1,50
Z Trifluraline	0,04	-1,46	1,03	<u>0,88</u> IC	<u>1,04</u> EC	-0,50	-1,03	0,34	0,00	1,88	-0,44 EC	-1,03	-0,15
total exclusions	8	8	0	2	5	0	1	0	0	1	6	0	1
dû à la dispersion	8	8	0	2	4	0	1	0	0	1	6	0	1
dû à la μ éloignée	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Total isolés	1	1	0	2	3	0	0	0	1	0	3	0	1
dû à la dispersion	1	1	0	2	3	0	0	0	1	0	2	0	1
dû à la μ éloignée	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
Nbre de non analysés	1	4	17	13	3	3	13	1	2	7	9	5	0

Legende sur les marquages

3.56	Laboratoire présentant un $ Z \geq 3$.	<u>0.12</u> IC	Laboratoire isolé pour forte dispersion (Test de Cochran)
0.12 EE	Laboratoire exclu a priori (données erronées suite à l'avis d'expert INERIS)	0.12 IG	Laboratoire isolé pour moyenne éloignée (Test de Grubbs)
0.12 EC	Laboratoire exclu pour trop forte dispersion (Test de Cochran)	ND	Laboratoire n'ayant pas détecté la substance, ni précisé de seuil de détection
0.12 EG	Laboratoire exclu pour moyenne trop éloignée (Test de Grubbs)	NA	Laboratoire n'ayant rendu qu'un, ou pas de résultats (Non Analysé)

Note : Les laboratoires exclus (§§) par le test de Cochran ne subissent pas le test de Grubbs. Les laboratoires isolés (#) sont pris en compte lors du rendu des valeurs de référence.

Résultats du traitement statistique pour le dopage C3

N°Labo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Z Alachlore	1,02 EC	0,48	-0,53	0,64	NA	-0,07	NA	NA	1,70 EC	-0,42	1,95	-1,15	-0,89
Z Carbaryl	0,32 IC	NA	-0,01	NA	-0,46	-0,64	NA	NA	2,16 IG	-1,09	0,31	NA	-0,58
Z Chlorpyrifos éthyl	0,97	0,44	NA	1,19	0,20	-0,78	-0,38	NA	0,28	1,06	NA	-1,53	-1,46
Z Deltaméthrine	-0,20	2,19 IG	-0,54	NA	-0,42	-0,29	NA	NA	0,52 IC	NA	NA	-1,15	-0,11
Z Diazinon	0,27	-0,38 IC	2,19	0,00	-0,19	-0,57	-0,68	NA	0,55	1,11	NA	-1,26	-1,03
Z Dichlorvos	0,25 EC	-0,29	0,74	NA	6,01 EC	0,67	-1,39	NA	1,48	NA	-0,75	NA	-0,46
Z Diflufenicanil	1,41 EC	1,49	NA	NA	-0,95	0,45	-0,66	NA	2,22 EC	-0,10	1,39	-0,82	-0,80
Z Endosulfan	1,40 EC	0,31 IC	NA	NA	9,39 EC	0,22 EC	NA	NA	1,19	NA	NA	-1,17	-0,33
Z Fenoxaprop_p éthyl	0,10	NA	NA	NA	-0,55	-0,36	NA	NA	1,93	-0,67	0,57	NA	-1,02 IC
Z Fenpropimorphe	0,59	-0,33 EC	-0,79	0,23	NA	-0,47	NA	NA	0,44	-0,40	2,18 IG	-1,05	-0,74
Z Folpel	NA	0,12	0,31	NA	-1,12	-0,30	-0,67	NA	1,84	NA	NA	-1,00	0,83
Z Krésoxim méthyl	0,95 EC	0,77	NA	NA	-0,28 IC	-0,01	NA	NA	1,57	-0,54	NA	-1,60	0,10
Z Lindane	1,52 EC	0,34	NA	4,58 EC	-0,50	NA	NA	NA	1,59	0,43	NA	-1,25	-0,61
Z Malathion	1,73 EC	0,98	NA	NA	0,24 EC	-0,70 EC	-0,54	NA	0,13	5,39 EC	0,85	-1,09 EC	-1,42
Z Métolachlore	0,49 EC	0,26	NA	0,83 IC	NA	-0,29	-0,60 EC	NA	0,68 EC	-0,60	1,72	-1,03	-0,89
Z Oxadiazon	-0,08 EC	0,03	NA	NA	-0,68	-0,70	NA	NA	0,19	NA	1,87 IG	NA	-0,70
Z Parathion méthyl	6,16 EC	0,78	NA	NA	0,79	0,55	0,43	NA	3,61 EC	NA	NA	-1,36	-1,19
Z Tau fluvalinate	-0,90	NA	NA	NA	-0,61	-0,01	NA	NA	1,86 IG	NA	0,22	NA	-0,56
Z Tebuconazole	1,19	3,56 EC	NA	NA	1,92 EC	-0,52	NA	NA	0,99	0,38	14,60 EG	-0,78	-1,26
Z Trifluraline	1,62	0,30	0,81	0,82	-0,15	-0,35	-1,61	NA	0,41	4,64 IC	0,10	-1,74	-0,22
total exclusions	11	2	0	1	4	2	1	0	3	1	1	1	0
dû à la dispersion	11	2	0	1	4	2	1	0	3	1	0	1	0
dû à la μ éloignée	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
Total isolés	1	4	0	1	1	0	0	0	5	1	2	0	1
dû à la dispersion	1	3	0	1	1	0	0	0	1	1	0	0	1
dû à la μ éloignée	0	1	0	0	0	0	0	0	4	0	2	0	0
Nbre de non analysés	1	3	12	13	3	1	11	20	0	7	8	5	0

Légende sur les marquages	
3.56	Laboratoire présentant un $ Z \geq 3$.
0.12 EE	Laboratoire exclu a priori (données erronées suite à l'avis d'expert INERIS)
0.12 EC	Laboratoire exclu pour trop forte dispersion (Test de Cochran)
0.12 EG	Laboratoire exclu pour moyenne trop éloignée (Test de Grubbs)
0.12 IC	Laboratoire isolé pour forte dispersion (Test de Cochran)
0.12 IG	Laboratoire isolé pour moyenne éloignée (Test de Grubbs)
ND	Laboratoire n'ayant pas détecté la substance, ni précisé de seuil de détection
NA	Laboratoire n'ayant rendu qu'un, ou pas de résultats (Non Analysé)

Note : Les laboratoires exclus (\$\$) par le test de Cochran ne subissent pas le test de Grubbs. Les laboratoires isolés (#) sont pris en compte lors du rendu des valeurs de référence.

Résultats du traitement statistique pour le dopage C4

ANNEXE F

FICHE TECHNIQUE

THEME : MESURES DES POLLUANTS NON REGLEMENTES

MESURE DES PESTICIDES DANS L'AIR AMBIANT

CONTEXTE ET OBJECTIFS

Les risques de pollution des aliments, mais également de l'air, par les pesticides utilisés en agriculture suscite une forte demande sociétale pour l'étude de ces problèmes, notamment dans les régions de grande culture et de viticulture.

Les travaux menés depuis plusieurs années par les AASQA visent à disposer d'éléments qui permettront d'apprécier les éventuels risques pour la santé liés à l'inhalation de ces produits, en particulier durant les phases de traitement. L'objectif des travaux du LCSQA est de fournir aux AASQA un appui concernant les méthodologies de prélèvement et d'analyse.

TRAVAUX EN COURS

Les travaux 2004 ont permis de finaliser la rédaction du guide méthodologique concernant les prélèvements de pesticides dans l'air ambiant. Le document initial a été modifié et ses différents chapitres complétés par les conclusions des essais réalisés en 2003/2004, notamment les limites de validité et d'équivalence des méthodes proposées suivant les substances considérées.

De plus, les apports méthodologiques obtenus par les différentes AASQAs actives dans ce domaine ont été recueillis et intégrés au document final (équivalence bas et haut débit, contrôle qualité, stockage transport des échantillons, etc...).

La diffusion de ce rapport a été accompagnée d'une discussion avec les AASQAs afin de définir les principaux axes de développement méthodologique à envisager à court terme (à titre d'exemple, cas particuliers du glyphosate et de quelques composés volatils).

10. TRAVAUX PROPOSES POUR 2005

Le programme 2005 comprend deux volets distincts :

1. **Intercomparaison analytique** : Nous proposons le renouvellement d'un exercice de type essai d'aptitude analytique. Il sera construit sur la base des molécules de la liste INERIS dans la mesure où les composés sont variés en terme de nature chimique et font appel à différentes techniques analytiques. Il est envisagé d'élargir la participation des laboratoires pour atteindre un objectif d'une vingtaine de laboratoires, parmi lesquels on pourra retrouver ceux de l'exercice 2002. Les AASQAs seront invitées à nous communiquer les coordonnées des laboratoires qu'elles souhaitent voir intégrer cet essai.

La réalisation de l'essai est programmée sur le 1^{er} semestre. Les conditions de l'exercice seront définies et validées avec les AASQA du Groupe Utilisateurs, en début d'année, afin de répondre au mieux à leurs besoins.

A priori, chaque laboratoire recevra 2 blancs de laboratoire, 1 dopage dupliqué à basse concentration sur mousses « propres », 1 dopage dupliqué à haute concentration sur mousses « propres », ce lot représentant les conditions d'analyse idéales car elles ne font intervenir que les interférents inhérents à la composition de la mousse.

Un second lot similaire correspondant aux conditions réelles d'analyse sera expédié simultanément. Il s'agira de blancs et de dopages sur des mousses ayant collecté de l'air ambiant et donc chargées de contaminants (interférents potentiels). Les divergences de résultats observées entre les 2 lots permettront de mettre en évidence la capacité des participants à traiter les problèmes liés aux **matrices réelles**.

Les données d'analyses seront traitées statistiquement en appliquant la méthode des z-score.

La diffusion des résultats respectera l'anonymat des différents laboratoires.

2. **Utilisation de la base ANADEME** : Afin de permettre l'utilisation et l'appropriation de la base de données ANADEME par les AASQA, il est proposé que l'INERIS réalise un module permettant de faciliter la saisie des données des AASQA dans ANADEME. Les travaux seront précisés après examen des outils existants et échanges entre l'ADEME d'une part et les AASQA utilisatrices d'autre part, mais pourront comprendre :

- La mise au point d'un module destiné à des imports EXCEL/ANADEME
- L'identification des problèmes de fonctionnements et des possibilités d'améliorations
- La participation à la saisie des données et à la consolidation d'une première base.

On continuera par ailleurs la veille et le soutien technique aux AASQAs par un suivi des actions programmées en 2005, et la participation à la rédaction du projet de norme de prélèvement et analyse des pesticides dans l'air ambiant, dans le cadre du GT AFNOR sur ce sujet.

COLLABORATIONS

AASQAs

Laboratoires d'analyse de pesticides

11. DUREE DES TRAVAUX

Cette étude prospective sera effectuée sur un an.