



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

# **Pesticides dans l'air ambiant**

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

Convention 31/2001

*F. MARLIERE*

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

Décembre 2002

# Pesticides dans l'air ambiant

## *Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air*

Convention 31/2001

22 mai 20032

### PERSONNES AYANT PARTICIPE A L'ETUDE

F. Marliere – N. Bocquet – A. Fievet – M. Rouez

Ce document comporte 66 pages (hors couverture et annexes).

	<b>Rédaction</b>	<b>Vérification</b>	<b>Approbation</b>
<b>NOM</b>	Fabrice MARLIERE	Rémi PERRET	Martine RAMEL
<b>Qualité</b>	Ingénieur à l'Unité AIRE	Responsable de l'Unité AIRE	Direction des Risques Chroniques
<b>Visa</b>			

## TABLE DES MATIERES

<b>1. RÉSUMÉ</b> .....	<b>4</b>
<b>2. INTRODUCTION</b> .....	<b>8</b>
<b>3. CAMPAGNES DE MESURES</b> .....	<b>9</b>
3.1 Mesures dans l'air ambiant .....	9
3.2 Mesures dans les eaux de pluie .....	20
<b>4. INTERCOMPARAISON (EXTRACTION/ANALYSE)</b> .....	<b>21</b>
4.1 Introduction .....	21
4.2 Description de l'essai .....	22
4.3 Traitement statistique des résultats .....	26
4.4 Résultats partiels .....	26
<b>5. MÉTHODOLOGIE DE PRÉLEVEMENT ET D'ANALYSE</b> .....	<b>50</b>
5.1 Mesure du glyphosate .....	50
5.2 Essais de solvant d'extraction .....	51
5.3 Comparaison ASE – Soxhlet / dichlorométhane.....	52
5.4 Essais de perçage sur préleveur haut débit.....	55
5.5 Proposition d'un protocole de mesure des pesticides .....	57
<b>6. LISTE DES ANNEXES</b> .....	

## 1. RESUME

---

Le présent document regroupe les travaux réalisés dans les différents thèmes concernant les pesticides dans l'air ambiant :

- Campagnes de mesures sur le terrain
- Intercomparaison des laboratoires susceptibles de réaliser les analyses pour les AASQAs
- Essais méthodologiques

### Campagnes de mesures

Les résultats de la campagne de mesures réalisée en Champagne-Ardenne en site urbain et en site rural à l'automne 2001 et exploités en 2002 montrent un niveau de fond faible, inférieur au  $\text{ng/m}^3$ , pour l'ensemble des composés. A une exception près - l'endosulfan  $\beta$ , uniquement présent à Reims,- ce sont les mêmes 11 composés qui ont été retrouvés sur les deux sites de mesure, mais dans des proportions différentes, avec le lindane (concentration maximale  $0.7 \text{ ng/m}^3$ ) comme principal constituant du fond ambiant. On aura pu noter que les concentrations sont légèrement supérieures en site urbain qu'en site rural. De plus, le nombre des composés détectés est globalement supérieur à Reims, peut être en raison des usages municipaux (désherbage voirie,...). On signalera que des échantillons d'eaux de pluie recueillis sur les même sites n'ont donné lieu à aucune détection de substance phytosanitaire appartenant à la liste recherchée.

Deux campagnes de mesures d'une semaine chacune ont été réalisées en Bourgogne en collaboration avec Atmos'air et avec la participation de Lig'air, l'une fin avril après la période de traitements herbicides, l'autre fin mai lors de la période de traitements insecticides et fongicides de la vigne et des grandes cultures. Trois sites ont fait l'objet d'une surveillance simultanée. Pour la première campagne, les niveaux de concentration des composés détectés sont très faibles, signe de l'absence de traitement lors de cette période. On n'observe pas non plus de phénomène de revolatilisation de traitements antérieurs. Pour la seconde campagne, de nombreux composés se retrouvent dans un domaine de concentration faible ( $<1 \text{ ng/m}^3$ ). Dans le même temps, on remarque que d'autres se détachent et évoluent nettement, notamment le folpel et le fenpropimorphe, indiquant un traitement fongicide en cours ou récent (revolatilisation). On peut avancer la même interprétation pour l'oxadiazon (herbicide) pour lequel les concentrations sont assez élevées. Ils ne sont pas observés au même niveau de concentration sur l'ensemble des sites ce qui peut être expliqué par la direction dominante des vents au cours de cette campagne. Les mesures dans les eaux de pluie apportent des résultats cohérents avec les mesures atmosphériques

Une campagne conjointe INERIS/CEMAGREF/AIR LANGUEDOC-ROUSSILLON a été réalisée à Montpellier afin de caractériser l'élément source d'une pollution atmosphérique issue des pratiques agricoles de luttés phytosanitaires. Dans le cas présent, il s'agit de pulvérisation de pesticides sur la vigne. Les travaux en 2002, suite à une première campagne de mesures en 2001, se sont attachés à préciser les quantités déposées sur le sol et le feuillage de la culture visée, et celles émises dans l'atmosphère. De fortes concentrations de folpel, allant jusqu'à  $52 \text{ ng.m}^{-3}$ , ont été détectées durant plusieurs jours sur le site urbain de Montpellier Sud. La détection de telles concentrations ne peut provenir que d'un traitement effectué sur un site peu éloigné du lieu de prélèvement et de sa volatilisation post-traitement. Sur le même site, l'endosulfan-a est présent tout au long de la campagne avec des concentrations qui dépassent les  $10 \text{ ng/m}^3$  en début de campagne, pour revenir rapidement au niveau du bruit de fond. Ces dernières valeurs sont proches de celles obtenues en 2001 sur le site du CEMAGREF. L'endosulfan-b est lui aussi systématiquement détecté et se situe plutôt au niveau du bruit de fond. D'autres substances présentent les mêmes caractéristiques, à savoir, l'atrazine, le malathion, le parathion, le tébuconazole, la terbuthylazine, l'atrazine, l'oxadiazon. Les autres composés (dichlorvos, alachlore, diazinon, ...) détectés épisodiquement sont mesurés au niveau de valeurs de fond. Pour ce qui est du bilan de pulvérisation (site du CEMAGREF), les retombées au sol présentent des proportions entre le chlorpyrifos, le folpel et le krésoxim-méthyl qui sont globalement cohérentes en ordre de grandeur par rapport à la composition de la solution de traitement. Les pourcentages de retombées au sol représentent 5 % pour le krésoxim-méthyl, 9 % pour le folpel et 12 % pour le chlorpyrifos-éthyl. Par rapport à la quantité théorique pulvérisée par tranche de feuillage, on observe un taux de déposition sur le feuillage de 84 % pour le folpel, contre 23 % pour le krésoxim-méthyl et 18 % pour le chlorpyrifos-éthyl. Il semble donc que la quantité retenue sur le feuillage fasse intervenir d'autres facteurs que la simple composition de la solution pulvérisée. Pour le compartiment atmosphérique, on constate que le folpel et le chlorpyrifos-éthyl présentent des concentrations similaires bien que présents dans des proportions différentes dans la solution de pulvérisation. Après 6 jours, les concentrations relevées sont du même ordre que celles mesurées avant traitement, et représentent moins de 1 % des concentrations maximales observées pour le folpel et le chlorpyrifos-éthyl, et moins de 10 % pour le krésoxim-méthyl. On peut remarquer que le bilan matière du folpel est très satisfaisant puisque l'on retrouve près de 95 % de la pulvérisation sur le sol et les feuilles. Les bilans des deux autres substances présentent un déficit important qui ne peut être compensé par la fraction atmosphérique (quelques %). Les réflexions seront poursuivies avec le CEMAGREF afin d'expliquer ce bilan variable selon les substances.

Des campagnes de prélèvements d'eaux de pluies menées conjointement avec Atmo Champagne-Ardenne, puis Oramip, ont enfin été effectuées. Les duplicats se recourent bien dans l'ensemble. A noter les concentrations de quelques composés qui dépassent les  $0.1 \text{ microg/l}$  (valeur limite pour les eaux potables). On peut conclure qu'un prélèvement unique suffit à renseigner sur la qualité de cette eau et que des périodes de collecte assez longues de l'ordre d'une semaine permettent de fournir des informations avec une fréquence satisfaisante. Les données sont actuellement insuffisamment nombreuses pour établir un lien entre la fraction atmosphérique et la fraction soluble.

## Intercomparaison des laboratoires d'analyses

Une intercomparaison a été menée auprès de 12 laboratoires susceptibles de réaliser les analyses de pesticides pour les AASQAs répartis sur le territoire national, et portant sur 27 composés de la liste « INERIS ». L'expérimentation a porté sur une dizaine d'échantillons à différentes concentrations. Les laboratoires étaient informés de la liste des molécules à rechercher, ainsi que des gammes de concentration. Parmi cette liste, chaque laboratoire a analysé les composés pour lesquels il possédait un savoir-faire, ce dernier n'appartenant pas forcément au domaine de l'air.

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

Il en ressort que quelques laboratoires se distinguent par leurs très bons résultats, d'autres présentent des limites de détection insuffisantes, d'autres encore montrent des difficultés analytiques pour quelques composés. La présence d'impuretés atmosphériques a semblé gêner quelques laboratoires.

## Essais méthodologiques

Cette partie de programme comprend :

- la réalisation d'essais méthodologiques relatifs au piégeage du glyphosate. Ils concluent à la sélection du tube Orbo 47, après avoir ôté la laine de quartz, en tant que support de piégeage dédié au glyphosate et à son métabolite principal (AMPA). Le prélèvement sera effectué via une pompe de type individuelle à faible débit. Une phase d'essais de validation sur le terrain est à programmer lors d'une période de traitement herbicide par le glyphosate.
- la réalisation d'une série de tests destinés à valider l'utilisation du dichlorométhane en tant que solvant d'extraction a été réalisée. En effet, l'utilisation du dichlorométhane seul en tant que solvant d'extraction des pesticides n'est pas très répandue et quelques composés parmi la liste INERIS présentent des rendements d'extraction qui pourraient être améliorés en changeant de solvant. Les taux de récupération du dichlorométhane ont été confrontés à ceux de mélanges acétone/hexane. Les essais ont été réalisés sur mousses dopées puis extraites à l'ASE. Il en ressort que le dichlorométhane n'est pas le meilleur solvant dans certains cas, on peut citer en exemple le chlorpyrifos ou le tébuconazole, mais qu'il fournit les meilleurs rendements en moyenne sur l'ensemble des molécules de la liste INERIS.

- La comparaison des taux de récupération après extraction au soxhlet ou à l'ASE sur des mousses dopées. En effet, l'ASE accélère les processus d'extraction traditionnels en utilisant des solvants à des températures et une pression élevées. Cette automatisation doit permettre une meilleure reproductibilité des résultats. L'appareil autorise, en environ six heures, le conditionnement de 48 mousses (4 jours par soxhlet) ou l'extraction automatique de douze échantillons (48 h par soxhlet). On a pu remarquer une baisse du taux de récupération de l'ASE par rapport au soxhlet pour la trifluraline, le chlorothalonil, le dichlorvos, le fenpropimorphe et le lindane. Pour l'ensemble des autres composés, les résultats sont légèrement plus faibles voire comparables. Les résultats sont néanmoins acceptables pour une grande majorité de substances, aussi, compte-tenu des gains de temps apportés par cette technique, les extractions seront désormais réalisées à l'ASE.

- Quelques essais de perçage et de répartition des composés sur les supports de collecte ont été effectués dans le but de préciser la validité des prélèvements faits sur le terrain. Ils ont été réalisés en dynamique, à un débit de 30 m<sup>3</sup>/h, et pour une durée équivalente à celle d'un prélèvement réel soit 24h. Le dopage a été effectué sur le filtre de quartz en répartissant le dépôt en plusieurs points de la surface. La mousse PUF utilisée en aval du filtre a une hauteur de 50 mm.

Il en ressort que quelques composés sont très mal retenus sur les supports. Il s'agit de la trifluraline et du dichlorvos pour lesquels on ne récupère quasiment plus de matière. Le lindane présente lui aussi un faible taux de récupération, de l'ordre de 25%. On notera que ces composés font partie des plus volatils, et l'on peut s'interroger sur la validité des données de terrain pour ces cas particuliers. Pour le reste, les taux de récupération sont globalement assez satisfaisants puisque compris entre 65 % et 100 %. La répartition entre phase gazeuse et phase particulaire de chaque composé a été déterminée.

- la rédaction d'un protocole qui se focalise sur les prélèvements haut débit effectués à l'aide d'un Digital DA80. Il a été rédigé dans le cadre du groupe d'apprentissage « pesticides » et sa présentation s'inspire de la trame du document EPA TO4A. Basé sur les méthodologies employées par l'INERIS, Il constitue un document de référence à l'intention des AASQAs qui souhaitent démarrer des campagnes de mesures de pesticides. Cependant, les variantes mises en œuvre par certaines AASQAs ayant acquis une certaine expérience dans ce domaine ont également été notées. Cette première version demande à être complétée au niveau des recommandations, notamment au niveau de la gestion des blancs, et la description de la partie analytique simplifiée, celle-ci étant moins à destination des AASQAS que des laboratoires d'analyse.

Ces essais méthodologiques seront à confirmer ou à compléter au cours du programme 2003.

## 2. INTRODUCTION

---

Le programme 2002 prévoyait la réalisation de campagnes de mesures des pesticides sur la base de la liste de substances constituée en 2001.

Les AASQAs concernées ont été :

- Atmosf'Air (Dijon) pour deux campagnes de mesures distinctes lors de traitements non-contrôlés (cultures différentes ou comparaison globale avant/après traitement). Lig'air a été associé à ces campagnes pour des essais d'intercomparaison de méthodes de prélèvement.
- Air Languedoc-Roussillon pour des mesures ambiantes en périphérie urbaine de Montpellier lors d'un traitement contrôlé (collaboration CEMAGREF). L'AASQA a apporté sa contribution matérielle à cette campagne.

A noter que ces campagnes ont été de courtes durées (1 à 2 semaines).

- ORAMIP et Atmo Champagne-Ardenne qui incluent des mesures de pesticides dans les eaux de pluies dans le cadre de leurs programmes respectifs. Le LCSQA/INERIS a apporté sa contribution à ces mesures au titre des comparaisons des méthodes de collecte et d'analyse des eaux de pluie.

Des mesures atmosphériques étaient prévues en parallèle par ces AASQAs.

Les autres aspects ont porté :

- sur la poursuite d'essais méthodologiques analytiques concernant la mesure du glyphosate, composé très employé tant en secteur agricole qu'en usage municipal ou privé qui nécessitera vraisemblablement un prélèvement dédié, la comparaison des extractions faites sur ASE ou Soxhlet et la validation du solvant d'extraction,
- quelques essais d'orientation portant sur la migration des composés sur les supports de piégeages (dopages dynamiques).
- sur la réalisation d'une intercomparaison analytique basée sur le modèle des essais d'aptitude, à savoir, la mise en œuvre de méthodologies analytiques propres à chaque laboratoire participant sur des échantillons connus,
- la participation au groupe d'apprentissage « pesticides »



### 3. CAMPAGNES DE MESURES

---

#### 3.1 MESURES DANS L'AIR AMBIANT

##### 3.1.1 Champagne-Ardenne

Initiée dans le cadre du PRQA Champagne-Ardenne (Plan Régional de la Qualité de l'Air), une campagne de mesure de 3 semaines a été réalisée en octobre 2001 par l'INERIS sur deux sites de mesure distincts, le premier en milieu urbain (Reims), le second en milieu rural (Somme-Vesle, proche de Chalon). Ils ont fait l'objet d'un suivi simultané tant sur l'air ambiant (recueil quotidien) que sur les eaux de pluies (recueil hebdomadaire). Elle a requis la participation de personnels sur chacun des sites pour les mesures journalières : le Lycée Agricole de Somme-Vesle, pour le site rural, ATMO Champagne Ardenne pour le site urbain. L'INERIS a pris en charge les analyses des prélèvements.

Ces mesures constituent une première étape dans le dépistage des substances phytosanitaires en Champagne Ardenne. Elles ont permis, compte tenu de la saison (automne), de faire un point zéro et de connaître le niveau de fond sans doute permanent, hors période de traitement.

L'annexe 1 regroupe les tableaux de concentrations observées quotidiennement sur chaque site de prélèvement.

Les tableaux 1 et 2 présentent les résultats synthétiques des prélèvements réalisés respectivement sur le site de Reims et de Somme-Vesle. Ils regroupent les concentrations moyennes hebdomadaires en  $\text{ng/m}^3$ , les composés non détectés et ceux détectés sans être validés. La fréquence d'apparition (nombre de quantification) de chaque composé est aussi renseignée, avec la répartition globale gaz/particule observée au cours de la campagne. La présence d'une tendance constante dans la distribution de la concentration de quelques composés est mentionnée par «Qté>», c'est par exemple le cas du lindane majoritairement détecté dans la phase gaz avec des concentrations systématiquement supérieures à celles de la phase particulaire, le diazinon présente des caractéristiques inverses. On notera que certains composés se comportent différemment au niveau de la répartition des concentrations selon le site considéré. Ainsi l'endosulfan- $\alpha$  a une tendance commune à être plus fréquemment identifié dans la phase gazeuse, mais les concentrations les plus élevées sont retrouvées dans la mousse (phase gazeuse) pour le site de Reims, et dans les filtres (phase particulaire) pour le site de Somme-Vesle.

L'observation des résultats montre un niveau de fond faible, inférieur au  $\text{ng/m}^3$ , pour l'ensemble des composés. A une exception près - l'endosulfan  $\beta$ , uniquement présent à Reims,- ce sont les mêmes 11 composés qui ont été retrouvés sur les deux sites de mesure, mais dans des proportions différentes. Les plus «abondants» se retrouvent d'un site à l'autre, avec le lindane (concentration maximale de  $0.7 \text{ ng/m}^3$ ) comme principal constituant du fond ambiant. On aura pu noter que les concentrations sont légèrement supérieures en site urbain qu'en site rural. On peut avancer l'influence de la température légèrement plus élevée en ville pour expliquer ce phénomène dans le cas des composés gazeux (analysés dans les mousses PUF). De plus, le nombre des composés détectés est globalement supérieur à Reims, peut être en raison des usages municipaux (désherbage voirie,...). La répartition gaz/particules a pu être constatée et vérifiée pour certains composés tels le lindane (gaz), l'oxadiazon (particule) ou encore l'endosulfan-alpha plus présent sous forme gazeuse que particulaire.

On signalera que des échantillons d’eaux de pluie recueillis sur les mêmes sites n’ont donné lieu à aucune détection de substance phytosanitaire appartenant à la liste recherchée.

Enfin une contamination aléatoire aux phtalates de quelques échantillons de mousses a été constatée, et a nécessité une étape de purification préalable à l’analyse. Son origine n’a pu être identifiée. Il a été vérifié que les sachets plastiques utilisés pour l’emballage individuel des mousses ne relargaient pas ce type de composés dans le cas d’une conservation de plusieurs jours à température ambiante.

**Tableau synthétique des résultats de la campagne  
Champagne-Ardenne du 04/10/01 au 24/10/01  
Lieu : Reims**

	Concentration moyenne			Fréquence	
	Semaine 1	Semaine 2	Semaine 3	Mousse	Filtre
alachlore	ND	ND & ND*	ND		
atrazine	< 0,061	ND	0,067	2	0
carbaryl	ND & ND*	ND*	ND*		
chlorothalonil	ND & ND*	ND*	ND & ND*		
chlorpyrifos éthyl	< 0,058	< 0,062	< 0,070	11	0
deltaméthryne	ND & ND*	ND & ND*	ND & ND*		
diazinon	0,026	0,027	0,031	13	17 (Qté >)
dichlorvos	0,109	0,038	0,040	13	5
diflufenicanil	ND & ND*	ND & ND*	ND & ND*		
diuron	ND & ND*	ND & ND*	ND & ND*		
endosulfan alpha	0,060	0,088	0,110	17 (Qté >)	9
endosulfan beta	0,044	0,047	0,048	4	2
fenoxaprop ethyl	ND & ND*	ND & ND*	ND & ND*		
folpel	ND & ND*	ND*	ND*		
isoproturon	ND & ND*	ND*	ND*		
lindane	0,304	0,143	0,274	17 (Qté >)	14
malathion	0,017	0,019	0,019	0	10
métolachlore	ND	ND	ND		
oxadiazon	0,047	0,051	0,061	0	16
parathion methyl	0,018	0,018	0,031	8	16
perméthrine trans	ND	ND	ND		
perméthrine cis	ND	ND	ND		
propoxur	ND*	ND & ND*	ND*		
tau-fluvalinate	ND & ND*	ND & ND*	ND & ND*		
tébuconazole	ND	ND	ND		
terbuthylazine	0,05	0,053	0,060	2	6
trifluraline	0,54	ND*	0,11	1	2

ND

Non détecté

ND\*

Présence d'un pic mais non identifié en tant que pesticide

Concentration

ng/m3

**Tableau 1**

Tableau synthétique des résultats de la campagne Champagne Ardennes  
du 04/10/01 au 24/10/01  
Lieu : Châlon

	Concentration moyenne		Fréquence	
	Semaine 1-2	Semaine 3-4	Mousse	Filtre
alachlore	ND	ND		
<b>atrazine</b>	<b>&lt;0,060</b>	ND	2	0
carbaryl	ND*	ND & ND*		
chlorothalonil	ND*	ND & ND*		
<b>chlorpyrifos éthyl</b>	<b>&lt; 0,057</b>	ND	1	0
deltamétryne	ND & ND*	ND & ND*		
<b>diazinon</b>	<b>0,020</b>	<b>0,021</b>	8	6
<b>dichlorvos</b>	ND	<b>0,059</b>	1	1
diflufenicanil	ND & ND*	ND & ND*		
diuron	ND & ND*	ND & ND*		
<b>endosulfan alpha</b>	<b>0,033</b>	<b>0,034</b>	12	6 (Qté >)
endosulfan beta	ND	ND		
fenoxaprop ethyl	ND & ND*	ND & ND*		
folpel	ND & ND*	ND & ND*		
isoproturon	ND*	ND & ND*		
<b>lindane</b>	<b>0,114</b>	<b>0,11</b>	12 (Qté >)	9
<b>malathion</b>	<b>0,016</b>	<b>0,025</b>	0	4
métolachlore	ND	ND		
<b>oxadiazon</b>	<b>0,058</b>	ND & ND*	0	1
<b>parathion methyl</b>	<b>0,029</b>	<b>0,072</b>	5 (Qté >)	9
perméthrine trans	ND	ND		
perméthrine cis	ND	ND		
propoxur	ND & ND*	ND & ND*		
tau-fluvalinate	ND & ND*	ND & ND*		
tébuconazole	ND	ND		
<b>terbuthylazine</b>	<b>0,063</b>	<b>0,072</b>	5	6
<b>trifluraline</b>	<b>0,091</b>	ND*	1	0

ND Non détecté

ND\* Présence d'un pic mais non identifié en tant que pesticide

Concentration ng/m3

Tableau 2

### 3.1.2 Bourgogne

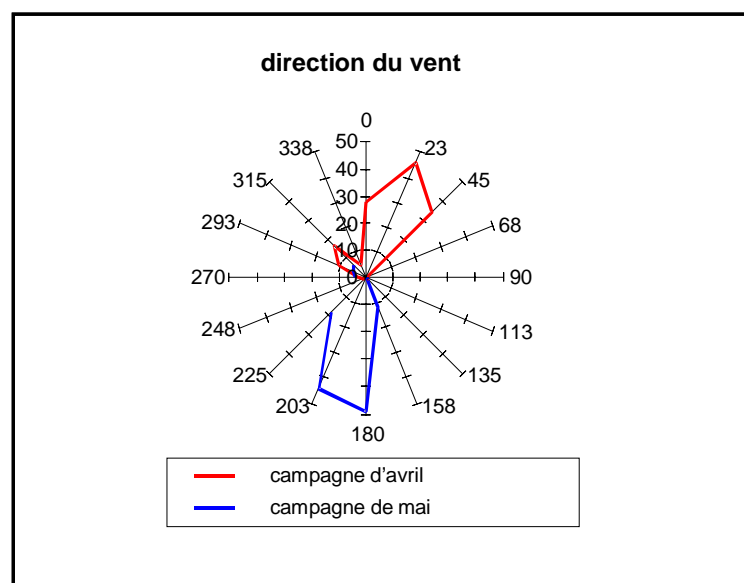
Deux campagnes de mesures d'une semaine chacune ont été réalisées en collaboration avec Atmosf'air et avec la participation de Lig'air, l'une fin avril après la période de traitements herbicides, l'autre fin mai lors de la période de traitements insecticides et fongicides de la vigne et des grandes cultures. Trois sites ont fait l'objet d'une surveillance simultanée. Le premier, équipé d'un Partisol prélevant à la cadence d'un prélèvement hebdomadaire, était situé au centre de Nuits-St-George, considéré en zone viticole. Le second était localisé sur l'aérodrome de Nuits-St-George et était équipé d'un Digital et d'un Partisol prélevant respectivement à la cadence d'un prélèvement quotidien et d'un prélèvement hebdomadaire, de deux pluviomètres et d'une station météo. Il constitue un site intermédiaire entre la viticulture et la grande culture. Le dernier site était localisé à la mairie de Vosne-Romanée en limite de parcelles viticoles, et était équipé d'un Digital prélevant quotidiennement. Les préleveurs étaient équipés de têtes TSP. Le débit du Digital était fixé à 30 m<sup>3</sup>/h. L'INERIS et ATMOSF'AIR se sont partagés la gestion des prélèvements. Les analyses ont été prises en charge par l'INERIS. L'objectif était, outre de répondre partiellement aux interrogations du PRQA, de déterminer les niveaux de concentrations après et pendant traitement tout en comparant les données du Digital et du Partisol pour les deux sites équipés, et de faire le lien avec les eaux de pluie pour le site de l'aérodrome. La figure 1 localise les sites de mesures sur la carte régionale.

Il est précisé que les trois sites sont distants de 2 kilomètres maximum les uns des autres.

Lors de la campagne de mai, on a pu observer un traitement par tracteur/pulvérisateur sur le site de Vosne-Romanée, et un autre par hélicoptère à proximité de l'aérodrome.

La rose des vents de chaque campagne (voir ci-dessous) indique une orientation Nord-Nord/Est en avril, Sud-Sud/Ouest en mai.

Les résultats des mesures sont présentés en annexe 2.



Rose des vents des campagnes de Bourgogne

Pour la première campagne, les niveaux de concentration des composés détectés sont très faibles, signe de l'absence de traitement lors de cette période. On n'observe pas non plus de phénomène de revolatilisation de traitements antérieurs. On note une assez bonne concordance des substances détectées sur les différents sites, à quelques produits près mais étant donné les faibles concentrations mesurées on passe facilement de la situation « non-détecté » au « inférieur à ». On remarque toutefois quelques concentrations ponctuellement plus élevées pour certaines substances, ainsi le lindane qui présente une pointe de concentration sur S1 et S2 le 23/04, idem pour la terbuthylazine (S1 et S2 le 24/04), et le fenpropimorphe (S2 uniquement le 24/04).

La comparaison Digital/Partisol pour le site S2 permet de constater des écarts de concentrations plutôt faibles entre les deux préleveurs, les ordres de grandeurs sont bien respectés. Les seules divergences constatées sont liées aux très faibles concentrations que le Partisol ne détecte pas systématiquement. On notera que le site S3 présente quasiment les mêmes niveaux de concentrations que sur S2, mettant ainsi en évidence des similitudes liées à la proximité des sites. Les divergences entre Partisol apparaissent là encore pour les substances dont les concentrations sont les plus faibles. Il est à remarquer que la trifluraline a été détectée sur ce site S3, et non sur S2, alors que le Digital présente une concentration moyenne hebdomadaire non négligeable de  $0.2 \text{ ng/m}^3$ .

Bien qu'il n'y ait pas eu d'épisode pluvieux lors de cette campagne, les collecteurs de pluie ont été rincés au dichlorométhane et ces échantillons ont été analysés. L'analyse de ce dépôt sec permet de détecter plusieurs substances: la terbuthylazine, le lindane, l'oxadiazon et les isomères alpha et bêta de l'endosulfan. Ces composés ont été simultanément détectés dans les prélèvements atmosphériques des sites suivis.

La seconde campagne souffre d'un déficit d'information au niveau de certains filtres qui ont été détériorés lors de l'analyse.

On note là encore une assez bonne concordance entre les substances détectées sur Digital (Sites S1 et S2). Les substances absentes lors de la première campagne sont quasiment les mêmes. De nombreux composés se retrouvent dans un domaine de concentration faible ( $<1 \text{ ng/m}^3$ ). Dans le même temps, on remarque que d'autres se détachent et évoluent nettement, notamment le folpel en fin de semaine sur S1, de même que le fenpropimorphe toujours sur S1, indiquant un traitement fongicide en cours ou récent (revolatilisation). On peut avancer la même interprétation pour l'oxadiazon (herbicide) pour lequel les concentrations sont assez élevées sur S1 uniquement. Ils ne sont pas observés au même niveau de concentration sur S2 ce qui peut être expliqué par la direction dominante des vents au cours de cette campagne. A noter que le Partisol du site S2 n'a détecté que l'oxadiazon. On notera aussi le cas du chlorpyrifos (insecticide) qui était très peu détecté lors de la première campagne, qui l'est systématiquement dans la seconde et en concentrations légèrement supérieures allant jusqu'à dépasser le  $\text{ng/m}^3$  sur S1 et S2 pour des jours différents. On notera enfin l'absence de trifluraline, systématiquement détectée sur S2 (aussi sur S3) lors de la première campagne.

Les préleveurs Partisol présentent des résultats similaires en terme de substances détectées et de niveau moyen de concentration, mais aussi un certain nombre d'écarts de concentration plus prononcés que dans la campagne d'avril. On note en effet des coefficients allant jusqu'à 3 notamment pour la terbuthylazine, voire 10 pour l'oxadiazon, etc... qui peuvent s'expliquer par une influence notable de la direction du vent dans la dispersion atmosphérique des pesticides lors des périodes de traitements, même dans le cas de sites relativement proches.





**Figure 1**

Les mesures dans les eaux de pluie apportent des résultats cohérents avec les mesures atmosphériques du site considéré (S2). En terme de substances détectées, ce prélèvement est plus proche du Partisol que du Digital. Il comporte 2 substances supplémentaires par rapport au Partisol, le fenpropimorphe et le tébuconazole. On notera l'absence de folpel dans ce prélèvement.

### 3.1.3 Languedoc-Roussillon

Cette campagne conjointe INERIS/CEMAGREF/AIR LANGUEDOC-ROUSSILLON vise en premier lieu à caractériser la source d'une pollution atmosphérique issue des pratiques agricoles de lutttes phytosanitaires. Dans notre cas, il s'agit de pulvérisation de pesticides sur vigne menée sur une parcelle expérimentale du CEMAGREF. Une première campagne de mesure ayant été réalisée en 2001, les partenaires ont réaffirmé leur intérêt de reconduire l'expérience et d'approfondir leur collaboration.

En conclusion de la campagne 2001, plusieurs points d'intérêt avaient été soulevés :

- L'influence de l'ensoleillement et du cycle Jour/Nuit sur la re-volatilisation
- La différenciation des phases gazeuse et particulaire véhiculant les pesticides
- La pertinence de la méthode de bilan envisagée

La campagne s'est déroulée du 12 au 28 juin 2002, avec une date de pulvérisation fixée au 19 juin.

L'INERIS a réalisé un prélèvement à l'aide d'un appareil grand volume, situé en zone urbaine (Montpellier Sud) intégrant les mesures sur un cycle de 24h. Celui-ci a été implanté sur une station fixe du réseau pour permettre d'établir un comparatif des composés identifiés en zone agricole et en zone urbaine.

Au niveau de la parcelle traitée (Montpellier Nord), l'utilisation du mini Partisol, appareillage de taille réduite et autorisant un fonctionnement sur batteries a permis de réaliser des prélèvements au sein de la parcelle en cours de traitement à raison d'un prélèvement par tiers de parcelle. L'appareil est déplacé après chaque prélèvement sur des points repérés où sont effectuées les mesures de dépôts intra-parcelle. Chaque prélèvement intègre un double passage du pulvérisateur à proximité. A ces prélèvements s'ajoutent une mesure « témoin » avant traitement, et trois mesures après traitement (J+1, J+4, J+7). Les têtes de prélèvements utilisées sont des cartouches « spéciation » munies d'un filtre quartz et d'une mousse PUF.

Des prélèvements de feuillage ont été réalisés afin de déterminer les quantités efficaces ayant atteint la cible végétale. Deux collectes préalables au traitement établiront la base de comparaison. Trois collectes réalisées le jour de la pulvérisation +2 heures (temps de séchage estimé), établiront les dépôts. Puis une série de répétition à J+1, J+4 et J+7 nous fourniront une esquisse des phénomènes de re-volatilisation issus du support végétal. Les collectes étaient réalisées à l'aide de gants de protection et de matériel de découpe rincé après chaque échantillonnage.

Le jour de la pulvérisation, les collectes ont été réalisées par des opérateurs munis de combinaison et de protections respiratoires adéquates. Ces prélèvements sont extraits manuellement au dichlorométhane immédiatement après chaque collecte. Les extraits sont ensuite stockés au congélateur.

Les filtres posés au sol, destinés à recueillir les quantités retombant au sol lors du traitement, représentaient une surface de 10 cm sur la largeur de deux rangs. Ainsi ces échantillons, correspondant à un avancement de 10 cm, sont directement reliés aux échantillonnages de feuilles durant la pulvérisation.

La figure 2 illustre la localisation des prélèvements de feuilles et bandes de dépôts par rapport au trajet du tracteur de pulvérisation.

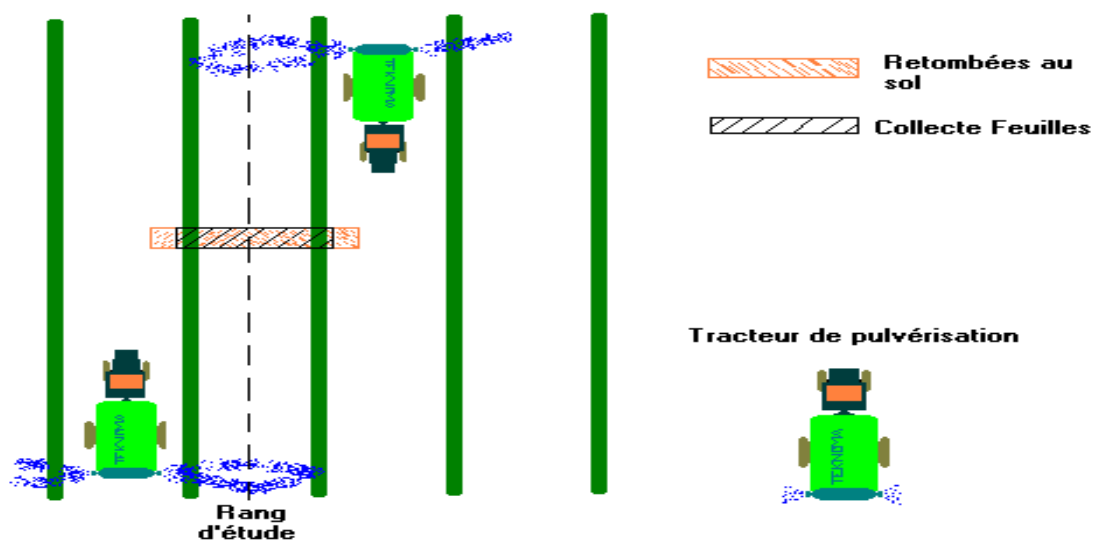


Figure 2

La sélection des substances pulvérisées a été établie à partir des possibilités offertes à l'exploitant et les substances recherchées par l'INERIS et s'est appuyée sur une enquête de voisinage visant à éviter la présence des produits similaires pour le traitement des cultures proches. Les substances retenues ainsi que les quantités dispersées lors du traitement sont présentées dans le tableau 3 ci-dessous.

Lutte Phyto ciblée	Cicadelle	Mildiou	Oidium
Substances actives	Chlorpyrifos-éthyl	Fosétyl-Al / folpel	Krésoxim-méthyl
Produits commerciaux	Dursban 2	Mikal Flash	Stroby DF
Teneur commerciale	228 g/l	50 % / 25 %	50 %
Composition bouillie	7.5 l	20 kg	1 kg
Cuve de 650 l et application 145 l/ha			
g/l	2.63	15.38 / 7.69	0.76
kg/ha	0.38	2.23 / 1.11	0.11

Tableau 3

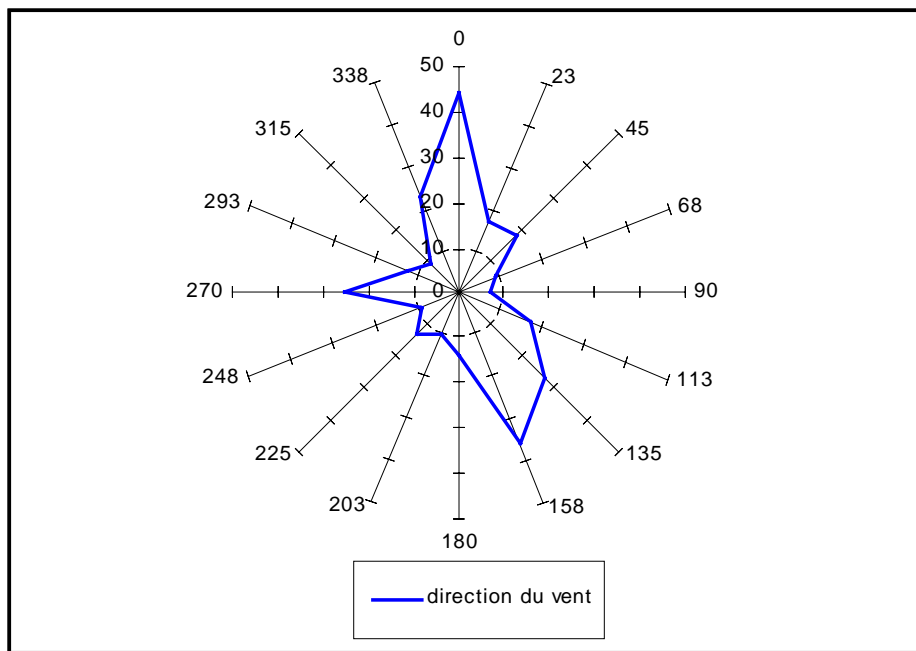
La pulvérisation sur vigne effectuée, a été réalisée par un pulvérisateur traîné pneumatique de la marque Tecnomat<sup>1</sup> (PULSAR). L'opérateur travaillait à une pression de 1.5 bar, afin d'assurer une application de 145 L/ha.

<sup>1</sup> [http://www.tecnoma.com/\\_vignes\\_arbres/fr\\_pneumatiques.htm](http://www.tecnoma.com/_vignes_arbres/fr_pneumatiques.htm)



Les analyses atmosphériques ont été prises en charge par l'INERIS, le CEMAGREF finançant celles des feuilles et des retombées au sol.

Les résultats des mesures urbaines sont présentés en annexe 4. Elles sont à rapprocher de la rose des vents du site pour la période de mesures. On note que les vents sont majoritairement orientés Nord et Sud-Est.



**Rose des vents du site urbain de Montpellier Sud**

La première journée de mesure (15/06/03) ne doit pas être prise en compte dans l'exploitation des résultats en raison d'un dysfonctionnement de l'appareil.

De fortes concentrations de folpel, allant jusqu'à  $52 \text{ ng.m}^{-3}$ , sont détectées durant plusieurs jours. La détection de concentrations aussi élevées ne peut provenir que d'un traitement effectué sur un site peu éloigné du lieu de prélèvement et de sa revolatilisation post-traitement. Par comparaison, ce composé n'a pas été détecté en dehors des périodes de traitement lors des autres campagnes (Bourgogne, Champagne-Ardenne). Les concentrations mesurées dépassent les niveaux habituellement rencontrés (ex : maxi en Bourgogne  $24 \text{ ng/m}^3$ ).

On observe également une concentration élevée de  $3,5 \text{ ng.m}^{-3}$  de krésoxim-méthyl sur une seule journée.

On notera que tous deux sont des fongicides.

L'endosulfan-a est présent tout au long de la campagne avec des concentrations qui se détachent d'un niveau de fond puisqu'elles dépassent les  $10 \text{ ng/m}^3$  en début de campagne, pour revenir rapidement à un niveau proche du bruit de fond. Ces dernières valeurs sont proches de celles obtenues en 2001 sur le site du CEMAGREF.

L'endosulfan-b est lui aussi systématiquement détecté et se situe plutôt au niveau du bruit de fond. D'autres substances présentent les mêmes caractéristiques, à savoir, l'atrazine, le malathion, le parathion, le tébuconazole, la terbuthylazine, l'atrazine, l'oxadiazon.

Les autres composés (dichlorvos, alachlore, diazinon, ...) détectés épisodiquement sont mesurés au niveau de valeurs de fond. On signalera que la plupart d'entre eux ont aussi été détectés lors des campagnes de Bourgogne (sites ruraux viticoles) et de Champagne-Ardenne (1 site urbain et 1 rural) dans les mêmes niveaux de concentration (cas des atrazine, diazinon, endosulfan-b, malathion, oxadiazon, parathion).

On remarquera une valeur supérieure à  $1 \text{ ng/m}^3$  en lindane (polluant organique persistant) au cours de la campagne, et en général un niveau de concentration légèrement supérieur à ceux obtenus lors des campagnes de Reims (Automne) et Dijon (Printemps). Il semble que la teneur ambiante en lindane soit corrélée avec la température ambiante. A noter que le lindane avait aussi été systématiquement détecté dans les mousses lors de la campagne Montpellier 2001, mais à un niveau moindre (moyenne =  $0.2 \text{ ng/m}^3$ , maxi =  $0.45 \text{ ng/m}^3$ ).

Enfin, un insecticide, le chlorpyrifos présente des concentrations significatives qui peuvent elles-aussi être attribuées à un traitement plus ou moins proche.

Dans l'ensemble, les composés identifiés et mesurés correspondent à ceux déjà rencontrés lors de la campagne de 2001, mais avec une fréquence d'apparition plus élevée.

La relation entre les composés présentant les concentrations les plus fortes et le traitement effectué sur la parcelle du CEMAGREF ne peut être envisagée car les dates ne correspondent pas.

Les résultats des mesures réalisées au sein même de la parcelle (retombées au sol, dépôts sur feuilles de vigne, fraction atmosphérique) sont présentés dans l'annexe 3. Compte-tenu des fortes concentrations des substances pulvérisées, un certain nombre de composé n'a pu être mesuré en raison des effets de masquage.

**En ce qui concerne les retombées au sol**, on notera la présence d'autres composés que ceux attendus, principalement le fenpropimorphe, le malathion et le parathion-méthyl étant présent dans une plus faible proportion. **Par rapport à la composition de la solution de traitement, les proportions entre le chlorpyrifos, le folpel et le krésoxim-méthyl sont globalement respectées en ordre de grandeur.** On trouve un coefficient supérieur à 2 entre le chlorpyrifos et le folpel (contre 3 en théorie), et un coefficient de l'ordre de 17 entre le folpel et le krésoxim-méthyl (contre 10 en théorie). On constatera que les valeurs de l'inter-rang 5 sont systématiquement supérieures autres.

Si l'on considère la quantité théorique pulvérisée sur la parcelle (145 l/ha) ramenée à une tranche de vignoble (10 cm x 2 m) faisant l'objet de mesures, et le fait que chaque tranche subit 2 passages du pulvérisateur (voir figure 2 ci-dessus), on constate que **les pourcentages de retombées au sol représentent 5 % pour le krésoxim-méthyl, 9 % pour le folpel et 12 % pour le chlorpyrifos-ethyl.**

Les mesures sur collectes de feuilles présentent des données d'évolution dans le temps des principaux composés.

La colonne « rendement théorique » correspond à la mise en contact dans un flacon d'un volume théorique de solution pulvérisée sur une tranche de vignoble avec des feuilles fraîchement collectées. L'analyse de cet échantillon est sensée fournir une idée de la capacité de fixation théorique des composés sur les feuilles. Par comparaison avec les mesures réalisées le jour du traitement, il apparaît que les valeurs obtenues sont proches dans le cas du krésoxim-méthyl, sous-évaluée (coef. 2) pour le folpel et sur-évaluée (coef. 2) pour le chlorpyrifos-éthyl.

L'évolution des quantités fixées montre qu'à l'exception du krésoxim-méthyl les substances pulvérisées étaient déjà déposées sur les feuilles avant le jour du traitement, et plus particulièrement dans le cas du folpel. On peut traduire cela comme étant un résidu de traitements antérieurs.

Les quantités déposées lors du traitement sont particulièrement importantes pour le folpel comparé aux autres substances. Les proportions théoriques issues de la composition du mélange ne sont plus respectées. L'écart entre le chlorpyrifos et le folpel est de l'ordre de 10 (contre 3 en théorie), et dépasse 35 (contre 10 en théorie) entre le folpel et le krésoxim-méthyl. Il semble donc que la quantité retenue sur le feuillage fasse intervenir d'autres facteurs que la simple composition de la solution pulvérisée. **Par rapport à la quantité théorique pulvérisée par tranche de feuillage, on note ainsi un taux de déposition sur le feuillage de 84 % pour le folpel, contre 23 % pour le krésoxim-méthyl et 18 % pour le chlorpyrifos-éthyl.**

Après le traitement, il semble que la quantité de folpel décroît assez rapidement au départ (environ - 30 % sur les 2 premiers jours), puis plus lentement (environ - 45 % après 6 jours) pour revenir à un niveau assez proche du niveau initial avant traitement. Pour le chlorpyrifos, la perte est rapide et atteint - 75 % dès les premiers jours. Le krésoxim-méthyl présente une décroissance assez régulière dans le temps. On note en effet - 50 % le premier jour, - 60 % le second et - 85 % après 6 jours.

Les mesures atmosphériques réalisées au sein de la parcelle indiquent en premier lieu la présence de folpel et de chlorpyrifos-éthyl en concentrations non négligeables avant la traitement, confirmant ainsi les observations faites sur les feuilles. Le jour du traitement, la majeure partie des composés est collectée sur le filtre. Cette observation ne se vérifie plus les jours suivants le traitement. On observe des concentrations particulièrement élevées lors du traitement **On remarquera que le folpel et le chlorpyrifos-éthyl présentent des concentrations similaires bien que présents dans des proportions différentes dans la solution de pulvérisation.** Les concentrations ambiantes présentent une décroissance très rapide qui s'opère dès le premier jour. **Après 6 jours, les concentrations relevées sont du même ordre que celles mesurées avant traitement, et représentent moins de 1 % des concentrations maximales observées pour le folpel et le chlorpyrifos-éthyl, et moins de 10 % pour le krésoxim-méthyl..**

Compte-tenu des constats faits ci-dessus, on peut remarquer que le bilan matière du folpel est très satisfaisant puisque l'on retrouve près de 95 % de la pulvérisation sur le sol et les feuilles. Les bilans des deux autres substances présentent un déficit important qui ne peut être compensé par la fraction atmosphérique. En effet, si l'on considère le volume d'une tranche de mesures (10 cm x 2 m x 2 m), on constate que la fraction atmosphérique est très faible (quelques %) comparée à la pulvérisation théorique. Ce déficit pourrait s'expliquer par les phénomènes de dérive et de départ vers l'atmosphère par revolatilisation immédiate qui toucheraient plus ces composés que le folpel. Cette réflexion sera poursuivie avec le CEMAGREF.

#### Bilan de la pulvérisation

	quantité pulvérisée par tranche	pourcentage retombées au sol	pourcentage déposé sur feuillage
chlorpyrifos ethyl	15.2 mg	12%	18%
kresoxim methyl	4.4 mg	6%	23%
Folpel	44.6 mg	10%	84%

## 3.2 MESURES DANS LES EAUX DE PLUIE

### 3.2.1 Champagne-ardenne

En collaboration avec Atmo Champagne-Ardenne qui a réalisé des prélèvements d'eaux de pluie sur site viticole sur une période de 2 fois 10 jours, nous avons placé en parallèle 2 collecteurs d'eaux afin de comparer les résultats obtenus. Cette expérience a pour but d'estimer la répétabilité (collecteurs INERIS) et la reproductibilité (comparaison collecteurs INERIS et Atmo) d'un prélèvement. Il faut noter que les préleveurs mis en œuvre sont du même type à savoir à ouverture permanente et non équipé de réfrigérant. Cependant, les collecteurs d'ATMO Champagne-Ardenne sont en verre fumé et à col étroit, contrairement à ceux de l'INERIS. On peut a priori s'attendre à des écarts dans les résultats dus d'une part à l'évaporation et d'autre part à la dégradation photochimique. Ils ont été implantés à une hauteur d'environ 2m. Les analyses de l'AASQA ont été confiées au laboratoire Micro-polluants, celles de l'INERIS à son laboratoire de chromatographie.

Les résultats sont présentés en annexe 5. Les substances détectées sont peu nombreuses, et le lindane est présent comme dans d'autres prélèvement que nous avons réalisé par ailleurs et dans le même ordre de grandeur de concentration.

Les duplicats se recoupent bien (endosulfan-a,terbutylazine,lindane, parathion, ), parfois un peu moins (alachlore, endosulfan-b, tébuconazole,..). A noter les concentrations qui se distinguent nettement des autres pour l'atrazine et la terbuthylazine, et dépassent les 0.1 microg/l (valeur limite pour les eaux potables).

### 3.2.2 Midi-Pyrénées

Dans le cadre du programme « pesticides » d'ORAMIP, des prélèvements d'eaux de pluie ont été réalisés sur une longue période à l'aide d'un préleveur automatisé Eigenbrodt. Celui-ci ne collecte que lors des épisodes pluvieux (capteur de pluie). Les prélèvements sont isolés de la lumière et réfrigérés. Nous nous sommes associés à cette campagne pour une durée de 14 semaines, à raison d'un prélèvement cumulé hebdomadaire. Deux collecteurs à ouverture permanente et non réfrigérés ont été mis en place sur le site de Colomiers (ORAMIP), à proximité du préleveur Eigenbrodt. On peut donc attendre de cette expérience une nouvelle estimation de la répétabilité des mesures sur préleveurs de même type, et de l'influence du type de préleveur sur les résultats. Les analyses d'ORAMIP ont été confiées au laboratoire LARA et celles de l'INERIS à son laboratoire de chromatographie.

Les résultats sont présentés en annexe 5. On notera la quasi-absence d'atrazine et les maxima qui se présentent pratiquement tous mi-août. On constate des valeurs très fortes en endosulfan-b, lindane, chlorpyrifos, et trifluraline qui dépassent les 0.1 microg/l. Enfin, quelques substances sont systématiquement détectées (endosulfan-a, lindane, oxadiazon, endosulfan-b). Le métolachlore et la trifluraline sont détectés uniquement à partir de septembre, le parathion uniquement en août. Dans l'ensemble les résultats des duplicats sont assez concordants bien que l'on puisse trouver quelques exceptions parmi lesquelles celle concernant l'endosulfan-b et la 5ème semaine qui est particulièrement remarquable.

La comparaison des mesures avec ORAMIP n'a pu être effectuée en raison l'absence de données comparatives liées à des limites de quantification sans doute différentes de l'INERIS, ou au fait que les mesures sur retombées totales que nous avons réalisées augmentent sensiblement la quantité de matière collectée. Les mesures du LARA montrent néanmoins la présence de trifluraline et de métolachlore dans 2 échantillons.

En conclusion de ce chapitre consacré aux mesures dans l'eau de pluie, il apparaît qu'un seul prélèvement suffit à renseigner sur la qualité de cette eau et que des périodes de collecte assez longues de l'ordre d'une semaine permettent de fournir des informations avec une fréquence satisfaisante. Les données sont actuellement insuffisamment nombreuses pour établir un lien entre la fraction atmosphérique et la fraction soluble. La mise en place de ces mesures sur des périodes importantes de suivi pourrait permettre de suivre l'évolution des composés solubles et d'établir des corrélations avec des mesures atmosphériques combinées.

## 4. INTERCOMPARAISON (EXTRACTION/ANALYSE)

---

### 4.1 INTRODUCTION

Une phase préliminaire avait d'ores et déjà été réalisée l'an dernier en adressant à trois laboratoires des mousses dopées par des quantités connues de produits phytosanitaires. Au regard des résultats obtenus, il était apparu nécessaire de renouveler ce type d'essai en élargissant le cercle des laboratoires participants. Ce nouvel essai a été effectué de manière non officielle en vue du recensement des méthodes analytiques mises en œuvres et dans le but d'observer les écarts ou équivalences des résultats et de connaître les capacités des laboratoires à répondre aux besoins de sous-traitance analytique des AASQAs.

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

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

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

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

## **4.2 DESCRIPTION DE L'ESSAI**

### **4.2.1 liste des participants**

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

La liste des laboratoires participants (et des personnes contactées) est la suivante :

**Micropolluants Technologie**

*Dr Lafargue*  
Tel : 03 82 88 22 90  
Z.I. du Gassion  
BP 80293  
57108 Thionville

**Cereco**

*Mr Bourdon*  
Tel : 03 27 21 71 71  
Avenue Jean Monnet  
59111 Lieu St Amand

**Léres**

*Mme Aimé-Chaumet*  
Tel : 02 99 02 29 30  
Avenue du professeur  
Léon Bernard  
35043 Rennes

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

*Mr Dupeyron*  
Tel : 05 56 01 84 00  
1 rue du Professeur Vèzes  
33300 Bordeaux

**Laboratoire LARA**

*Mme Alonso Stéphanie*  
Tel : 05 61 49 24 28  
75 voie du TOEC  
31300 Toulouse

**Laboratoire d'analyses  
de Brest Océan**

*Mr Dussauze*  
Tel : 02 98 34 11 00  
120 rue A. De Rochon  
BP 52  
29280 Plouzané

**IanESCO Chimie**

*Mme Gourmaud Marie-Jeanne*  
Tel : 05 49 44 76 13  
3 rue Raoul Follereau  
BP 90974  
86038 Poitiers

**Wolff Environnement**

*Mr Hennequin*  
Tel : 01 69 36 51 89  
7 rue Jean Mermoz  
Z.I. St Guenault  
91031 Evry

**Institut Pasteur**

*Mr Lacoste Philippe*

Tel : 03 20 87 73 62

1 rue du Professeur Calmette

BP 245

59019 Lille

**CARSO**

*Mr Schnepf / Mme Telouk*

Tel : 06 73 67 78 95

321 avenue Jean Jaurès

69362 Lyon

**CEDRA**

*Mr Tsaconaf*

Tel : 03 80 32 03 10

3 rue de Mardors

21560 Couternon



## 4.2.2 Réalisation des échantillons

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

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

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

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

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

En pratique, l'ensemble des manipulations de cet essai (dopage, emballage, étiquetage,...) a été réalisé par un opérateur unique. Les dopages d'une même série ont été effectués le même jour, et le temps de conservation des échantillons est identique pour une même série. Par concentration, l'attribution des échantillons à chaque laboratoire se fait aléatoirement.

Les mousses dopées, emballées et étiquetées (stockées au congélateur) ont été placées au hasard dans des cartons rembourrés et munis de pains de glace puis ont été envoyées en colis « express » réfrigérés. 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.

### 4.3 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. Trois applications sont utilisées:

1. un logiciel de saisie des données fonctionnant sous Microsoft Access 97
2. une application de traitement statistique fonctionnant sous Microsoft Excel pour PC
3. enfin, également sous Excel, la vérification de l'homogénéité des matériaux d'essais.

Le traitement peut se résumer aux étapes suivantes :

- Saisie des résultats
- 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
- Vérification de l'homogénéité des échantillons préparés

On trouvera en annexe 7, le détail, étape par étape, de l'exploitation statistique réalisée.

### 4.4 RESULTATS

Les résultats partiels 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 et détaillée en annexe.

Un numéro a été attribué à chaque laboratoire afin de préserver la confidentialité des résultats

#### 4.4.1 Résultats bruts

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

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

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

Deux tableaux synthétisent ensuite les données des tableaux précédents par substance, en reprenant les quantités dopées, les moyennes et écart-types des résultats et précisent l'incertitude élargie constatée sur l'ensemble des résultats d'analyse d'une part, sur les seuls résultats du laboratoire organisateur d'autre part. L'incertitude est exprimée en pourcentage de la concentration théorique. On note que les résultats des mesures présentent des incertitudes moyennes de l'ordre de 30 % quelle que soit la concentration de dopage. L'incertitude sur les dopages réalisés par l'INERIS est de l'ordre de 6 à 10 %, avec une tendance décroissante en moyenne avec la quantité dopée.

Les graphiques présentant les résultats par laboratoire exprimés en pourcentage d'écart par rapport à la valeur théorique sont regroupés en annexe 8.

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

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

NR : non renseigné.

Concentration C1 : résultats des onze participants à l'essai d'intercomparaison d'analyses de pesticides fixés sur mousses PUF																														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	INERIS	[C] théorique	Moy (µg)	Ectype (g)	µ-C2(g)	µ+12(g)													
alachlore	1,99	1,73	1,67	1,89	1,2	1,1	1,83	1,93	1,75	1,83	1,3	1,3	2,27	2,18	0,72	1,67	1,67	1,35	1,82	<1	<1	1,857	1,617	2,18	1,63	0,37	0,90	2,37		
atrazine	0,59	0,61	0,55	0,54					0,69	0,7	1,1	0,8	1,14	0,96	0,22	0,58	0,58	0,63	0,8	<1	<1	0,94	0,971	0,71	0,71	0,24	0,23	1,19		
carbaryl	0,22	0,28	0,28	0,31					0,565	0,54	0,9	1,1	<0,02	<0,02	0,38			0,64	0,65	<1	<1	0,789	0,743	0,70	0,57	0,27	0,03	1,11		
chlorothalonil	0,08	0,04	0,75	0,87			0,46	0,57	1,26	1,455	*	*	1,38	1,45		0,72	0,72	0,99	1,02	<1	<1			1,50	0,84	0,46	-0,06	1,76		
chlorpyrifos-éthyl	0,8	1,16	0,69	0,69	0,6	0,5	0,67	0,81	0,665	0,59	1,1	1	0,72	0,66	0,25	0,55	0,55	0,85	0,86	<1	<1	0,612	0,556	0,70	0,71	0,21	0,29	1,14		
deltaméthrine	0,51	0,29	<0,25	<0,27	0,5	0,4	0,94	0,11	0,69	0,64	1,2	0,7	<0,1	<0,1	<0,1			4,45	1,95					0,76	1,03	1,18	-1,33	3,39		
diazinon	0,69	0,59	0,59	0,63			0,98	0,99	0,75	0,73	1	1,1	0,84	0,8	0,22			0,8	0,78	<1	<1	0,811	0,857	0,70	0,77	0,20	0,37	1,18		
dichlorvos	0,3	0,25	0,59	0,53			0,28	0,34	0,595	0,495	1,1	1,1	0,15	<0,01	<0,1			<0,2	<0,2	<1	<1	0,558	0,554	0,72	0,53	0,29	-0,06	1,11		
diffufenicanil	0,73	0,56	0,59	0,63					0,66	0,645	2,4	2,3	0,71	0,71	0,56	0,56	0,56	0,33	0,51	<1	<1	0,7	0,739	0,74	0,82	0,59	-0,35	1,99		
diuron	0	0	0,73	0,81					0,585	0,59	0,5	0,6	0,1	0,28	0,64			0,17	0,24	<0,06	0,06	0,887	0,764	0,77	0,44	0,31	-0,18	1,05		
endosulfan	0,64	0,56	1,1	1,28	0,3	0,3	0,66	0,68	0,66	0,645	0,5	0,5	0,82	0,84	0,11	0,57	0,57	0,67	0,63			0,617	0,592	0,71	0,63	0,25	0,13	1,13		
epoxyconazole			0,48	0,55					0,57	0,51	2,3	1,3	0,74	0,67	0,36			0,44	0,54	<0,2	<0,2			0,74	0,77	0,57	-0,36	1,90		
fenoxap-p-ethyl	0,62	0,52	0,64	0,38					0,595	0,635			0,71	0,69	0,23	0,46	0,46	0,16	0,21	<1	<1	0,67	0,699	0,70	0,51	0,19	0,13	0,89		
fenpropimorphe	1,58	1,26	0,59	0,64					0,7	0,64	1,4	1,5	0,84	0,81	0,1	0,57	0,57	0,16	0,21	<1	<1	0,784	0,786	0,70	0,77	0,44	-0,11	1,66		
folpel			<0,25	<0,27					0,68	0,595	*	*	0,57	1,61				0,82	0,66	<1	<1	0,785	0,408	0,71	0,77	0,35	0,07	1,48		
isoproturon	0,52	0,35	0,89	0,91					0,77	0,76	0,1	0,2	0,69	0,73	0,75			0,23	0,31	0,14	0,25	0,901	0,942	0,70	0,56	0,31	-0,05	1,17		
krésoxim-méthyl	1,45	1,09	0,61	0,66					0,69	0,64	1,7	1,5	0,81	0,72				0,44	5,51	<1	<1	0,783	0,895	0,77	1,25	1,28	-1,32	3,82		
lindane	0,3	0,28	0,26	0,35			0,77	0,74	0,295	0,295	0,3	0,3	0,5	0,41	0,12	0,26	0,26	0,32	0,31	<1	<1	0,262	0,236	0,36	0,34	0,16	0,02	0,67		
malathion	0,3	0,36	0,52	0,61	0,6	0,6	1,18	1,57	0,605	0,635	0,8	0,8	0,7	0,81	0,32			0,49	0,45	<1	<1	1,072	1,158	0,71	0,71	0,33	0,05	1,38		
métolachlore	2,81	2,3	2,15	2,45			11,58	14,25	2,13	2,17	2,1	2,1	3,71	3,6	0,75	2,18	2,18	1,19	1,99	1,8	<1	<1	2,401	2,18	2,49	3,30	3,38	-3,46	10,06	
oxadiazon	0,63	0,49	0,52	0,54					0,665	0,615	0,5	0,5	0,82	0,8	0,33	0,44	0,44	0,4	1,22	<1	<1	0,757	0,725	0,73	0,61	0,21	0,19	1,04		
parathion-méthyl	0	0,02	0,25	0,3	0,5	0,5	0	0	0,575	0,6	0,9	1,3	0,64	0,64	0,12	0,37	0,37	0,49	0,39	<1	<1	0,901	0,951	0,76	0,47	0,35	-0,24	1,17		
perméthrines	3,79	2,97	3,53	4,15	1,9	1,5	4,86	4,52	3,27	2,93			4,28	4,28											3,87	3,36	1,03	1,29	5,42	
tau-fluvalinate			3,2	2,7			0,54	0,57	0,67	0,625	1,6	1,4	0,51	0,55							<1	<1	0,808	0,69	0,78	1,19	0,90	-0,60	2,98	
tebuconazole	0,8	0,62	0,45	0,46					0,54	0,445	1,7	1,3	0,92	1,12	0,34	0,27	0,27	0,44	0,54	<0,4	<0,4	0,539	0,633	0,68	0,67	0,39	-0,11	1,45		
terbutylazine	0,69	0,61	0,46	0,49					0,63	0,69	1,6	0,6	0,61	0,57	0,1	0,54	0,54	0,27	0,41	<1	<1	0,903	0,926	0,70	0,63	0,32	-0,01	1,27		
trifluraline	0,39	0,42	0,46	0,49			9,62	7,99	0,485	0,45	1,1	1,1	0,87	0,86	0,14	0,45	0,45	0,48	0,45	<1	<1	0,945	0,82	0,73	1,47	2,61	-3,75	6,70		
	2,3	concentration en µg/mousse					concentration non renseignée				*	détecté mais non quantifié																		

Concentration C2 : résultats des onze participants à l'essai d'intercomparaison d'analyses de pesticides fixés sur mousses PUF																																	
	1		2		3		4		5		6		7		8		9		10		11		INERIS	[C] théorique	Moy (µ)	Ecart (s)	µ-2s	µ+2s					
alachlore	24	23,71	10,18	10,8	11,3	10,1	13,93	14,41	13,16	12,6	10,8	11,3	23	23	21,1	23,9	17,86	17,49	18,3	17,2	19,7	19,8	16,1	17,5	21,80	17,08	4,84	7,80	26,35				
atrazine	7,6	7,71	5,81	<1,4					5,205	4,75	5,8	7,2	9,5	8,9	7,42	6,99	6,74	6,52	6,9	8,1	7,8	7,1	10,7	10,4	7,11	7,40	1,80	-4,20	10,61				
carbaryl	3,51	3,41	0,85	1,13					3,17	2,74	16,1	15	<0,02	1,5	2,21	6,35			7	5,8	9	8,3	7,0	6,4	7,01	5,84	4,44	-3,04	14,72				
chlorothalonil	3,64	4,08	10,23	10,31			8,47	10,86	9,07	8,01	*	*	16	17			10,83	11,3	12,78	12,38	18,5	17,6			15,02	11,38	4,33	2,71	20,05				
chlorpyrifos-éthyl	11,1	10,83	7,17	7,45	6	5,5	7,36	7,53	4,865	4,615	9,7	9,6	7,3	7,6	8,48	6,86	6,42	6,43	9,1	8,31	6,5	5,9	5,5	6,0	7,04	7,34	1,76	3,83	10,86				
deltaméthrine	3,36	3,37	2,41	2,58	4,3	4,5	11,63	12,24	3,565	2,92	6	6,3	5,9	5,8	10,8	6,26			9	7,99					7,60	6,05	3,12	-0,19	12,30				
diazinon	7,4	7,54	6,58	2,58			9,54	9,68	4,53	4,645	10,6	11,3	8,7	8,2	9,55	8,54			8,83	8,7	7,9	7,5	10,2	9,4	7,00	8,09	2,17	3,76	12,42				
dichlorvos	4,01	3,94	6,85	8,06			5,29	5,14	4,08	4,28	3,4	2,9	1,2	1,7	4,07	0,93			0,37	0,44	3,3	2,9	7,6	7,5	7,23	3,90	2,35	-0,80	8,60				
diffufenicanil	7,96	7,88	5,81	6,1					3,9	3,575	32,1	33,4	7,5	7,4	6,76	8,87	6,47	6,39	6,1	8,7	10,7	9,8	5,7	6,2	7,35	9,56	8,12	-6,68	25,81				
diuron	8,59	7,37	10,01	9,12					5,59	2,84	11,8	12,6	1,06	2,5	2,77	5,53			3,6	5	3,54	3,94	7,8	8,1	7,70	6,20	3,38	-0,57	12,97				
endosulfan	7,52	7,43	11,8	13,33	3,1	3,6	2,63	2,89	5,085	5,115	4,8	5,3	7,3	6,6	8,85	7,59	5,9	5,88	6,27	6,14	9	8,5	5,7	6,2	7,13	6,61	2,59	1,42	11,80				
epoxyconazole			4,35	<1,4					3,8	3,35	16	18,4	5,2	5,9	7,11	7,59			5	6,3	1,89	2,86			7,45	6,83	5,14	-3,46	17,11				
fenoxap-p-ethyl	6,84	6,7	3,84	3,01					2,96	3,085			7,1	6,7	8,84	6,4	6,32	6,25	3	3,8	10,6	11	5,5	5,8	7,05	5,99	2,46	1,07	10,92				
fenpropimorphe	15,8	16,23	6,54	2,97					5,75	5,345	12,9	13	8,5	8,5	6,84	2,76	6,3	6,39	3	3,8	8,8	6,3	7,6	7,1	7,04	7,72	3,96	-0,19	15,64				
folpel			<1,2	<1,4					4,055	3,81	*	*	8,6	17					7,55	7,72	8,8	8,2	7,5	7,9	7,11	8,11	3,58	0,94	15,27				
isoproturon	10,14	9,63	9,59	9,42					5,98	5,47	10,8	10,8	7,2	7,2	3,44	4,95			3,5	3,12	4,58	4,86	7,4	7,7	7,01	6,99	2,62	1,74	12,24				
krésoxim-méthyl	16,94	17,62	6,41	6,71					4,475	4,105	16,6	16,4	8,8	8,6					4,6	5,13	9,7	8,7	6,4	6,4	7,75	9,22	4,88	-0,49	18,94				
lindane	3,21	3,3	3,04	3,35			5,73	5,72	2,405	2,32	2,8	3	5,4	4,9	4,05	3,81	2,69	2,75	3,12	3,04	3	2,8	2,6	2,6	3,57	3,44	1,08	1,32	5,55				
malathion	7,8	7,84	6,15	6,12	6,8	6,2	19,88	17,52	4,48	4,215	20,2	17,2	9,1	8,8	9,14	5,48			4,03	3,52	10,6	9,8	11,8	12,2	7,12	9,50	5,08	-0,67	19,66				
métolachlore	33,97	32,76	24,61	25,81			76,26	84,01	17,05	15,85	17	17	38	37	19,7	20,7	23,13	22,64	22,6	25,3	34,2	34	20,4	22,5	24,86	30,21	17,59	-4,97	65,39				
oxadiazon	7,49	7,37	5,33	5,59					4,925	4,81	5,6	6	7,7	8,1	8,89	7,56	4,97	4,92	5,4	6,05	10,5	9,7	6,3	7,8	7,32	6,75	1,69	3,37	10,12				
parathion-méthyl	0	0	3,43	3,37	5,1	4,4	12,54	5,33	3,97	3,565	20,4	15,4	7,4	8,8	10,1	8,05	6,48	6,36	5,05	4,9	8,3	7,9	8,1	8,3	7,61	7,05	4,54	-2,03	16,14				
perméthrines	43,36	42,71	35,25	40,14	16,9	17,1	43,88	49,01	24,03	21,94			44	43							93	90,1	32,6	38,0	38,68	42,19	21,76	-1,33	85,71				
tau-fluvalinate			45,09	48,47			5,49	6,69	4,495	3,75	9	9,7	5	5,4									5,5	5,9	7,84	12,87	15,95	-19,03	44,77				
tebuconazole	9,26	9,17	3,72	1,12					3,08	2,69	14,9	18,8	12	12	10,7	6,74	5,18	5,13	5,8	6,8	1,7	2,74	7,0	7,5	6,83	7,30	4,63	-1,96	16,56				
terbuthylazine	9,08	8,67	5,35	5,51					5,12	4,89	5,3	6,6	5,5	6,8	6,4	5,5	6,25	6,06	4,7	5,7	19,3	17,8	8,1	8,1	7,01	7,52	3,91	-0,31	15,34				
trifluraline	3,59	3,51	5,35	5,51			24,08	29,74	3,89	4,07	9,7	10,2	9,2	8,8	10,4	8,9	7,16	7,12	5,78	5,92	7,1	6,5	8,7	7,4	7,32	8,75	6,31	-3,86	21,36				
		2,3	concentration en µg/mousse						concentration non renseignée					*	détecté mais non quantifié																		

concentration C3 : résultats des onze participants à l'essai d'intercomparaison d'analyses de pesticides fixés sur mousses PUF																															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	INERIS	[C] théorique	Moy (μ)	Ecart (σ)	μ-2σ	μ+2σ														
alachlore	185,8	75,8	78,2	90,5	45,7	24,07	28,24	65,46	72,98	6,4	5,8	104	107	125	76,12	84,32	103,7	111,7	18,4	18,1	124,0	118,7	89,65	74,14	46,47	-18,81	167,08				
atrazine	46,1	21,2	21,2					24,38	26,7	31,7	28,2	43	44	43	28,54	33,11	31,1	31,3	2,1	2,1	40,6	41,5	32,48	30,10	12,85	4,40	55,81				
carbaryl	12,68	4,98	6,14					18,45	15,73	63,2	61,9	11	17	33,6			33	25	< 1	2,7	34,4	32,8	32,03	24,84	18,71	-12,59	62,26				
chlorothalonil	24,62	34,1	35,4			16,42	21,42	40,55	46,05	*	*	67	72		56,55	62,1	61,06	58,6	3,4	13,6			68,67	40,99	21,49	-1,99	83,98				
chlorpyrifos-éthyl	61,56	28,5	30,4	31,2	31,4	24,86	23,69	23,24	24,8	42,8	42,3	35	38	51,9	28,01	31,8	34,48	36,94	9	16,9	44,0	41,1	32,19	34,27	14,22	5,83	62,72				
deltaméthrine	17,66	12,2	12,3	20,8	19,3	18,58	25,08	24,26	18,27	11,7	11,7	40	42	39,6			26,5	29,3					34,72	23,14	10,17	2,81	43,48				
diazinon	57	25	26			32,61	32,22	23,11	27,19	52,5	52	38	39	48,3			35,87	36,96	14,9	20,5	42,8	44,0	32,00	36,00	11,93	12,13	59,87				
dichlorvos	35,6	26,2	25,1			12,05	15,08	25,95	24,1	26,5	26,3	12	10	18,5			2,59	2,36	3,9	5,1	39,0	38,9	33,06	19,41	12,14	-4,88	43,69				
difufenicanil	54,6	20,4	18,1					20,48	20,83	147,7	129,2	32	38	51,4	30,17	32,52	40	47	6	12,4	33,4	32,1	33,60	42,46	37,34	-32,23	117,15				
diuron	170,6	37,7	40,7					23,58	12,18	27	28	21	29	30,8			31,3	31,9	0,2	0,27	42,8	42,6	35,20	35,48	38,31	-41,14	112,10				
endosulfan	63,45	55,3	55,8	15,6	16,7	3,58	5,02	22,64	25,58	23,7	22,6	41	42	44,8	26,17	26,47	30,1	29,59	11,2	21,4	44,6	42,7	32,61	30,55	16,33	-2,10	63,20				
epoxyconazole		11,8	13,7					18,46	18,08	74,6	76,5	32	29	48,2			30	40	0,37	4,7			34,05	30,71	24,44	-18,17	79,59				
fenoxap-p-ethyl	39,88	19,7	19,9					15,77	16,55			32	34	33,7	32,41	35,35	22,9	22	6,5	14,8	31,4	30,2	32,22	25,44	9,40	6,65	44,23				
fenpropimorphe	126,3	24,7	25,5					23,01	24,69	55	52,7	39	42	31,6	28,36	31,52	22,9	22	17,4	21,5	29,3	29,8	32,16	35,97	24,83	-13,70	85,63				
foipel		+8,6	+10,5					19,65	18,25	*	*	38	82				32,82	31,5	1,4	17,7	43,2	41,6	32,51	32,61	21,69	-10,76	75,99				
isoproturon	71,1	38,52	39,91					25,54	18,27	27	25	36	35	28			25,9	26,7	1,22	1,11	40,8	39,8	32,03	29,86	16,31	-2,75	62,47				
krésoxim-méthyl	127,1	24,9	22,4					20,59	23,7	69,1	66,6	37	40				27,2	28,4	9,5	10,6	33,2	32,0	35,42	38,16	29,86	-21,57	97,88				
lindane	24,4	12,9	16			8,67	10,67	10,9	11,61	13,5	12,6	22	24	25	12,57	13,76	14,66	14,35	< 1	7,2	20,8	19,8	16,32	15,54	5,47	4,61	26,48				
malathion	51,85	20,4	20,3	35	34,2	56,28	56,06	22,73	23,99	83,3	82	43	42	45,2			18,53	18,91	8,7	25,3	46,6	47,9	32,54	39,11	20,42	-1,72	79,94				
métolachlore	255,1	100	101,2			119	155	84,28	94,1	8,7	8,1	166	174	109	91,94	101,5	114	131	37	35,3	157,0	144,4	113,66	109,33	59,50	-9,67	228,33				
oxadiazon	55,15	19,3	21,1					22,61	25,63	26,4	26,8	37	41	41,1	22,91	25,02	25,9	25,1	14,7	11,9	46,8	44,7	33,44	29,73	12,03	5,66	53,80				
parathion-méthyl	0	10	9,4	26,6	25,5	16,94	17,53	19,52	18,51	74	74	41	40	47,6	33,55	36,75	36,9	38,9	2,1	16,6	36,3	39,1	34,78	30,13	19,54	-8,96	69,22				
perméthrines	286,2	133,8	131,7	80	73,3	109,4	122,5	106	114,4														111	171,6	251,0	233,2	176,82	155,87	65,86	24,15	287,60
tau-fluvalinate		191,7	177,2			13,96	17,83	28,64	21,36	30,9	30,4	24	27										31,6	30,2	35,84	52,07	62,16	-72,25	176,39		
tebuconazole	57,3	12,6	13,3					14,3	12,05	62,6	69,4	47	50	35,4	25,94	28,5	29	31	0,77	< 1	23,5	25,2	31,23	31,64	19,56	-7,48	70,77				
terbutylazine	63	19,1	18,1					25,19	27,7	29,1	26,9	32	33	33	26,98	30,38	25,3	28,6	8,9	10,2	31,5	32,2	32,03	27,84	11,39	5,07	50,62				
trifluraline	33,35	19,1	18,1			98,34	81,49	18,66	20,42	26,2	26,7	42	42	60,3	36,83	39,96	30,57	26,41	14	21,3	37,6	39,3	33,44	36,92	21,37	-5,81	79,66				
	2,3	concentration en μg/mousse				concentration non renseignée				*	détecté mais non quantifié																				

Concentration C4 : résultats des onze participants à l'essai d'intercomparaison d'analyses de pesticides fixés sur mousses PUF																															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	INERIS	[C] théorique	Moy (µg)	Ec type (s)	µ-2s	µ+2s														
alachlore	115,8	136,4	253,5	209,4	35,3	30,2	25,18	23,66	52,47	52,27	77	76	52	49	60	58,5	50,02	49,41	108,7	137	57,07	51,53	59,2	58,7	49,82	76,58	57,85	-39,11	192,28		
atrazine	40,7	42,12	41,4	23,8					12,55	11,65	29	28	19	19	29	26,5	19,09	19,24	47,5	49,02	20,13	20,33	19,2	20,7	16,24	27,00	11,33	4,34	49,65		
carbaryl	18,22	16,98	18,7	23,4					11,24	9,305	28	25	3	3	36	35,2			47,1	50,4	22,3	22,08	13,3	13,1	16,02	22,02	13,41	-4,81	48,84		
chlorothalonil	20,35	33,16	52,8	50,3			7,07	6,83	22,38	21,06	<5	<5	38	32	36,2	42	35,29	34,53	34,1	37,38	65,61	61,21			34,34	35,01	16,08	2,85	67,17		
chlorpyrifos-éthyl	61,16	84,33	29,7	23,3	15,1	14,9	19,6	21,78	13,06	12,51	27	25	18	17	13,4	16	19,43	18,66	32,1	39,7	20,36	19,74	21,3	21,2	16,10	25,16	16,33	-7,49	57,85		
deltaméthrine	6,87	11,05	127,8	126,9	18,1	12	10,89	10,88	13,22	12,3	29	28	15	17	30,4	34,4					51,1	39,8			17,36	33,05	36,32	-39,59	105,69		
diazinon	33,47	44,86	35,5	26,9			23,71	24,48	12,77	13,24	27	25	21	20	16,8	17,4			37,2	40,2	21,83	20,05	21,7	22,8	16,00	25,31	8,80	7,72	42,90		
dichlorvos	7,89	18,58	30,7	23,6			14,55	16,17	10,57	8,635	4	5,6	4,5	5,2	12,2	15,4			21,4	20	19,32	14,83	17,9	18,8	16,53	14,54	7,18	0,17	28,91		
diffufenicanil	44,82	57,73	94,7	81					11,98	14,64			18	17	17,6	20,5	21,23	19,67	39,7	44,5	20,59	18,37	12,8	13,6	16,90	31,58	24,40	-17,23	80,39		
diuron	346,8	372,2	16,6	20,1					8,36	4,1	15,3	20,7	16	7,6	16,3	17,9			48,5	50,1	9,54	9,06	16,5	16,3	17,60	56,22	111,08	-165,95	278,38		
endosulfan	41,1	60,55	70,9	57	12	5,7	5,68	5,73	11,02	10,46	25	24	19	18	18	21,6	17,34	16,67	15,29	17,5	21,79	21,6	21,6	21,4	16,30	23,29	17,13	-10,97	57,55		
epoxyconazole			81,2	74,9					10,43	10,93	28,1	35,4	17	17	17,6	17,8			42,3	46,2	13,2	12,2			17,02	30,30	23,32	-16,33	76,94		
fenoxap-p-ethyl	35,51	44,08	50,7	31,5					11,24	11,37			14	14	19	22	20,69	19,67	36,6	42,6	20,26	19,4	12,1	11,7	16,11	24,25	12,64	-1,04	49,53		
fenpropimorphe	81,42	112,4	37,7	29,6					13,54	12,67	24	22	19	19	16	19,4	20,32	19,01	41,1	49,5			14,9	16,0	16,08	31,53	26,35	-21,18	84,23		
folpel			< 0,05	< 0,05			5,83	6,37	12,14	11,19	34	33	28	27					24,46	23,11	21,35	19,34	16,4	15,6	16,26	19,84	9,08	1,72	37,97		
isoproturon	50,55	52,29	15,5	18,9					11,3	8,22	12,8	17,4	17	18	41,7	41,7			42,7	46,5	11,5	11,3	15,3	15,0	16,02	24,88	15,75	-6,63	58,35		
krésoxim-méthyl	87,29	103,3	36,8	26,3					14,18	13,34	38	39	20	19					38,8	50	22,27	21,64	13,3	12,9	17,71	34,63	26,35	-18,08	87,33		
lindane	16,05	23,92	12,7	10			6,68	6,27			8,9	9,6	9,5	8,4	8,6	9,8	8,01	7,64	10,5	10,4	11,73	11,76	10,5	9,9	8,16	10,54	3,63	2,87	18,21		
malathion	39,1	46,21	84,5	60,5	18,1	18,1	49	54,64	14,23	13,7	31	28	18	17	14	18			19,77	20,95	26,03	24,49	22,2	23,7	16,27	30,05	18,34	-6,63	66,73		
métolachlore	186,4	206,8	342,8	281,2			46,11	43,19	42,66	37,56	98	99	68	67	87	80,8	63,13	62,09	176,6	202,1	81	62,63	72,4	72,8	56,83	113,60	82,76	-51,91	279,12		
oxadiazon	47,09	61,60	39,2	31					14,57	13,02	30	40	22	21	18,5	23,5	15,83	14,74	39,6	48,3	23,56	17,96	23,0	23,8	16,72	26,42	13,40	1,63	55,21		
parathion-méthyl	0	0	32,9	26,5	13	9,1	30,15	31,16	12,51	12,12	36	31	18	17	12,4	13	21,89	20,85	19,04	20,78	21,73	21,9	17,3	16,9	17,39	19,06	8,37	0,32	37,79		
perméthrines	121,6	158,1	583	624,1	75,5	77,6	63,59	61,1	72,41	54,91			86	80					84,8	86,6	93,5	66,36	119,4	121,1	88,41	147,21	168,20	-189,20	483,61		
tau-fluvalinate			< 0,05	< 0,05			7,2	6,88	12,66	10,9	30	29	5,6	3,9									12,3	12,1	17,92	13,06	8,18	-5,29	31,42		
tebuconazole	44,75	46,98	68,6	80,1					6,795	6,625	25,1	34,6	13	10	22,7	17,7	17,47	16,81	51,7	53,4	11,9	11,6	11,3	12,4	15,62	28,28	21,83	-15,39	71,94		
terbutylazine	44,58	48,24	42,9	25					14,1	12,83	25	23	14	13	14,4	19,6	17,53	17,6	41,4	44,4	37,93	38,74	14,9	16,0	16,02	26,26	12,94	0,37	52,15		
trifluraline	18,82	34,25	248,5	214,8			86,77	75,84	9,325	10,74	31	30	19	19	21,8	26,4	23,8	21,85	18,36	19,9	20,94	17,14	19,1	19,2	16,72	45,84	63,16	-80,48	172,16		
	2,3	concentration en µg/mousse					concentration non renseignée				*	détecté mais non quantifié																			



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

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

#### 4.4.2 Résultats du traitement statistique

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

Au terme du traitement statistique, les résultats sont présentés sous forme de tableaux au format pré-définis. Ils sont présentés ci-dessous. Les premiers récapitulent, pour chaque paramètre (composé), les moyennes et écarts type calculés sur l'ensemble des labos ayant réalisé les mesures, et les seconds sur l'ensemble des laboratoires n'ayant aucun résultat aberrant. Ces derniers regroupent donc les valeurs moyennes consensuelles, de référence, calculées hors points aberrants, les écart-types et les pourcentages d'écart par rapport à la moyenne consensuelle. Les calculs de Z-scores<sup>(\*)</sup> sont établis par rapport à cette référence consensuelle, et non par rapport à la valeur théorique du dopage.

Les histogrammes des Z-scores sont présentés ci-après pour chaque participant et pour chaque concentration de dopage. Ils sont repris sous forme de tableaux synthétiques des Z-scores par concentration en annexe 9, ce qui permet une lecture complète du traitement statistique.

Le format imposé de ces tableaux permet de visualiser les principales informations relatives aux caractéristiques du traitement, et notamment en matière d'exclusion ou d'isolement d'un résultat.

---

(\*) On rappelle que le Z-score caractérise l'écart de la mesure réalisée par un laboratoire par rapport à la moyenne des résultats des participants, en tenant compte de l'écart-type des mesures (cf annexe 7). On admet classiquement qu'un Z-score supérieur à 2 devrait inciter le laboratoire à réaliser une action préventive.

CONCENTRATION C1

Résumé statistique sur l'ensemble des laboratoires avec mesures

Paramètres	Moyenne Population	Ecart-type Population	Nombre de labos avec mesures
alachlore	1,59	0,41	11
abrazine	0,68	0,25	9
carbaryl	0,56	0,27	7
chlorothalonil	0,84	0,40	7
chlorpyrifos_ethyl	0,89	0,23	11
deltaméthrine	0,98	1,00	7
diazinon	0,74	0,24	9
dichlorvos	0,50	0,31	7
diflufenicanil	0,80	0,59	9
diuron	0,43	0,31	9
encosulfen	0,81	0,27	11
époxyconazole	0,74	0,53	6
fenoxap_p_ethyl	0,50	0,20	8
fenpropiorpho	0,74	0,47	9
folpet	0,78	0,21	4
isoproturon	0,57	0,31	9
imazalil_méthyl	1,25	0,84	7
indane	0,33	0,17	10
malathion	0,70	0,33	10
métolachlore	3,12	3,32	11
oxadiazon	0,80	0,17	9
perathion_méthyl	0,45	0,35	11
perméthrines	3,41	0,99	8
tau_fluvalinate	1,19	0,93	6
tebuconazole	0,65	0,39	9
terbutylazine	0,60	0,29	9
trifluraline	1,41	2,62	10

Résumé statistique sur l'ensemble des laboratoires non aberrants

Paramètres	Moyenne Population	Ecart-type Population	CWR	Nombre de labos hors aberrants
alachlore	1,59	0,41	25,0%	11
abrazine	0,60	0,22	36,1%	7
carbaryl	0,56	0,27	48,6%	7
chlorothalonil	0,84	0,40	56,7%	7
chlorpyrifos_ethyl	0,89	0,23	32,9%	11
deltaméthrine	0,81	0,20	32,7%	6
diazinon	0,74	0,24	32,7%	9
dichlorvos	0,50	0,31	62,1%	7
diflufenicanil	0,81	0,10	16,0%	8
diuron	0,43	0,31	72,6%	9
encosulfen	0,55	0,21	37,3%	10
époxyconazole	0,52	0,12	23,7%	5
fenoxap_p_ethyl	0,49	0,21	42,8%	7
fenpropiorpho	0,85	0,42	64,1%	8
folpet	0,78	0,21	27,7%	4
isoproturon	0,57	0,31	54,0%	9
imazalil_méthyl	0,96	0,39	40,2%	6
indane	0,29	0,09	30,2%	9
malathion	0,62	0,25	40,1%	9
métolachlore	2,14	0,74	34,4%	10
oxadiazon	0,57	0,17	29,9%	7
perathion_méthyl	0,39	0,30	76,4%	10
perméthrines	3,41	0,99	28,9%	8
tau_fluvalinate	1,19	0,93	78,5%	6
tebuconazole	0,65	0,39	69,1%	9
terbutylazine	0,53	0,24	45,2%	8
trifluraline	0,55	0,30	54,5%	8

CONCENTRATION C2

Résumé statistique sur l'ensemble des laboratoires avec mesures

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

Résumé statistique sur l'ensemble des laboratoires non aberrants

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

CONCENTRATION C3

Résumé statistique sur l'ensemble des laboratoires avec mesures

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

Résumé statistique sur l'ensemble des laboratoires non aberrants

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

CONCENTRATION C4

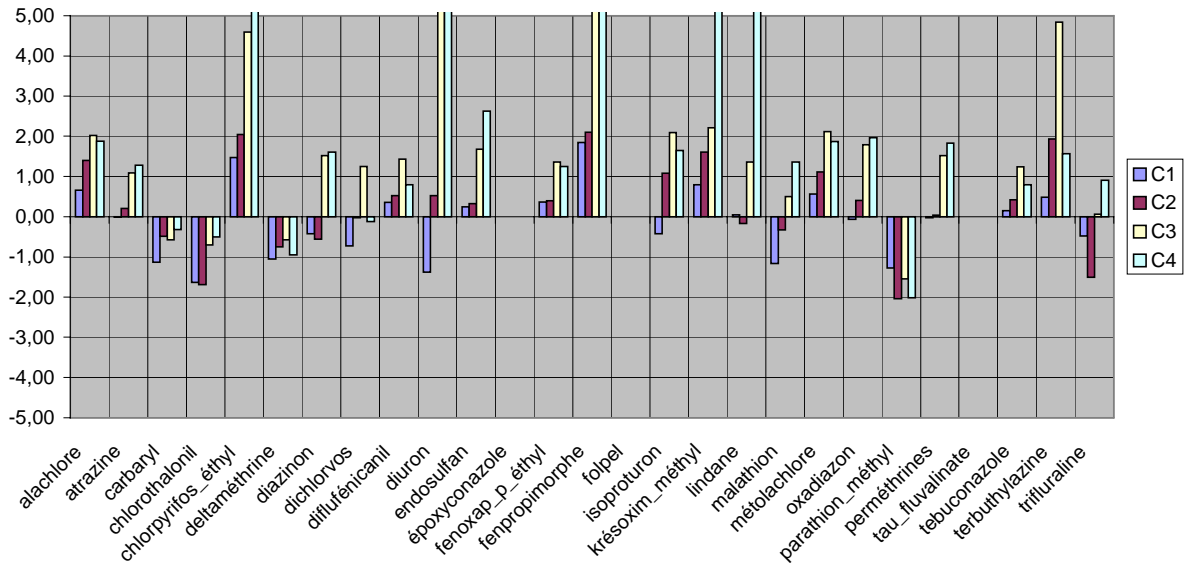
Résumé statistique sur l'ensemble des laboratoires avec mesures

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

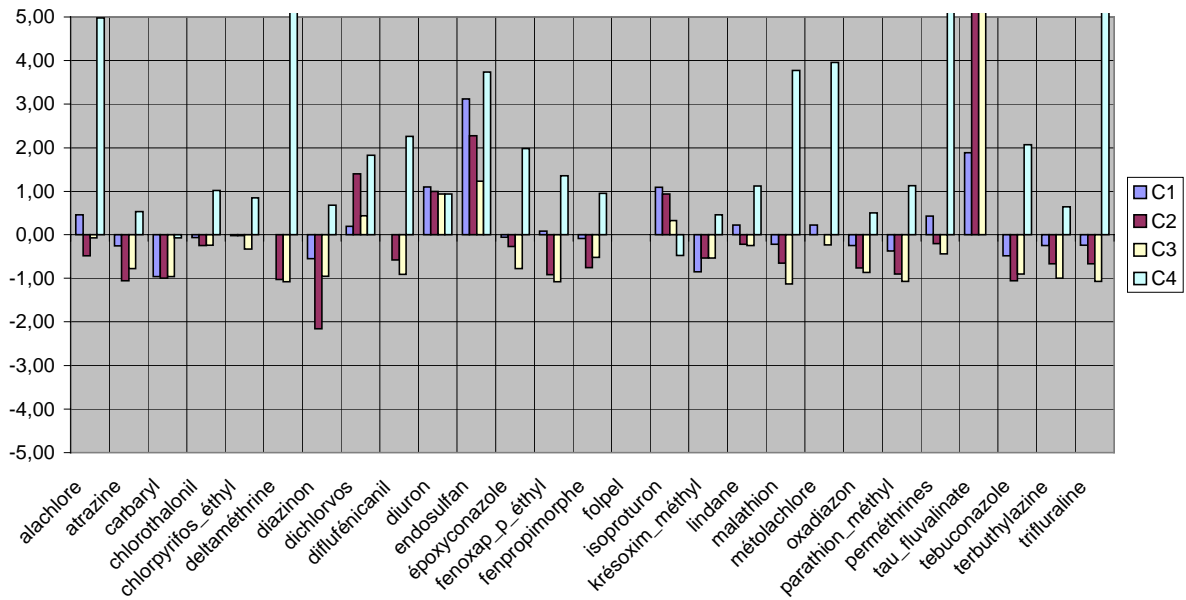
Résumé statistique sur l'ensemble des laboratoires non aberrants

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

**Histogramme des Zscores  
Laboratoire 1**

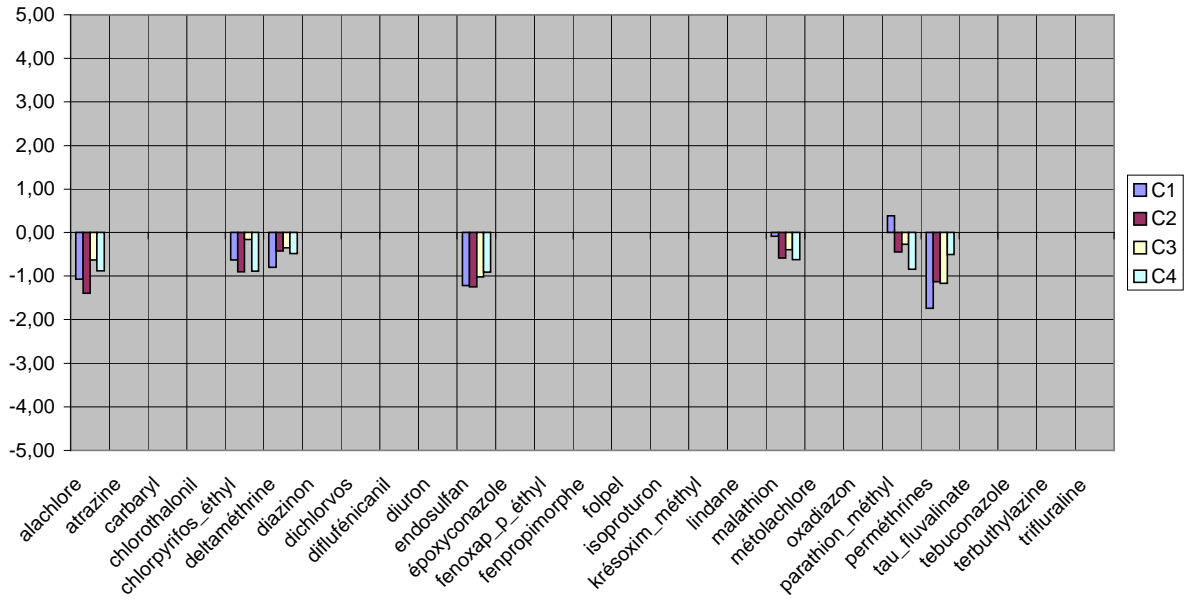


**Histogramme des Zscores  
Laboratoire 2**

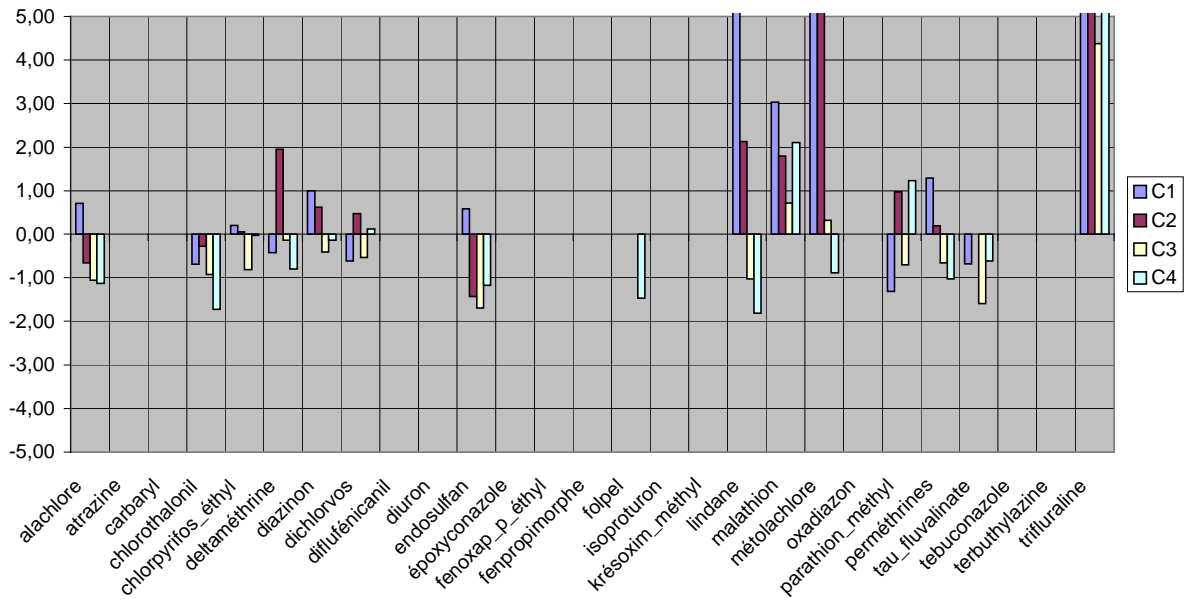




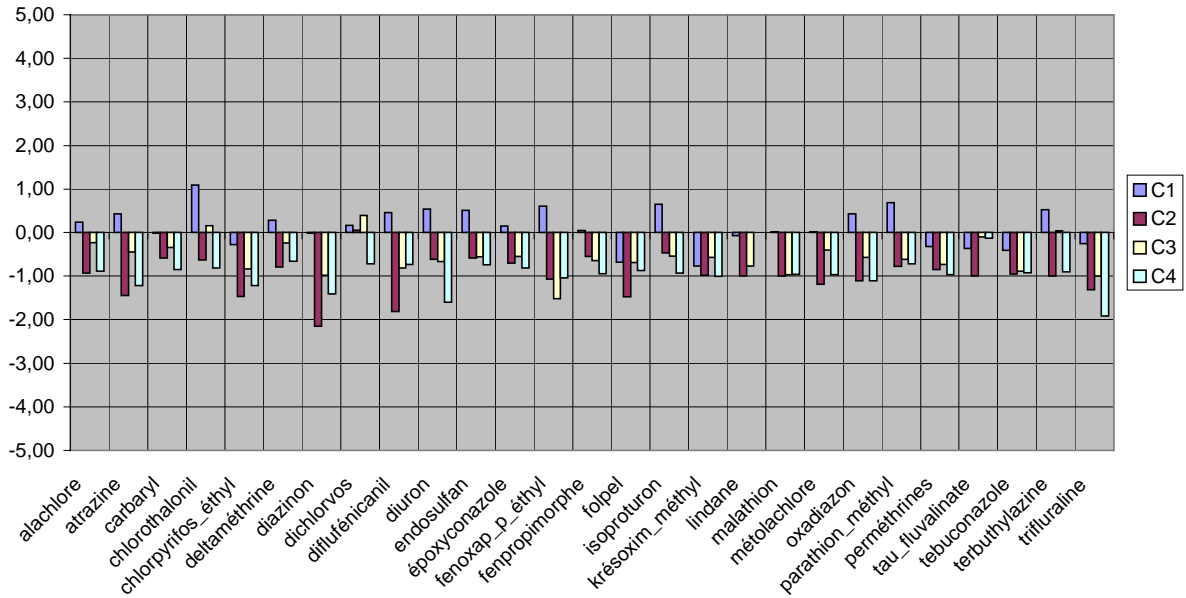
**Histogramme des Zscores  
Laboratoire 3**



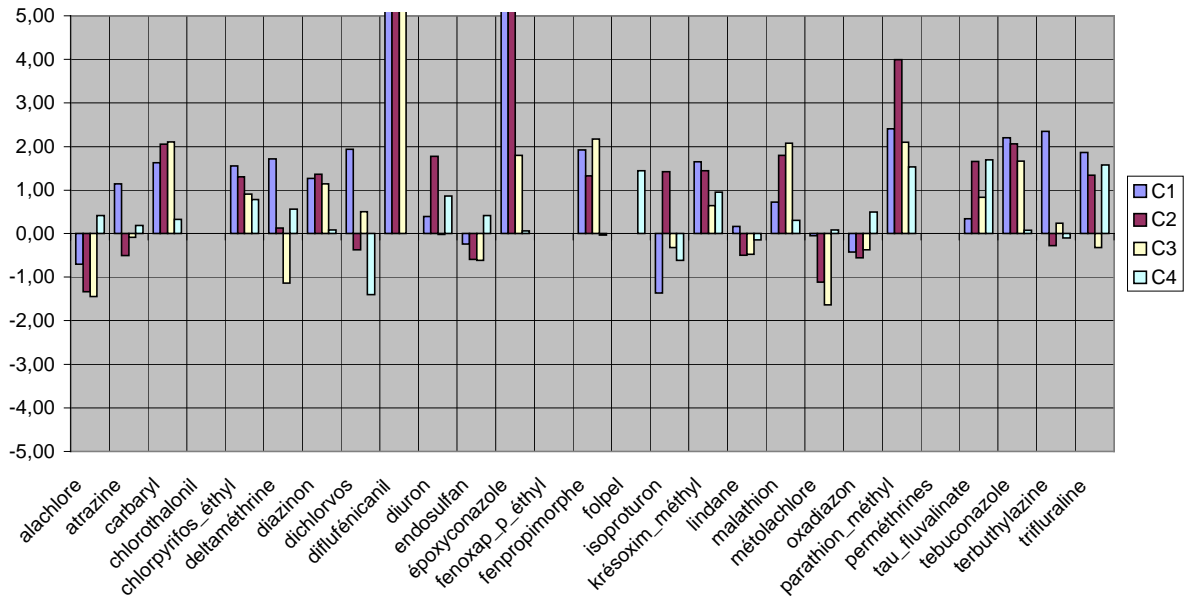
**Histogramme des Zscores  
Laboratoire 4**



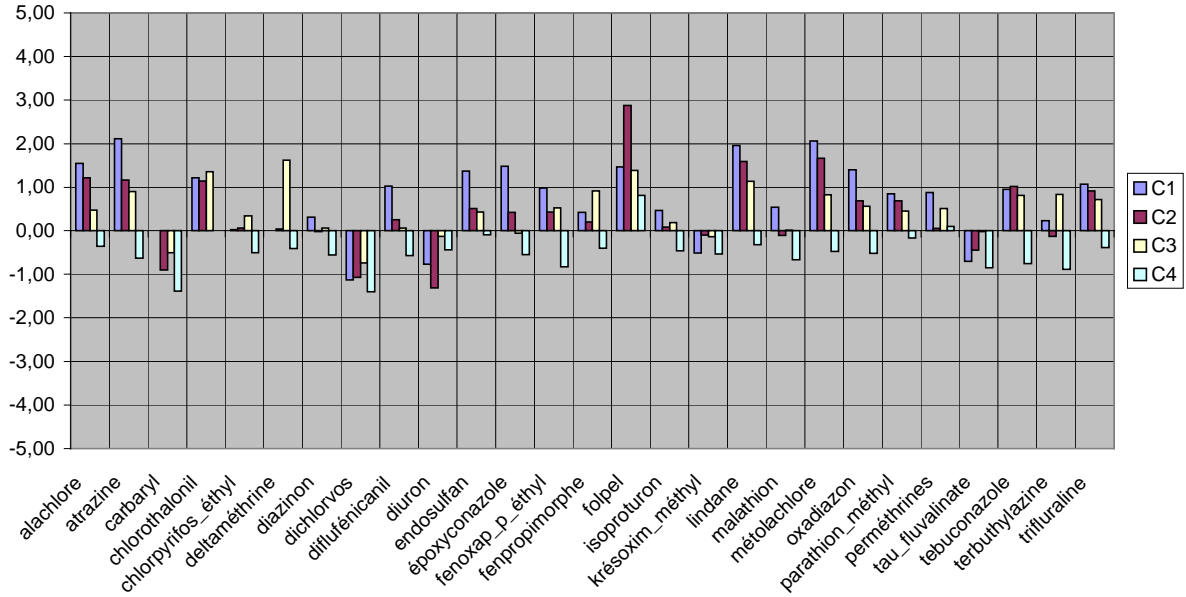
**Histogramme des Zscores  
Laboratoire 5**



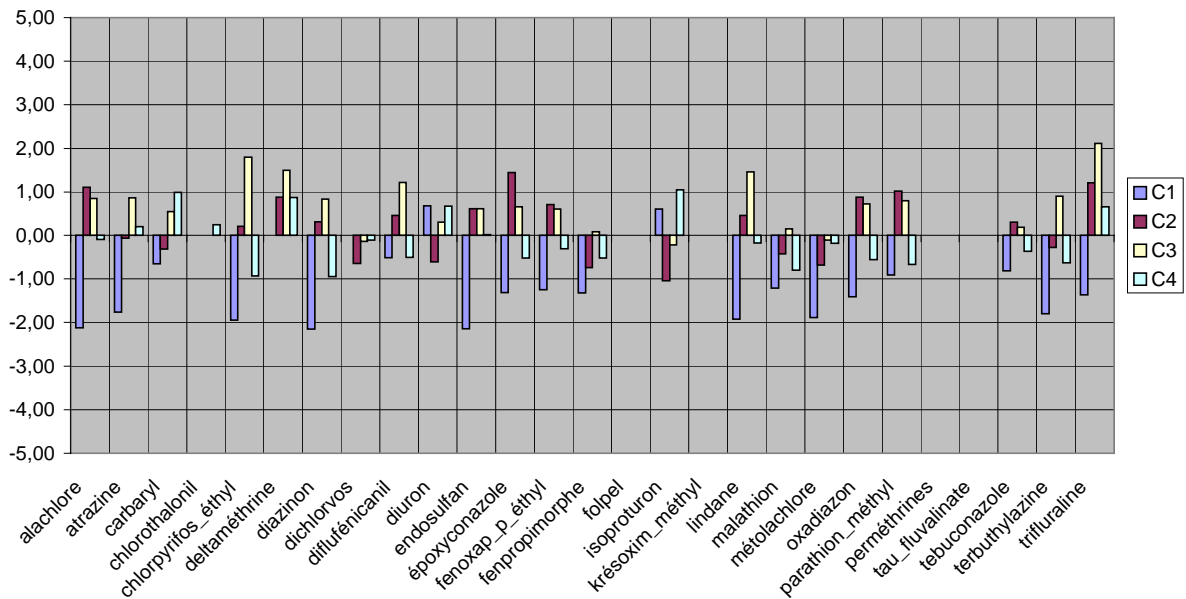
**Histogramme des Zscores  
Laboratoire 6**



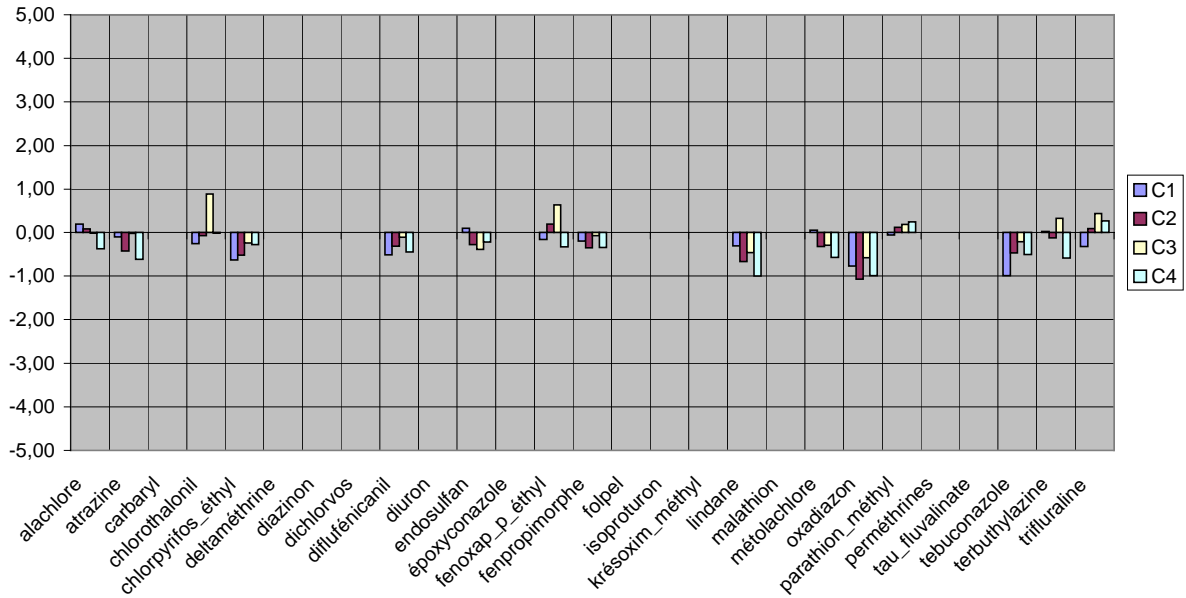
**Histogramme des Zscores  
Laboratoire 7**



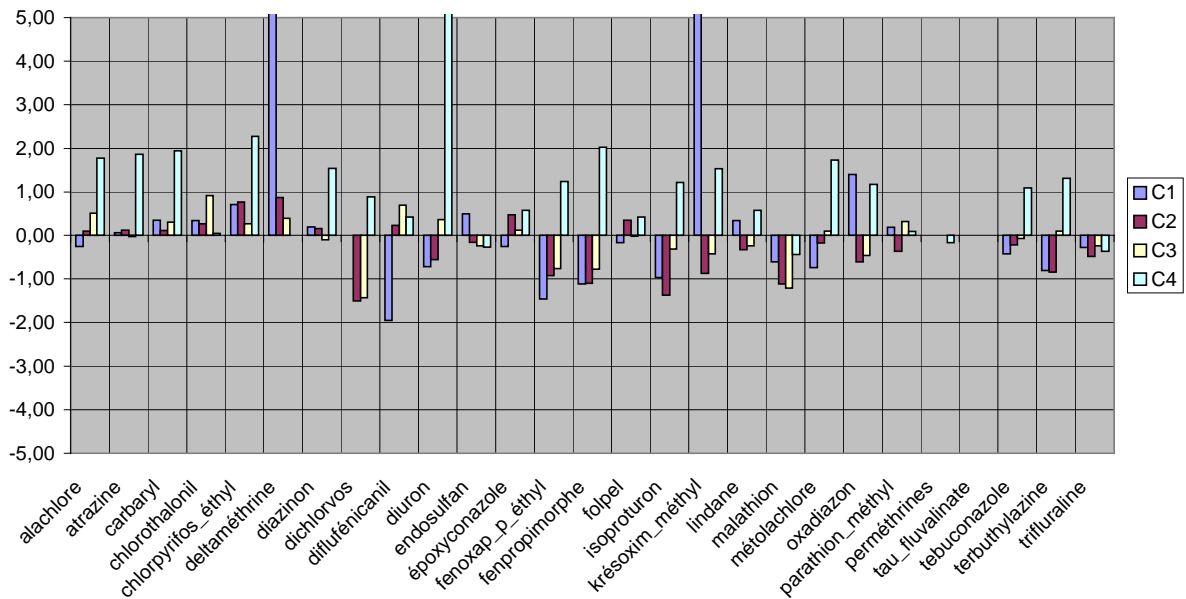
**Histogramme des Zscores  
Laboratoire 8**



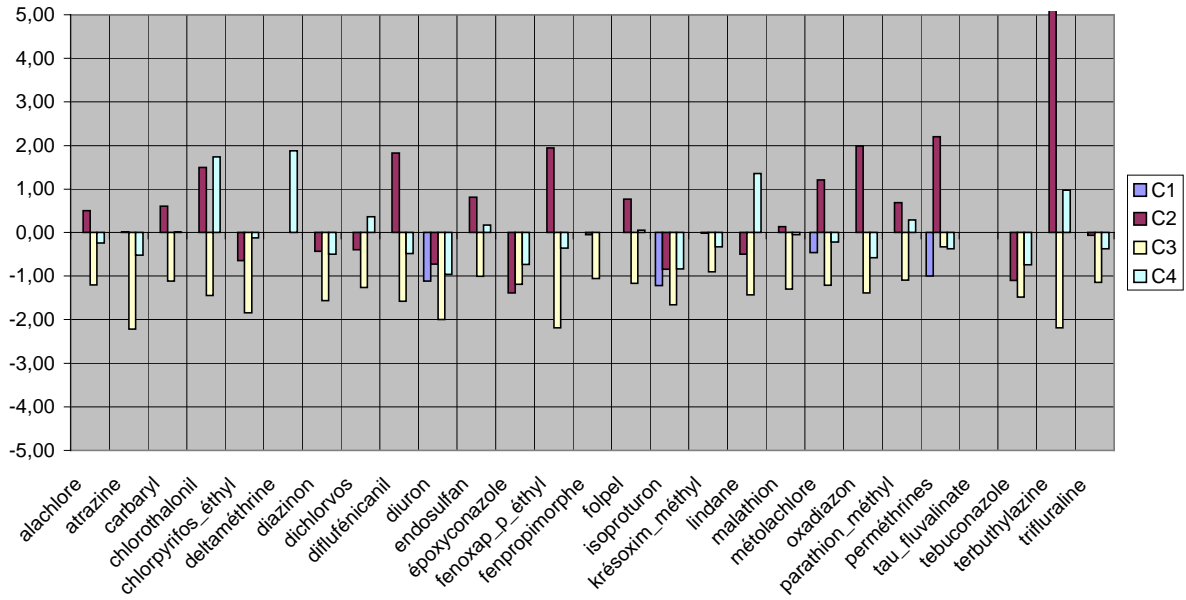
**Histogramme des Zscores  
Laboratoire 9**



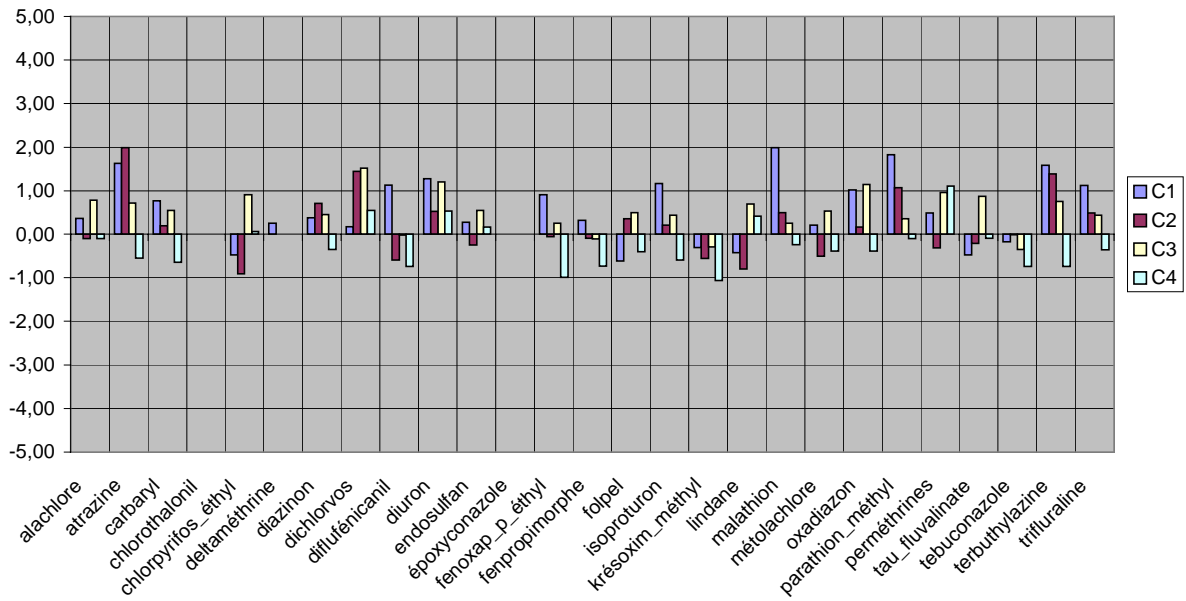
**Histogramme des Zscores  
Laboratoire 10**



**Histogramme des Zscores  
Laboratoire 11**



**Histogramme des Zscores  
Laboratoire 12**



### Données globales du traitement statistique par laboratoire

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

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

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

#### 4.4.3 Discussion

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

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

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

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

Au regard des graphiques représentant les pourcentages d'écart (annexe 8), les résultats des laboratoires n° 3, 5 et 9 apparaissent comme les plus satisfaisants du fait de pourcentages d'écart relativement cohérent et plutôt faibles. Les histogrammes des Z scores confirment ces remarques.

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

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

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

### **Laboratoire N°1**

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

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

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

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

### **Laboratoire N°2**

Les graphiques des pourcentages d'écarts par rapport aux valeurs théoriques ainsi que les histogrammes des Z-scores mettent clairement en évidence des difficultés quant aux analyses de la concentration C4. Les impuretés présentes sont vraisemblablement à l'origine de phénomènes de coélution qui expliquent les écarts observés. On observe par exemple un Z-score max de 35.9 en C4 pour la trifluraline alors que les résultats sont très satisfaisants pour les autres concentrations, ainsi que 9 résultats aberrants à cette concentration. Concernant les trois autres concentrations, les résultats sont statistiquement fiables, sauf pour l'endosulfan et le tau-fluvalinate.

### **Laboratoire N°3**

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

### **Laboratoire N°4**

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

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

### **Laboratoire N°5**

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

### **Laboratoire N°6**

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

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

### **Laboratoire N°7**

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

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

Les résultats sont donc globalement corrects.



**Laboratoire N°8**

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

**Laboratoire N°9**

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

**Laboratoire N°10**

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

**Laboratoire N°11**

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

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

**Laboratoire N°12**

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

La concentration C4 n'a pas posé de problème.

## 5. METHODOLOGIE DE PRELEVEMENT ET D'ANALYSE

---

### 5.1 MESURE DU GLYPHOSATE

Des essais de mise au point ont été effectués sur le piégeage du glyphosate sur un support adapté, son extraction et son analyse. En effet, le glyphosate est l'un des composés phytosanitaires les plus employés en France, en usage agricole mais aussi urbain et privé (désherbages divers). Sa forte solubilité dans l'eau le rend insensible à l'extraction par solvant organique et nécessite donc un prélèvement dédié pour mettre en œuvre une extraction spécifique. De plus, sa vitesse de dégradation élevée dans l'eau implique l'analyse de son métabolite principal, l'acide amino-méthyl phosphonique (AMPA). Ces essais ont été réalisés au laboratoire de chromatographie de l'INERIS. Ils ont été menés sur différents supports du commerce dans un premier temps par le biais de dopages statiques afin d'identifier un support efficace, puis en dynamique.

Les supports retenus pour les essais ont été sélectionnés parmi ceux connus pour piéger les composés polaires :

Orbo 52 (gel de silice)

Membranes quartz 37 mm

Orbo 47 (HAP polaires)

Orbo 43 (phénol)

Résine XAD7

Les supports seront considérés acceptables lorsque le taux de récupération du glyphosate et de l'AMPA sera compris entre 80 et 120%.

Les tubes sont constitués de 2 zones (A et B), la zone B étant destinée à relayer la zone A lorsque celle-ci est saturée en composés piégés. Elles sont précédées d'un coton de quartz qui fait office de filtre à particules. Lors des essais, les dopages ont été effectués à la seringue micrométrique au niveau de la zone A. Les quantités de dopage étaient de 0.5 et 5 ng pour le glyphosate, celles de l'AMPA étaient 5 fois plus faibles. Une fois dopés, les tubes ont été brisés, et les zones dopées mises à extraire sous agitation dans l'eau (1 ml). La durée de l'extraction a été limitée à environ 1h30.

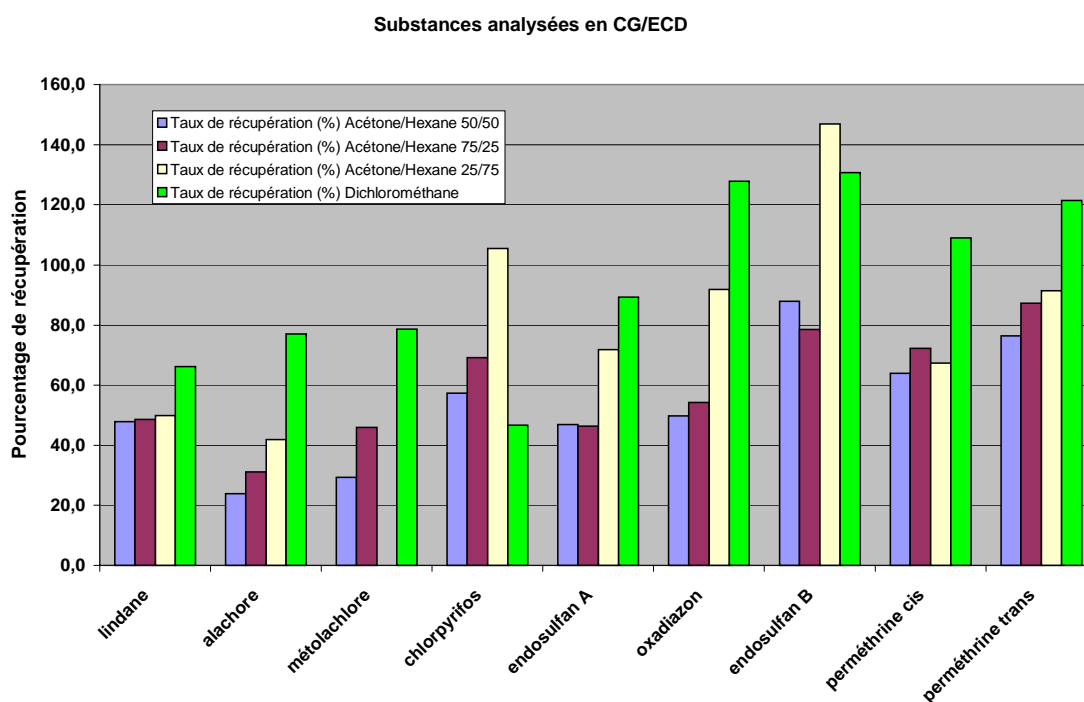
A l'issue de ces essais « statiques », seul le tube Orbo 47 a présenté des taux de récupération satisfaisants et répétables compris entre 85 et 126 %. Les autres tubes ont donné des résultats soit très dispersés, soit répétables mais trop faibles (de l'ordre de 50%). On aura pu remarquer que les tubes chargés en silice et les membranes de quartz présentent des résultats très décevants dans la mesure où la récupération du glyphosate est très faible voire nulle. Il semble que ce composé soit fortement fixé à ce type de support.

Repris pour la phase « dynamique » des essais, le tube Orbo 47 a fait l'objet d'un dopage de 0.5 ng, puis a été balayé par un courant d'azote (250 ml/min) pendant 1h et 4h. Il a été observé que si le dopage était effectué sur le coton de quartz, le taux de récupération était nul, confirmant ainsi les observations des essais statiques. Le coton de quartz a donc été ôté des tubes Orbo, et le dopage effectué sur la zone A. L'analyse de la zone B a montré que la migration des composés était nulle. Le pourcentage de récupération du glyphosate est de 89 % pour 1 heure de balayage, et varie entre 133 et 67 % pour 4 heures de balayage. Pour ce qui est de l'AMPA, les chiffres ne sont pas précisés pour un balayage d'une heure (chromatogrammes inexploitable), mais sont de 84 à 94 % pour 4 heures de balayage.

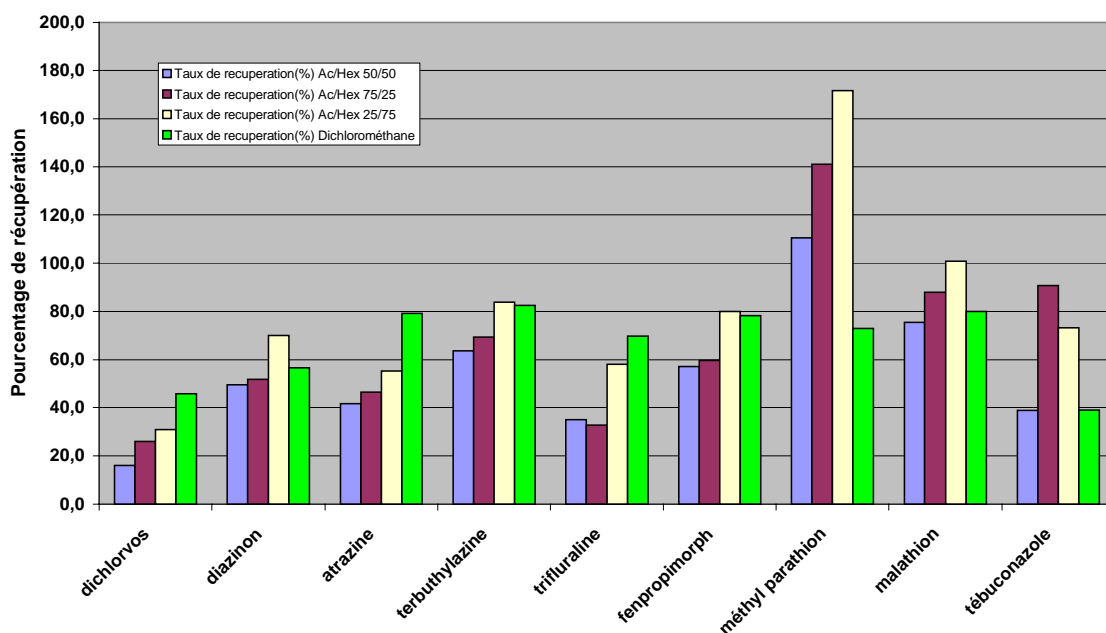
On retiendra donc le tube Orbo 47, après avoir ôté la laine de quartz, en tant que support de piégeage dédié au glyphosate et à son métabolite. Le prélèvement sera effectué via une pompe de type individuelle à faible débit. Une phase d'essais de validation sur le terrain est à programmer lors d'une période de traitement herbicide par le glyphosate.

## 5.2 ESSAIS DE SOLVANT D'EXTRACTION

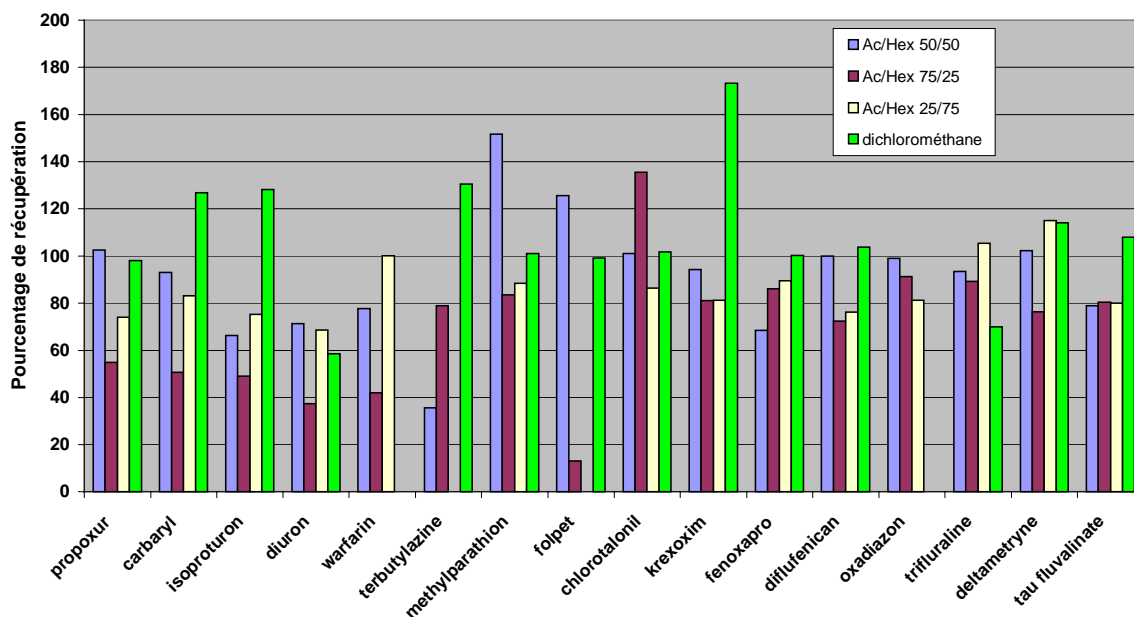
Une série de tests destinés à valider l'utilisation du dichlorométhane en tant que solvant d'extraction a été réalisée. En effet, l'utilisation du dichlorométhane seul en tant que solvant d'extraction des pesticides n'est pas très répandue et quelques composés présentent des rendements d'extraction qui pourraient être améliorés en changeant de solvant. Les taux de récupération du dichlorométhane ont été confrontés à ceux de mélanges acétone/hexane. Les essais ont été réalisés sur mousses dopées puis extraites à l'ASE. Les figures suivantes illustrent les résultats obtenus pour chacune des techniques d'analyse mise en œuvre. **Il en ressort que le dichlorométhane n'est pas le meilleur solvant dans certains cas, on peut citer en exemple le chlorpyrifos ou le tébuconazole, mais qu'il fournit les meilleurs rendements en moyenne sur l'ensemble des molécules de la liste INERIS.** On notera que les composés présentant des rendements supérieurs à 100% font l'objet d'une coélution avec soit un autre composé soit une impureté.



Substances analysées en CG/TSD



Substances analysées en HPLC



### 5.3 COMPARAISON ASE – SOXHLET / DICHLOROMETHANE

En 2001, l'extraction des pesticides était réalisée au soxhlet avec du dichlorométhane. Bien que peu coûteuse et relativement simple de mise en oeuvre, cette technique nécessite une grande quantité de solvant et beaucoup de temps, et ne permet pas le traitement rapide de grandes séries d'échantillons. En effet, l'extraction était effectuée sur vingt-quatre heures (sur 48 heures pour les conditionnements avec un changement de solvant au bout de 24 heures).

En 2002, le laboratoire de chromatographie de l'INERIS s'est équipé d'un système d'extraction rapide ASE (Accelerated System Extraction) afin de réduire ces délais de traitement (conditionnement et extraction de mousses) et les volumes de solvant.

L'ASE accélère les processus d'extraction traditionnels en utilisant des solvants à des températures élevées, jusqu'à 200°C selon le programme. La pression appliquée aux cellules (plus de 100 bar) permet de maintenir ces solvants à l'état liquide durant l'extraction. Cette automatisation doit permettre une meilleure reproductibilité des résultats. L'appareil permet, en environ six heures, le conditionnement de 48 mousses (4 jours par soxhlet) ou l'extraction automatique de douze échantillons (48 h par soxhlet).

La comparaison des taux de récupération après extraction au soxhlet ou à l'ASE a été réalisée sur des mousses dopées afin de valider la programmation de l'ASE. Cet essai a fait l'objet d'une répétabilité (6 mousses par technique d'extraction). La quantité dopée était de 10 µg par composé.

L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau suivant. On remarquera une baisse du taux de récupération de l'ASE par rapport au soxhlet pour la trifluraline, le chlorothalonil, le dichlorvos, le fenpropimorphe et le lindane. On observera que ces composés sont aussi les plus mal piégés sur les supports retenus (voir chap 5.4), à l'exception du fenpropimorphe. Pour l'ensemble des autres composés, les résultats sont légèrement plus faibles voire comparables. Les résultats sont acceptables pour une grande majorité de substances, aussi, compte-tenu des gains de temps apportés par cette technique, les extractions seront désormais réalisées avec cette technique.

**COMPARAISON DES TAUX DE RECUPERATION ENTRE ASE / SOXHLET**

Substances	ASE		SOXHLET	
	moyenne	écart-type	moyenne	écart-type
Lindane	41,4	7,7	61,8	3,2
Alachlore	62,1	5,1	73,1	3,8
Métolachlore	72,4	7,1	84,5	3,2
Chloropyrifos	67,0	5,6	78,6	3,1
Oxadiazon	79,1	5,9	86,6	4,0
Endosulfan A	63,2	5,3	76,3	3,0
Perméthrine cis	86,8	8,3	94,1	3,7
Perméthrine trans	90,0	8,0	96,8	4,7
Dichlorvos	25,4	7,2	54,8	13,7
Diazinon	46,8	19,9	75,6	5,4
Atrazine	63,9	6,1	75,0	3,7
Terbutylazine	70,4	6,0	77,7	3,6
Trifluraline	53,4	11,5	74,0	5,8
Fenpropimorph	18,9	14,8	78,4	5,3
Parathion méthyle	65,6	6,2	78,4	3,4
Malathion	69,3	8,6	78,5	4,0
Tebuconazole	76,0	5,5	85,1	3,7
Carbaryl	126,73	5,6	148,60	6,5
Atrazine	98,22	5,3	120,22	5,6
Isoproturon	128,30	7,7	123,77	5,5
Diuron	58,42	4,6	65,98	5,1
Terbutylazine	130,52	17,1	154,32	19,4
Parathion méthyle	101,13	8,4	140,40	13,4
Epoxiconazole	121,05	4,8	137,18	14,9
Folpet	99,13	4,9	108,83	4,9
Chlorothalonil	101,70	14,9	128,80	8,5
Kresoxim-methyl	173,38	28,4	186,08	7,8
Diflufénican	103,63	7,6	116,77	4,8
Fénoxaprop-p-éthyl	100,25	5,6	115,65	4,7
Trifluraline	70,02	12,2	101,38	8,3
Deltamethrine	113,98	6,4	127,82	5,1
Tau-fluvalinate	107,97	10,7	125,20	6,0

#### 5.4 ESSAIS DE PERÇAGE SUR PRELEVEUR HAUT DEBIT

Quelques essais de perçage et de répartition des composés sur les supports de collecte ont été effectués dans le but de préciser la validité des prélèvements faits sur le terrain. Ils ont été réalisés en dynamique, à un débit de 30 m<sup>3</sup>/h, et pour une durée équivalente à celle d'un prélèvement réel soit 24h. Pour ce genre de test, l'idéal serait de reproduire au plus près la réalité du prélèvement, ce qui nécessiterait la génération de l'ensemble des composés phytosanitaires de la liste INERIS, soit en phase gazeuse soit adsorbés sur une phase particulaire. Ceci demanderait la conception d'une installation spécifique et une étude à part entière. Nous avons opté pour des dopages en phase liquide, les composés recherchés étant en solution étalon dans l'acétone. Trois solutions ont été préparées afin d'éviter les incompatibilités entre certaines molécules. Les quantités dopées étaient de 10 µg par composé sur les trois premiers essais, et de 40 µg par composé sur les 2 suivants. Le dopage a été effectué sur le filtre de quartz en répartissant le dépôt en plusieurs points de la surface. La mousse PUF utilisée en aval du filtre a une hauteur de 50 mm.

Les résultats sont regroupés en annexe 6, où ils sont classés par type de chaîne analytique dédiée. Ils présentent la répartition des composés entre le filtre et la mousse exprimée en pourcentage du dopage initial. Le total des deux chiffres permet de juger de l'efficacité de piégeage des supports employés pour chaque composé. En abscisse, les numéros 1 à 3 correspondent aux dopages de 10 µg, 4 et 5 à ceux de 40 µg. On signalera que les résultats aberrants n'ont pas été repris sur les graphiques. Les rendements très élevés du kresoxim-methyl sont dus à la coélution avec un autre composé.

**Au regard de l'ensemble des graphiques, on constatera que l'influence de la quantité de produit introduite par dopage est nulle sur la répartition des composés entre filtre et mousse.**

Quelques composés sont très mal retenus sur les supports. Il s'agit de la trifluraline et du dichlorvos pour lesquels on ne récupère quasiment plus de matière. Le lindane présente lui aussi un faible taux de récupération, de l'ordre de 25%. On notera que ces composés font partie des plus volatils, et l'on peut s'interroger sur la validité des données de terrain de ces cas particuliers. Pour le reste, les taux de récupération sont globalement assez satisfaisants puisque compris entre 65 % et 100 %.

On note la répartition des composés comme suit :

**-Retenu à 100 % par la mousse (et par conséquent migré en totalité)**

Lindane (25 % récupéré)

Alachlore

Métolachlore

Chlorpyrifos

Endosulfan

Méthyl-parathion

Folpel

Terbuthylazine

Dichlorvos (*traces*)

Trifluraline (*traces*)

**-Retenu en totalité sur le filtre (migration nulle)**

Permethrine  
Diflufenicanil  
Deltaméthrine  
Krésoxim-méthyl  
Epoiconazole  
Tébuconazole  
Fenoxaprop-p-ethyl  
Tau-fluvalinate

**-Réparti sur filtre et mousse**

Carbaryl (90 % sur mousse, 10 % filtre)  
Atrazine (70 % mousse, 30 % filtre)  
Malathion (35% mousse, 65 % filtre)  
Oxadiazon (25 % mousse, 75 % filtre)  
Fenpropimorphe (15 % mousse, 85 % filtre)  
Diazinon (15 % mousse, 85 % filtre)  
Isoproturon (15 % mousse, 85 % filtre)  
Diuron (15 % mousse, 85 % filtre)  
Chlorothalonil (répartition non déterminée car fluctuante)

Ces résultats constituent un premier jeu de données qu'il conviendra de comparer d'une part avec les données de terrain à des fins de confirmation, et d'autre part les caractéristiques physico-chimiques pour y relever d'éventuelles corrélations. Ils permettent d'ores et déjà de valider les prélèvements pour une majeure partie des molécules recherchées. Ils sont toutefois à compléter par des essais supplémentaires, notamment avec une taille de mousse différente (75 mm), un débit différent (certains réseaux prélèvent à 15 m<sup>3</sup>/h) et un temps variable (8h, plus de 24 h). Ces essais sont aussi à étendre aux prélèvements bas débit, en particulier à l'aide du Partisol « PUF ».



## 5.5 PROPOSITION D'UN PROTOCOLE DE MESURE DES PESTICIDES

Ce protocole se focalise sur les prélèvements haut débit effectués à l'aide d'un Digitel DA80. Il a été rédigé dans le cadre du groupe d'apprentissage « pesticides » et sa présentation s'inspire de la trame du document EPA TO4A. Basé sur les méthodologies employées par l'INERIS, Il constitue un document de référence à l'intention des AASQAs qui souhaitent démarrer des campagnes de mesures de pesticides. Cependant, les variantes mises en œuvre par certaines AASQAs ayant acquis une certaine expérience dans ce domaine ont également été notées. Cette première version demande à être complétée au niveau des recommandations, notamment au niveau de la gestion des blancs, et la description de la partie analytique simplifiée, celle-ci étant moins à destination des AASQAS que des laboratoires d'analyse.

### 5.5.1 Prélèvement

#### 5.5.1.1 Appareillage

Le DIGITEL DA80 est un appareil distribué par la société MEGATEC. Il a été modifié en 2000 à la demande de l'INERIS pour pouvoir y insérer simultanément un filtre en microfibre de quartz et une mousse en polyuréthane. L'appareil était à l'origine prévu pour le prélèvement des métaux lourds.



**Digitel DA80 standard**

Un support recevant un cylindre de verre (ou nacelle) destiné à recevoir mousses ou résines en grande quantité y a été ajouté.



**Option Pesticides et HAP**

Pour l'heure, l'appareil est essentiellement utilisé équipé d'une tête TSP. Les prélèvements s'effectuent le plus souvent à un débit de  $30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  pour une durée de prélèvement n'excédant pas 24 heures. Les volumes prélevés sont systématiquement ramenés dans les conditions normales de température et pression ( $0^\circ\text{C}$ , 1013 mbar).



**Supports de piégeage**

*ATMO Poitou-Charentes et ORAMIP utilisent cet appareil dans les mêmes conditions que l'INERIS.*

*Lig'Air a utilisé cet appareil à un débit de  $15 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  pour la même durée de prélèvement.*

#### 5.5.1.2 Matériels associés au prélèvement

**Filtre en microfibre de quartz**, diamètre 150 mm, sans liant organique (fournisseur Whatman)

**Mousse en polyuréthane (PUF)**. Diamètre de 64 mm et d'une hauteur de 50 mm (fournisseur Ecomesure).

*Les associations utilisent aussi deux mousses superposées (50 + 25 mm) ou une mousse de 75 mm.*

**Nacelle**. (fournisseur Ecomesure)

**Boite de Pétri**. Pour conserver les filtres.

**Pince brucelle** (manipulation des filtres).

**Papier aluminium alimentaire** (emballage nacelles et boites de Petri)

**Sac en plastique hermétique**. Pour conservation de la nacelle durant le transport.

**Congélateur portatif**. Pour conserver les échantillons à une température inférieure à  $-10^\circ\text{C}$  durant le transport au laboratoire après le prélèvement (fournisseur WAECO).

**Congélateur**. Pour conserver les échantillons à  $-18^\circ\text{C}$  avant l'extraction.

**Gants.** Pour éviter toute contamination des supports pendant la manipulation.

**Papier de laboratoire.** Pour manipulation des mousses chargées et leur introduction dans les cellules d'extraction (fournisseur Kimwipes)

**Acétone Pestipur** (fournisseur SDS)

**Dichlorométhane Pestipur** (fournisseur SDS)

### 5.5.1.3 Conditionnement des supports d'échantillonnage

Les filtres en microfibre de quartz doivent être calcinés dans une boîte de Pétri en pyrex pendant 2 heures à un palier de 500°C. Il s'écoule 24 heures entre le début de chauffe (20°C) et l'ouverture du four (50°C). Ils sont conservés emballés dans du papier aluminium calciné en attendant leur utilisation.

*ATMO Poitou-charentes fait calciner les filtres durant une nuit à 500°C et les filtres sont stockés à l'obscurité dans un dessiccateur.*

*Lig'Air et ORAMIP calcinent les filtres à 400°C pendant 5 heures.*

Les supports de filtre sont passés dans une cuve à ultrasons (avec de l'eau déminéralisée et des détergents) pendant 15 minutes. Ces supports sont ensuite rincés à l'eau, puis à l'eau déminéralisée. Ils ne sont pas rincés avec les solvants car le joint risquerait d'être dégradé. Ils sont emballés dans du papier aluminium calciné jusqu'à leur utilisation.

Les mousses peuvent être conditionnées par lavage sous Soxhlet pendant 48 h, avec changement de solvant au bout de 24 h. Cette procédure est longue et a été supplantée par un appareillage récemment introduit sur le marché, l'ASE 300. Dans cette procédure, les mousses subissent un lavage à l'aide d'un ASE 300 (Accelerated System Extraction). Pour cela, elles sont placées dans des cellules Inox de hauteur 120 mm, ce qui permet de conditionner 4 mousses/cellule. L'appareil comporte 12 emplacements de cellule.

*NB : il existe des cellules de 33 mm et de 66 mm.*



**ASE 300**

Le programme utilisé pour le conditionnement des mousses est le suivant :

Pression en Bar	103,4
Température en °C	100
Durée de chauffe en min	5
Etape statique en min	5
Volume de rinçage en %	90
Temps de purge en sec	150
Nombre de cycles	4
Solvant 1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 100%
Solvant 2	-
Solvant 3	-
Solvant 4	-

Durant un cycle, la cellule est remplie de solvant. Elle est chauffée à une température programmée sous une pression prédéfinie. Une fois la température atteinte (durée de chauffe) et après un temps donné (durée de l'étape statique), une quantité de solvant (volume de rinçage) exprimée en pourcentage du volume de la cellule est injectée à nouveau et une partie de l'extrait est dirigé vers le flacon de récupération. Enfin un passage d'azote gazeux (purge) permet d'éliminer le reste du solvant. Ce cycle est répété plusieurs fois.

Ensuite les mousses sèchent sous hotte aspirante afin d'éliminer le solvant. Puis elles sont enveloppées dans du papier aluminium calciné et conservées dans un dessiccateur.

La verrerie (boîtes de pétri et nacelles) est passée dans une cuve à ultrasons (avec de l'eau déminéralisée et des détergents) pendant 15 minutes. Elle est rincée successivement à l'eau, à l'eau déminéralisée, puis à l'acétone. Après séchage à l'air libre, la verrerie subit un dernier rinçage au dichlorométhane. Enfin la verrerie Pyrex est calcinée à 500°C pendant 2 heures avant son utilisation (10 jours maximum). La verrerie est conservée dans du papier aluminium calciné.

*ATMO Poitou-Charentes nettoie les nacelles de verre, les cartouches PUF, les boîtes de Pétri, les supports de filtre et les pinces à la cuve à ultrasons dans un mélange eau/savon pendant une demi-heure, puis ils sont rincés à l'eau déminéralisée et à l'acétone.*

Un contrôle à la suite du conditionnement doit être effectué pour vérifier que les mousses ne sont pas contaminées. Des extractions à blanc sont réalisées et l'extrait récupéré est analysé afin de déterminer s'il subsiste des traces de composés pouvant gêner l'analyse des produits phytosanitaires. Dans le cas où la limite de détection est dépassée pour certaines substances, les mousses subissent un second traitement de conditionnement.

#### 5.5.1.4 Prélèvement et stockage des échantillons

Les supports de prélèvement sont constitués d'un filtre en microfibre de quartz et d'une mousse en polyuréthane utilisés pour prélever les pesticides atmosphériques présents respectivement dans la phase particulaire et la phase gazeuse.

Après avoir installé les filtres et les mousses dans leur support respectif, ces deux éléments filtrants sont insérés dans l'appareil.

Avant de mettre l'appareil en marche, il faut prendre soin d'enregistrer le temps de prélèvement et le débit. Vérifier la position de la cellule photoélectrique régulant le débit.

Lorsque les prélèvements sont terminés, la nacelle de verre contenant la mousse PUF est enveloppée dans une feuille de papier aluminium calciné, placée dans un sac en plastique hermétique et disposée dans un congélateur portable afin de conserver l'échantillon à une température inférieure à -10°C durant le transport. De cette manière les échantillons sont stockés individuellement sans possibilité de contamination croisée.

Le filtre est retiré de son support à l'aide de pinces, placé dans une boîte de pétri, enveloppé dans une feuille de papier aluminium calciné et conservé également dans un congélateur portable durant le transport. Le support n'est pas réutilisé pour le prélèvement suivant.

Un blanc (filtre + mousse) doit être conservé avec chaque groupe d'échantillons pour être ensuite traité exactement comme les échantillons, excepté qu'il n'aura pas été placé dans l'appareil de prélèvement.

Entre l'extraction et l'analyse le délai de conservation est en général d'un mois à -20°C.

*Les préconisations EPA en matière de conservation sont de 7 jours entre le prélèvement et l'extraction et de 40 jours entre l'extraction et l'analyse à une température inférieure à 4°C.*

#### 5.5.1.5 Extraction et concentration des échantillons

Les mousses et les filtres sont extraits à l'aide d'un ASE. C'est un système d'extraction rapide nécessitant une température et une pression élevées.

Les mousses et les filtres sont enroulés dans du papier et placés dans les cellules.

Une fois les cellules et les flacons disposés sur l'appareil, les cellules subissent une à une un cycle d'extraction préprogrammé qui est le suivant :

Pression en Bar	103,4
Température en °C	90
Durée de chauffe en min	5
Etape statique en min	5
Volume de rinçage en %	90
Temps de purge en sec	150
Nombre de cycles	4
Solvant 1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 100 %

Solvant 2	-
Solvant 3	-
Solvant 4	-

*ATMO Poitou-Charentes effectue ses extractions au soxhlet par 200 mL d'éther diéthylique/hexane (5/95) pendant 8 heures pour les échantillons bas volume et par 800 mL d'éther diéthylique/hexane (5/95) pendant 8 heures également pour les échantillons haut volume.*

*Lig'Air a retenu l'extraction au soxhlet pendant 8 heures par un mélange éther diéthylique/hexane (5/95).*

*ORAMIP utilise la méthode d'extraction ASE où le solvant est l'hexane.*

Afin de pouvoir doser les composés à l'état de trace, les extraits obtenus sont concentrés.

Les solutions sont filtrées avec une laine de quartz recouverte de sulfate de sodium dans un tube Zymarck que l'on place ensuite dans un turbo évaporateur.

Un courant d'azote évapore la solution jusqu'à atteindre un volume de 10 ml environ.

Pour éviter une évaporation totale à sec ou une perte de l'échantillon, 1 ml d'un élément lourd ou keeper comme le propanol-2 est ajouté.

Le volume final est repris avec de l'acétone à 2 ml.

### **5.5.2 Analyse**

Les pesticides sont analysés soit par chromatographie en phase gazeuse (GC) pour les composés thermorésistants et volatilisables, soit par chromatographie liquide haute performance (HPLC) pour les composés thermolabiles et les substances ionisées, ces deux appareils étant équipés d'un détecteur approprié.

Par exemple les organophosphorés et les chlorotriazines ou triazoles contenant un cycle aromatique azoté sont analysés par chromatographie en phase gazeuse équipée d'un détecteur thermoionique (TSD). Les organochlorés et certains organophosphorés possédant des noyaux aromatiques et des atomes de chlore sont analysés par chromatographie en phase gazeuse équipée d'un détecteur à capture d'électrons (ECD).

*Le laboratoire IANESCO, sous-traitant actuel d'ATMO Poitou-Charentes, utilise trois méthodes d'analyses : la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS), la chromatographie liquide haute performance avec détection UV à barrettes de diodes (HPLC/UV-DAD) et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en mode MS/MS (GC/MSMS).*

*Lig'Air effectue ses analyses par chromatographie liquide haute performance avec détection UV à barrettes de diodes (HPLC/UV-DAD) et par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS).*

*ORAMIP utilise la chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC/MS) et la chromatographie liquide haute performance (HPLC) pour ses analyses.*

### 5.5.2.1 Matériel analytique

**Chromatographie en phase gazeuse (GC).** Deux types de détecteurs sont nécessaires. Un appareil de chromatographie devra être équipé d'un détecteur thermoïonique (TSD), l'autre appareil de deux détecteurs à capture d'électrons (ECD).

**Chromatographie liquide haute performance.** L'appareil de chromatographie liquide haute performance doit être équipé d'un détecteur UV à barrette de diodes (UV-DAD).

**Seringues, gaz.** Pour l'utilisation des appareils de chromatographie.

**Balance, pipettes, fioles jaugées étalonnées, acétone pestipur.** Pour la préparation des solutions d'étalonnage.

### 5.5.2.2 Procédure analytique

**Analyse des pesticides organophosphorés et des chlorotriazines ou triazole contenant un cycle aromatique azoté par chromatographie en phase gazeuse équipé d'un détecteur thermoïonique (GC/TSD).**

**Colonne capillaire.** De type Rtx-OPPesticides (30m,0.32mm,0.50µm) pour la chromatographie en phase gazeuse équipée d'un détecteur TSD,

Les conditions générales de fonctionnement sont les suivantes :

- Le débit du gaz vecteur, l'hélium, est fixé à 1 ml.min<sup>-1</sup>.
- Le débit du make up, l'hélium, est fixé à 29 ml.min<sup>-1</sup>.
- Pour les gaz de flamme, le débit de l'hydrogène est de 4 ml.min<sup>-1</sup>, celui de l'air est de 175 ml.min<sup>-1</sup>.
- La température du détecteur est de 270°C.
- La température de l'injecteur est de 270°C.
- Pendant l'analyse, le gradient de température pour le chauffage du four est programmé comme suit :

40°C pendant 10 min

4°C/min jusqu'à 270 °C

270°C pendant 5 min

- Pour obtenir une bonne sensibilité, le courant de bille est réglé entre 2400 et 3800 mA afin d'obtenir un signal de 8 et 15 mV.

La concentration en pesticides est déterminée par étalonnage interne.

Une gamme d'étalonnage entre 10 et 1000 ng.ml<sup>-1</sup> est réalisée à chaque série d'échantillons.

Chaque solution étalon est injectée, ce qui permet de contrôler les temps de rétention des différents produits et les valeurs de coefficient de réponse, établir une droite de réponse.

L'appareil est considéré en bon état de fonctionnement lorsque les conditions décrites dans le mode opératoire analytique du produit à analyser (temps de rétention, facteur de réponse) sont retrouvées à ±20%. De même la droite de calibration ne doit pas avoir un coefficient de régression inférieur à 0,99.

Chaque extrait est injecté en leur ayant préalablement ajouté un étalon interne.

Après chaque série d'analyses, le bon fonctionnement de l'appareil doit être vérifié en injectant un mélange étalon. Cet étalon doit se retrouver dans une fourchette jugée acceptable de ±20% de la valeur attendue.

**Analyse des pesticides organochlorés et de certains organophosphorés possédant des noyaux aromatiques et des atomes de chlore par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à capture d'électron (GC/ECD).**

*Colonne capillaire.* de type CPSil 8CB (50m,0.25mm,0.25µm) et de type CPSil 24CB (60m,0.25mm,0.25µm) pour la chromatographie en phase gazeuse équipée des détecteurs ECD.

Les conditions opératoires sont :

- La température de l'injecteur est de 270°C.
- La température du détecteur est de 300°C.
- La sensibilité du détecteur a été réglée à 1.
- Un gradient de température des colonnes est programmé :

80°C pendant 3 min  
25°C/min jusqu'à 150°C  
3°C/min jusqu'à 280°C  
280°C pendant 20 min

- Le gaz vecteur (hélium N60) a un débit de 1,2 ml.min<sup>-1</sup>(réglé à débit constant).
- Le débit de purge du septum est réglé à un débit de 4,5 ml.min<sup>-1</sup>.
- Le ratio de split est de 50.



- Le make up (azote ECD+) a un débit de 28 ml.min<sup>-1</sup>.

Ces débits sont identiques pour les 2 colonnes.

- Les injections sont faites en mode splitless avec activation de la vanne split/splitless.

Les concentrations en pesticides sont déterminées par étalonnage interne.

Une gamme d'étalonnage entre 1 et 50 ng.ml<sup>-1</sup> est réalisée à chaque série d'échantillons.

L'analyse s'effectue ensuite dans les mêmes conditions que décrites précédemment.

**Analyse des pesticides par chromatographie liquide haute performance possédant un détecteur UV à barrette de diodes (HPLC/UV-DAD).**

*Colonne.* De type S5 ODS2 Sphérisorb L=25cm, D=4.6mm avec une pré-colonne S5 ODSB L=1cm, D=4.6cm.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Le gradient d'élution est le suivant :

Temps (min)	Eluant A Eau ultra-pure (milli-Q M-CC 0187 ) acidifiée à 1 % (v/v) par de l'acide ortho-phosphorique.	Eluant B Acétonitrile SDS de qualité Pestipur
0.00	80%	20%
65.00	20%	80%
70.00	10%	90%
75.00	10%	90%
76.00	80%	20%
85.00	80%	20%

- La température du four de la colonne est de 30°C.

- Le volume injecté est de 20 µl.

- Les longueurs d'ondes auxquelles le détecteur enregistre en continu sont choisies selon le maximum d'absorption des composés :

UV1=200nm

UV2=205nm

UV3=220nm

UV4=230nm

Les concentrations en pesticides sont déterminées par étalonnage externe.

Une gamme d'étalonnage entre 0.1 et 10  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  est réalisée à chaque série d'échantillons.

L'analyse est pratiquement identique à celle expliquée auparavant. La seule différence porte sur l'injection des échantillons. Dans ce cas, il n'y a pas d'ajout d'étalon interne à l'échantillon.

NB : Les solutions étalons sont préparées à partir de solutions individuelles concentrées (ordre de grandeur 400  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ). Leur durée de conservation est de l'ordre de 6 mois pour les organophosphorés, 1 an pour les autres composés.



**ANNEXE 1**

**RESULTATS DE CHAMPAGNE-ARDENNE**

(3 pages)

Site de Reims

Résultats en ng/m3	02/10/01	02/10/01	03/10/01	03/10/01	04/10/01	04/10/01	05/10/01	05/10/01	06/10/01	06/10/01	07/10/01	07/10/01
	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre
alachlore	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
atrazine	ND	<0,062	ND	<0,060	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
carbaryl	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND	ND
chlorothalonil	ND*	ND*	ND*	ND	ND*	ND*	ND*	ND*	ND	ND*	ND*	ND
chlorpyrifos éthyl	<0,059	ND	ND	ND	<0,056	ND	ND	ND	<0,058	ND	ND	ND
deltaméthryne	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND
diazinon	<0,012	0,020	ND	0,042	ND	0,017	<0,012	0,017	<0,012	0,027	ND	<0,072
dichlorvos	ND	ND	<0,031	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<0,186
diflufenicanil	ND*	ND	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND
duron	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND
endosulfan alpha	0,067	ND	0,033	ND	0,028	ND	ND	ND	0,061	ND	ND	<0,079
endosulfan beta	<0,044	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<0,043	ND	ND	ND
fenoxaprop éthyl	ND	ND*	ND	ND	ND	ND*	ND	ND*	ND	ND*	ND	ND*
folpet	ND*	ND	ND*	ND	ND*	ND	ND	ND*	ND	ND	ND	ND
isoprofluron	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND
lindane	0,475	ND	0,767	ND	0,160	0,005	0,281	ND	0,403	ND	0,297	0,041
malathion	ND	ND	ND	<0,017	ND	<0,017	ND	<0,017	ND	ND	ND	ND
métolachlore	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
oxadiazon	ND*	<0,045	ND*	<0,043	ND*	0,057	ND*	<0,044	ND*	<0,044	ND*	ND*
parathion methyl	<0,016	<0,016	<0,016	0,022	ND*	<0,015	0,033	<0,016	<0,016	<0,016	ND	ND*
perméthrine trans	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
perméthrine cis	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
propoxur	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND
tau-fluvalinate	ND*	ND*	ND*	ND	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
tébuconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
terbutylazine	<0,05	ND*	<0,048	ND*	ND	ND*	ND	ND*	ND	ND*	ND	ND
trifluraline	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND	ND*	ND*	ND*	ND*	<0,54	ND

Tableau 1

Résultats en ng/m3	08/10/01	08/10/01	09/10/01	09/10/01	10/10/01	09/10/01	11/10/01	09/10/01	12/10/01	12/10/01	12/10/01	13/10/01	14/10/01	14/10/01
	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre
alachlore	ND*	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
atrazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
carbaryl	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
chlorothalonil	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
chlorpyrifos éthyl	ND	ND	<0,062	ND	<0,062	ND	<0,062	ND	ND	ND	<0,062	ND	<0,062	ND
deltaméthryne	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
diazinon	ND	<0,014	<0,013	ND	ND	0,048	0,015	0,040	0,008	0,019	0,008	0,024	0,021	0,023
dichlorvos	<0,025	ND	0,049	0,032	0,041	ND	0,044	ND	<0,034	ND	<0,035	ND	<0,025	<0,025
diflufenicanil	ND*	ND*	ND*	ND	ND	ND*	ND*	ND	ND*	ND*	ND*	ND	ND*	ND
duron	ND*	ND*	ND*	ND	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
endosulfan alpha	0,018	<0,015	0,065	ND	0,096	<0,015	0,068	ND	0,114	<0,014	0,268	ND	0,091	ND
endosulfan beta	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<0,047	ND	<0,047	ND
fenoxaprop éthyl	ND	ND*	ND	ND*	ND	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND	ND*	ND*	ND*
folpet	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
isoprofluron	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
lindane	0,194	0,009	0,302	0,005	0,405	0,005	0,005	0,005	<0,004	0,248	<0,018	0,455	0,004	<0,019
malathion	ND	ND	ND	ND	ND	<0,019	ND	ND	ND	<0,019	ND	<0,019	ND	<0,019
métolachlore	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
oxadiazon	ND*	ND*	ND*	<0,048	ND*	<0,048	ND*	<0,048	ND*	0,048	ND*	0,064	ND*	<0,048
parathion methyl	ND*	0,018	<0,017	<0,017	<0,017	<0,017	0,019	ND*	ND*	<0,018	ND*	<0,018	ND*	<0,017
perméthrine trans	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
perméthrine cis	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
propoxur	ND	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
tau-fluvalinate	ND	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND	ND	ND*	ND
tébuconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
terbutylazine	ND	<0,054	ND	ND	ND	<0,053	ND	ND	ND	<0,052	ND	ND	ND	ND
trifluraline	ND*	ND*	ND*	ND	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*

Tableau 2

Résultats en ng/m <sup>3</sup>	15/10/01	15/10/01	16/10/01	16/10/01	16/10/01	18/10/01	18/10/01	19/10/01	19/10/01	20/10/01	20/10/01	21/10/01	21/10/01
	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre	filtre
alachlore	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
atrazine	ND	ND	ND	<0,087	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
carbaryl	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
chlorothalonil	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
chlorpyrifos éthyl	<0,098	ND	ND	ND	<0,065	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<0,076	ND
deltaméthryne	ND	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND	ND*	ND*	ND*	ND*	ND
diazinon	<0,015	0,041	<0,013	0,061	0,037	0,054	0,019	ND	0,013	0,027	ND*	0,027	ND
dichlorvos	<0,036	ND	<0,035	ND	<0,036	ND	<0,042	ND	ND	<0,043	0,047	<0,042	ND
diflufenicanil	ND	ND*	ND*	ND	ND*	ND	ND*	ND	ND*	ND	ND	ND	ND*
diuron	ND*	ND*	ND*	ND	ND*	ND*	ND*	ND	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
endosulfan alpha	0,136	<0,052	0,140	0,043	0,307	0,019	0,257	ND	0,165	<0,018	0,051	<0,018	ND
endosulfan beta	ND	ND	ND	<0,047	ND	<0,048	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
fenoxprop éthyl	ND*	ND*	ND	ND*	ND	ND*	ND	ND*	ND	ND*	ND	ND*	ND*
folpet	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND	ND*	ND*	ND	ND*	ND*
isoprofuron	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
indane	0,342	0,007	0,496	0,015	0,610	0,006	0,517	ND	0,413	0,005	0,591	0,006	ND
malathion	ND	<0,019	ND	0,021	ND	<0,019	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
métolachlore	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
oxadiazon	ND*	<0,05	ND*	ND*	ND*	0,079	ND*	<0,058	ND*	<0,059	ND*	<0,059	ND
parathion methyl	0,032	<0,02	ND*	ND*	ND*	0,057	ND	<0,021	ND*	0,035	ND*	<0,021	ND
perméthrine trans	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
perméthrine cis	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
proposur	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
tau-fluvalinate	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND	ND*	ND*	ND*
tébuconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
terbutylazine	ND	ND	ND	<0,053	ND	ND	ND	ND	ND	<0,066	ND	ND	ND
trifluraline	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	<0,10	ND*	ND	ND*	ND*	ND*	ND*	<0,12

Tableau 3

Site de Somme-Vesle

Résultats en ng/m <sup>3</sup>	04/10/01	04/10/01	08/10/01	08/10/01	09/10/01	09/10/01	10/10/01	10/10/01	11/10/01	11/10/01	12/10/01	12/10/01
	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre
alachlore	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
atrazine	ND	<0,06	ND	ND	ND	ND	ND	<0,069	ND	ND	ND	ND
carbaryl	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
chlorothalonil	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
chlorpyrifos éthyl	<0,057	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
deltaméthryne	ND*	ND*	ND*	ND	ND*	ND	ND*	ND	ND	ND	ND	ND
diazinon	<0,012	ND*	0,022	ND*	0,038	<0,012	<0,012	ND	<0,012	ND*	0,032	ND*
dichlorvos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
diflufenicanil	ND*	ND*	ND*	ND	ND*	ND	ND*	ND*	ND*	ND	ND*	ND
diuron	ND*	ND	ND*	ND	ND*	ND*	ND*	ND	ND*	ND*	ND*	ND
endosulfan alpha	0,029	ND	<0,013	ND	0,013	ND	0,055	ND	0,035	ND	0,049	ND
endosulfan beta	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
fenoxprop ethyl	ND	ND*	ND*	ND*	ND*	ND	ND*	ND*	ND	ND*	ND	ND*
folpet	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND	ND*	ND*
isoprofuron	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
lindane	0,123	ND*	0,097	<0,004	0,190	ND	0,206	ND	0,196	0,014	0,191	0,009
malathion	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<0,016	ND	ND	ND	ND
métolachlore	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
oxadiazon	ND*	<0,058	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND	ND*	ND*	ND*	ND*
parathion methyl	0,027	ND*	ND*	ND*	0,060	ND	ND*	0,030	ND*	<0,015	ND*	<0,015
perméthrine trans	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
perméthrine cis	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
proposur	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND	ND*	ND	ND*
tau-fluvalinate	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND
tébuconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
terbutylazine	0,058	ND*	0,075	ND*	ND	0,068	ND	0,074	ND	<0,047	<0,047	0,055
trifluraline	ND*	<0,091	ND*	ND	ND*	<0,089	ND*	ND	ND*	ND*	ND*	ND*

Tableau 4

Résultats en ng/m <sup>3</sup>	19/10/01	19/10/01	20/10/01	20/10/01	21/10/01	21/10/01	22/10/01	22/10/01	23/10/01	23/10/01	24/10/01	24/10/01
	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre
alachlore	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
atrazine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
carbaryl	ND*	ND*	ND*	ND*	ND	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
chlorothalonil	ND	ND	ND	ND	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
chlorpyrifos éthyl	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
deltaméthryne	ND	ND*	ND	ND*	ND	ND*	ND*	ND*	ND	ND*	ND*	ND*
diazinon	0,022	ND*	<0,018	0,030	ND*	<0,018	ND*	0,021	ND*	<0,018	ND	<0,018
dichlorvos	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,072	<0,048	ND	ND
diflufenicanil	ND*	ND	ND*	ND	ND*	ND*	ND	ND*	ND*	ND	ND*	ND
diuron	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND	ND	ND*	ND*	ND	ND	ND
endosulfan alpha	0,094	<0,02	0,035	<0,02	0,037	<0,02	0,024	<0,02	0,035	0,026	<0,02	0,052
endosulfan beta	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
fenoxprop ethyl	ND	ND*	ND*	ND*	ND*	ND	ND*	ND*	ND	ND	ND	ND
folpet	ND	ND*	ND*	ND*	ND*	ND	ND*	ND	ND*	ND	ND	ND
isoprofuron	ND*	ND	ND*	ND	ND*	ND*	ND*	ND	ND	ND*	ND*	ND*
lindane	0,371	0,009	0,212	<0,005	0,189	<0,005	0,143	0,013	0,207	0,009	0,150	0,007
malathion	ND	<0,025	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<0,025	ND	<0,025
métolachlore	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
oxadiazon	ND*	ND*	ND	ND*	ND	ND*	ND	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
parathion methyl	ND*	0,080	0,114	0,048	0,041	0,032	0,075	0,092	ND*	0,087	ND*	0,076
perméthrine trans	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
perméthrine cis	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
proposur	ND	ND	ND	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
tau-fluvalinate	ND*	ND	ND*	ND*	ND	ND	ND	ND	ND*	ND	ND*	ND*
tébuconazole	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
terbutylazine	ND	<0,072	<0,072	<0,072	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<0,07	ND
trifluraline	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*

Tableau 5

**ANNEXE 2**

**RESULTATS DE BOURGOGNE**

(4 pages)





concentrations globales (gaz + particules) en ng/m3 des substances phytosanitaires prélevées sur Partisol

site S2	18-25/04/02
alachlore	0,070
atrazine	ND
carbaryl	ND
chlorothalonil	ND
chlorpyriphos éthyl	<0,038
deltaméthrine	ND
diazinon	ND
dichlorvos	ND
diflufénicanil	ND
diuron	ND
endosulfan alpha	0,432
endosulfan bêta	0,035
fenoxaprop-p-éthyl	ND
fenpropimorphe	0,517
folpel	ND
isoproturon	ND
krésoxim-méthyl	ND
lindane	0,316
malathion	ND
métolachlore	ND
oxadiazon	<0,018
parathion-méthyl	0,031
perméthrine cis	ND
perméthrine trans	ND
propoxur	ND
tau-fluvalinate	ND
tébuconazole	ND
terbuthylazine	0,440
trifluraline	ND
warfarin	ND

ND: non détecté

site S3	18-25/04/02
alachlore	ND
atrazine	0,054
carbaryl	ND
chlorothalonil	ND
chlorpyriphos éthyl	<0,037
deltaméthrine	ND
diazinon	ND
dichlorvos	0,149
diflufénicanil	ND
diuron	ND
endosulfan alpha	0,464
endosulfan bêta	0,026
fenoxaprop-p-éthyl	ND
fenpropimorphe	0,521
folpel	ND
isoproturon	ND
krésoxim-méthyl	ND
lindane	0,381
malathion	ND
métolachlore	<0,128
oxadiazon	0,176
parathion-méthyl	<0,028
perméthrine cis	ND
perméthrine trans	ND
propoxur	ND
tau-fluvalinate	ND
tébuconazole	ND
terbuthylazine	0,372
trifluraline	0,354
warfarin	ND

ND: non détecté

Mesures en ng des substances phytosanitaires détectées sur dépôts secs

site S2	18-25/04/02	18-25/04/02
alachlore	ND	ND
atrazine	ND	ND
carbaryl	ND	ND
chlorothalonil	ND	ND
chlorpyriphos éthyl	ND	ND
deltaméthrine	ND	ND
diazinon	ND	ND
dichlorvos	ND	ND
diflufénicanil	ND	ND
diuron	ND	ND
endosulfan alpha	1.1	ND
endosulfan bêta	<2.1	ND
fenoxaprop-p-éthyl	ND	ND
fenpropimorphe	ND	ND
folpel	ND	ND
isoproturon	ND	ND
krésoxim-méthyl	ND	ND
lindane	<1	<1
malathion	ND	ND
métolachlore	ND	ND
oxadiazon	<2.6	ND
parathion-méthyl	ND	ND
perméthrine cis	ND	ND
perméthrine trans	ND	ND
propoxur	ND	ND
tau-fluvalinate	ND	ND
tébuconazole	ND	ND
terbuthylazine	32.2	22.1
trifluraline	ND	ND
warfarin	ND	ND

ND: non détecté

## Campagne lors des traitements fongicides (mai 2002)

concentrations (particules et gaz) en ng/m3 des substances phytosanitaires prélevées sur Digite1

site S1	21/05/02		22/05/02		23/05/02		24/05/02		25/05/02		26/05/02		27/05/02		Moyenne
	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	
alachlore		ND		ND	0,053	ND	0,084	<0,014	0,077	ND	0,090	ND	ND	ND	0,043
atrazine		0,022		0,041	0,133	ND	0,184	0,043	0,078	0,043	0,119	ND	0,060	0,014	0,105
carbaryl		ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
chlorothalonil		ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
chlorpyrifos éthyl		0,018		0,016	0,110	0,200	1,524	ND	0,110	0,150	0,128	0,058	0,601	0,078	0,428
deltaméthrine		ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
diazinon		ND		ND	<0,009	ND	<0,009	ND	<0,009	0,011	0,011	ND	<0,009	ND	0,003
dichlorvos		ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
diflufenicanil		ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
diuron		ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
endosulfan alpha		0,295		0,232	0,013	0,120	0,012	0,261	0,007	0,064	0,019	0,039	0,023	0,033	0,160
endosulfan bêta		0,040		<0,006	0,017	0,011	0,024	0,032	0,007	0,016	0,017	<0,003	0,015	0,004	0,026
fenoxaprop-p-éthyl		ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
fenpropimorphe		0,254		ND	0,108	ND	0,204	ND	3,460	0,061	16,474	ND	4,999	ND	3,651
folpel		1,079		ND	1,690	ND	ND	ND	0,535	ND	2,183	ND	24,265	ND	4,250
isoproturon		ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
krésoxim-méthyl		ND		ND	ND	ND	0,690	ND	ND	ND	ND	ND	0,372	ND	0,152
lindane		0,409		0,776	0,003	0,287	<0,002	0,153	<0,002	0,219	0,004	0,124	0,004	0,131	0,301
malathion		ND		ND	0,019	ND	ND	ND	<0,006	0,030	<0,006	ND	<0,006	ND	0,007
métolachlore		ND		ND	0,090	ND	ND	<0,030	0,069	<0,029	0,074	ND	ND	ND	0,033
oxadiazon		0,019		0,033	3,680	0,013	3,692	ND	1,166	0,023	1,896	0,008	2,281	0,009	1,831
parathion-méthyl		0,008		ND	<0,007	0,008	<0,007	ND	ND	0,028	ND	ND	<0,007	<0,007	0,006
perméthrine cis		ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
perméthrine trans		ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
propoxur		ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
tau-fluvalinate		ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
tébuconazole		ND		ND	ND	ND	0,094	ND	ND	ND	0,027	ND	0,106	ND	0,032
terbutylazine		ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,025	ND	ND	ND	ND	0,004
trifluraline		ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
warfarin		ND		ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

concentrations (particules et gaz) en ng/m3 des substances phytosanitaires prélevées sur Digite1

site S2	21/05/02		22/05/02		23/05/02		24/05/02		25/05/02		26/05/02		27/05/02		Moyenne
	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	filtre	mousse	
alachlore		ND		ND		0,015	0,219	ND	0,127	ND		ND	0,085	<0,014	0,063
atrazine		ND		0,026		ND	0,222	0,025	0,319	<0,009		ND	0,189	ND	0,112
carbaryl		ND		ND		ND	ND	ND	ND	ND		ND	ND	ND	ND
chlorothalonil		ND		ND		ND	ND	ND	ND	ND		ND	ND	ND	ND
chlorpyrifos éthyl		2,109		0,058		<0,009	0,119	0,041	0,047	<0,009		ND	0,172	0,010	0,365
deltaméthrine		ND		ND		ND	ND	ND	ND	ND		ND	ND	ND	ND
diazinon		ND		ND		ND	<0,009	ND	0,010	ND		ND	<0,009	ND	0,001
dichlorvos		ND		ND		ND	ND	ND	ND	ND		ND	ND	ND	ND
diflufenicanil		ND		ND		ND	ND	ND	ND	ND		ND	ND	ND	ND
diuron		ND		ND		ND	ND	ND	ND	ND		ND	ND	ND	ND
endosulfan alpha		0,078		0,197		0,091	0,011	0,095	0,020	0,064		0,047	0,026	0,033	0,095
endosulfan bêta		0,007		0,017		<0,003	0,036	ND	0,031	<0,003		ND	0,019	ND	0,016
fenoxaprop-p-éthyl		ND		ND		ND	ND	ND	ND	ND		ND	ND	ND	ND
fenpropimorphe		ND		ND		ND	0,300	ND	0,272	ND		ND	0,371	ND	0,135
folpel		ND		ND		ND	1,557	ND	0,387	ND		ND	2,141	ND	0,584
isoproturon		ND		ND		ND	ND	ND	ND	ND		ND	ND	ND	ND
krésoxim-méthyl		ND		ND		ND	ND	ND	ND	ND		ND	ND	ND	ND
lindane		0,128		0,286		0,169	<0,002	0,219	<0,002	0,122		0,098	0,004	0,102	0,161
malathion		ND		ND		ND	0,031	ND	0,018	ND		ND	0,039	ND	0,013
métolachlore		<0,030		ND		ND	0,179	<0,029	0,112	ND		ND	0,112	ND	0,057
oxadiazon		0,015		<0,004		ND	0,015	ND	0,021	ND		ND	0,029	ND	0,011
parathion-méthyl		ND		0,021		<0,007	0,032	<0,007	0,011	ND		ND	0,024	ND	0,013
perméthrine cis		ND		ND		ND	ND	ND	ND	ND		ND	<0,113	ND	<0,113
perméthrine trans		ND		ND		ND	ND	ND	ND	ND		ND	0,187	ND	0,027
propoxur		ND		ND		ND	ND	ND	ND	ND		ND	ND	ND	ND
tau-fluvalinate		ND		ND		ND	ND	ND	ND	ND		ND	ND	ND	ND
tébuconazole		ND		ND		ND	0,084	ND	0,072	ND		ND	0,485	ND	0,092
terbutylazine		ND		ND		ND	0,291	ND	0,185	ND		ND	0,145	ND	0,089
trifluraline		ND		ND		ND	ND	ND	ND	ND		ND	ND	ND	ND
warfarin		ND		ND		ND	ND	ND	ND	ND		ND	ND	ND	ND

concentrations globales (gaz + particules) en ng/m3 des substances phytosanitaires prélevées sur Partisol

Site S2	21-28/05/02		
	filtre	mousse	global
alachlore	0,301	ND	0,301
atrazine	ND	0,352	0,352
carbaryl	ND	ND	ND
chlorothalonil	ND	ND	ND
chlorpyrifos éthyl	0,071	0,174	0,245
deltaméthrine	ND	ND	ND
diazinon	0,299	0,059	0,358
dichlorvos	0,670	0,213	0,883
diflufenicanil	ND	ND	ND
diuron	ND	ND	ND
endosulfan alpha	0,049	0,174	0,222
endosulfan bêta	<0,012	0,040	0,040
fenoxaprop-p-éthyl	ND	ND	ND
fenpropimorphe	ND	ND	ND
folpel	ND	ND	ND
isoproturon	ND	ND	ND
krésoxim-méthyl	ND	ND	ND
lindane	0,044	0,294	0,338
malathion	0,033	0,024	0,058
métolachlore	ND	0,206	0,206
oxadiazon	<0,015	0,017	0,017
parathion-méthyl	0,067	0,072	0,139
perméthrine cis	ND	ND	ND
perméthrine trans	ND	ND	ND
propoxur	ND	ND	ND
tau-fluvalinate	ND	ND	ND
tébuconazole	ND	ND	ND
terbuthylazine	ND	0,077	0,077
trifluraline	ND	ND	ND
warfarin	ND	ND	ND

ND: non détecté

Site S3	21-28/05/02		
	filtre	mousse	global
alachlore	0,116	0,236	0,351
atrazine	ND	0,192	0,192
carbaryl	ND	ND	ND
chlorothalonil	ND	ND	ND
chlorpyrifos éthyl	0,056	0,236	0,292
deltaméthrine	ND	ND	ND
diazinon	0,050	<0,034	0,050
dichlorvos	0,060	ND	0,060
diflufenicanil	ND	ND	ND
diuron	ND	ND	ND
endosulfan alpha	0,019	0,120	0,139
endosulfan bêta	ND	0,024	0,024
fenoxaprop-p-éthyl	ND	ND	ND
fenpropimorphe	ND	0,191	0,191
folpel	ND	ND	ND
isoproturon	ND	ND	ND
krésoxim-méthyl	ND	ND	ND
lindane	0,007	0,387	0,394
malathion	0,027	0,028	0,055
métolachlore	0,166	<0,109	0,166
oxadiazon	0,087	0,055	0,142
parathion-méthyl	<0,027	0,070	0,070
perméthrine cis	ND	ND	ND
perméthrine trans	ND	ND	ND
propoxur	ND	ND	ND
tau-fluvalinate	ND	ND	ND
tébuconazole	ND	ND	ND
terbuthylazine	ND	0,215	0,215
trifluraline	ND	ND	ND
warfarin	ND	ND	ND

ND: non détecté

Eaux de pluie	
Prélèvement du 21 au 28 mai	
Résultats en ng/L	
Site S2	21-28/05
alachlore	79,2
atrazine	58
carbaryl	ND
chlorothalonil	ND
chlorpyrifos éthyl	< 5,4
deltaméthrine	ND
diazinon	ND
dichlorvos	< 9,2
diflufenicanil	ND
diuron	ND
endosulfan alpha	1,5
endosulfan bêta	3,1
fenoxaprop-p-éthyl	ND
fenpropimorphe	49,4
folpel	ND
isoproturon	ND
krésoxim-méthyl	ND
lindane	17,9
malathion	< 7,9
métolachlore	60,5
oxadiazon	6,3
parathion-méthyl	< 9,2
perméthrine cis	ND
perméthrine trans	ND
propoxur	ND
tau-fluvalinate	ND
tébuconazole	44,4
terbuthylazine	27,1
trifluraline	ND
warfarin	ND

**ANNEXE 3**

**CAMPAGNE CEMAGREF**

(3 pages)

## Dépôts sur Bandelettes au sol pendant le traitement

résultats en µg

Substances	inter-rang 48	inter-rang 24	inter-rang 5
alachlore			
atrazine	< 0.660	< 0.660	< 0.660
carbaryl	ND*	ND*	ND*
chlorothalonil	ND*	ND*	ND*
chlorpyriphos éthyl	1693	1513	2486
deltaméthrine	ND*	ND*	ND*
diazinon	< 0.570	< 0.570	< 0.570
dichlorvos	< 0.460	< 0.460	< 0.460
diflufénicanil	ND*	ND*	ND*
diuron	ND*	ND*	ND*
endosulfan alpha			
endosulfan bêta			
fenoxaprop-p-éthyl	ND*	ND*	ND*
fenpropimorphe	206,19	183,25	514,87
folpel	3955	3164	5814
isoproturon	ND*	ND*	ND*
krésoxim-méthyl	219	211	319
lindane			
malathion	5,36	4,53	9,55
métolachlore			
oxadiazon			
parathion-méthyl	1,14	1,12	2,35
perméthrine cis			
perméthrine trans			
propoxur	ND*	ND*	ND*
tau-fluvalinate	ND*	ND*	ND*
tébuconazole	5,87	< 0.765	3,61
terbuthylazine	< 0.395	< 0.395	< 0.395
trifluraline	< 0.210	< 0.210	< 0.210
warfarin	ND*	ND*	ND*

ND\*: présence d'un pic mais non identifié en tant que pesticide

Collectes de feuilles de vigne										
résultats en µg										
date de collecte	17/06/2002 (avant traitement)		19/06/2002 (jour du traitement)			rendement théorique de pulvérisation	20-juin	21-juin	25-juin	
			inter-rang 5	inter-rang 24	inter-rang 48					
alachlore										
atrazine	< 1,320	< 1,320	< 1,32	< 1,32	< 1,32	< 1,32	< 1,32	< 0,42	< 1,32	2,51
carbaryl	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
chlorothalonil	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
chlorpyrifos éthyl	14,85	15,76	3099	2062	3027	6983	676	247	631	773
deltaméthrine	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
diazinon	< 1,140	< 1,140	< 1,14	< 1,14	< 1,14	< 1,14	< 1,14	3,72	< 1,14	< 1,14
dichlorvos	< 0,920	< 0,920	2,55	< 0,92	4,14	1,46	< 0,92	< 0,92	< 0,92	< 0,92
diflufenicanil	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
diuron	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
endosulfan alpha										
endosulfan bêta										
fenoxaprop-p-éthyl	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
fenpropimorphe	13,59	21,63	330,62	145,89	207,145	6,53	159,3	329,731	31,37	112,39
folpel	17450	21242	36267	26533	48065	21921	23617	29689	17365	24845
isoproturon	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
krésoxim-méthyl	ND*	ND*	1339	746	981	1202	526	377	98	167
lindane										
malathion	< 0,79	< 0,79	19,63	7,42	3,24	14,46	2,31	< 0,79	< 0,79	< 0,79
métolachlore										
oxadiazon										
parathion-méthyl	< 0,92	< 0,92	45,482	18,83	42,68	33,86	7,58	5,38	< 0,92	< 0,92
perméthrine cis										
perméthrine trans										
propoxur	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
tau-fluvalinate	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*
tébuconazole	6,52	11,98	81,7	35,27	28,08	28,91	30,84	25,83	28,42	30,14
terbuthylazine	< 0,79	< 0,79	< 0,79	< 0,79	18,62	1,04	< 0,79	< 0,79	< 0,79	< 0,79
trifluraline	2,81	1,91	< 0,420	< 0,42	16,19	< 0,42	< 0,42	6,28	< 0,42	< 0,42
warfarin	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*	ND*

ND\* : présence d'un pic mais non identifié en tant que pesticide





**ANNEXE 4**

**CAMPAGNE LANGUEDOC-ROUSSILLON**

(1 page)



**ANNEXE 5**

**MESURES DANS LES EAUX DE PLUIES**

(2 pages)

## Eaux de pluie Champagne-Ardenne

résultats en ng/l

Substances	1ere semaine		2eme semaine	
	n°1	n°1bis	n°2	n°2bis
alachlore	ND	ND	ND	72
atrazine	103	207	184	258
carbaryl	ND	ND	ND	ND
chlorothalonil	ND	ND	ND	ND
chlorpyrifos éthyl	ND	ND	ND	ND
deltaméthrine	ND	ND	ND	ND
diazinon	ND	ND	ND	ND
dichlorvos	ND	ND	ND	ND
diflufenicanil	ND	ND	ND	ND
diuron	ND	ND	ND	ND
endosulfan alpha	4	7	2	2
endosulfan bêta	19	14	10	5
fenoxaprop-p-éthyl	ND	ND	ND	ND
fenpropimorphe	ND	ND	ND	ND
folpel	ND	ND	ND	ND
isoproturon	ND	ND	ND	ND
krésoxim-méthyl	ND	ND	ND	ND
lindane	14	14	9	7
malathion	ND	ND	ND	ND
métolachlore	ND	ND	ND	ND
oxadiazon	4	7	7	16
parathion-méthyl	19	23	29	32
perméthrine cis	ND	ND	ND	ND
perméthrine trans	ND	ND	ND	ND
propoxur	ND	ND	ND	ND
tau-fluvalinate	ND	ND	ND	ND
tébuconazole	140	97	ND	137
terbuthylazine	48	33	ND	ND
trifluraline	ND	ND	ND	ND
warfarin	ND	ND	ND	ND



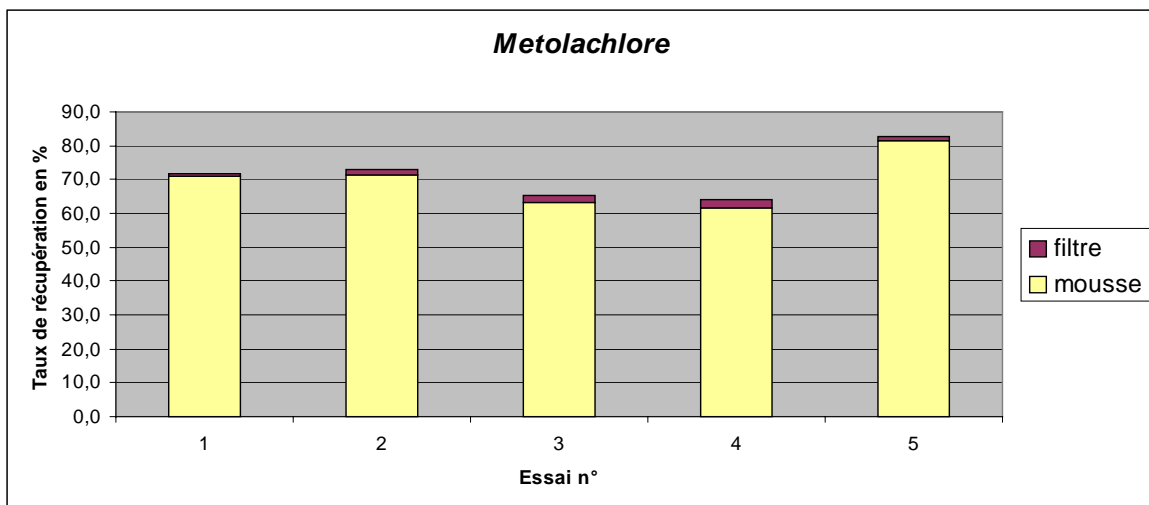
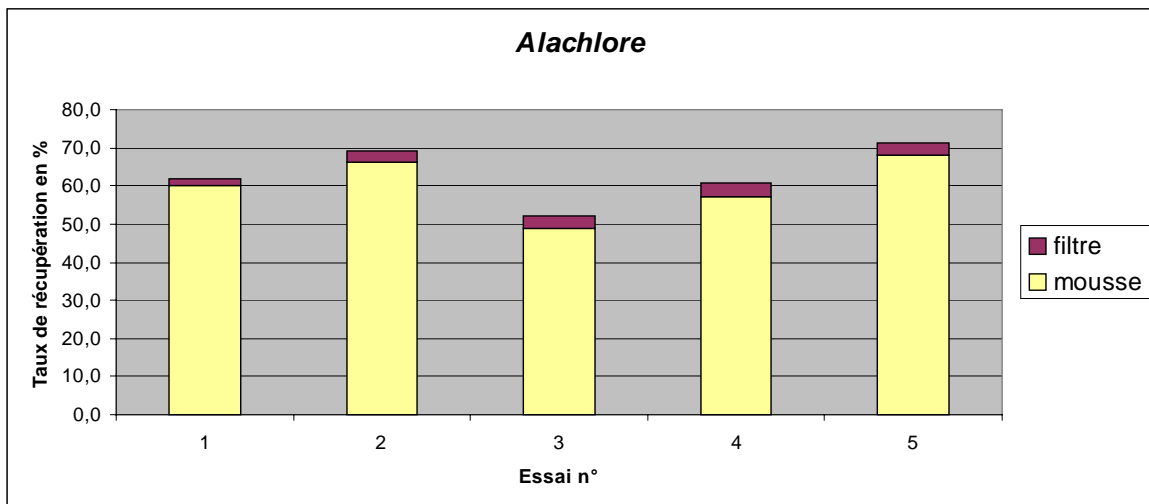
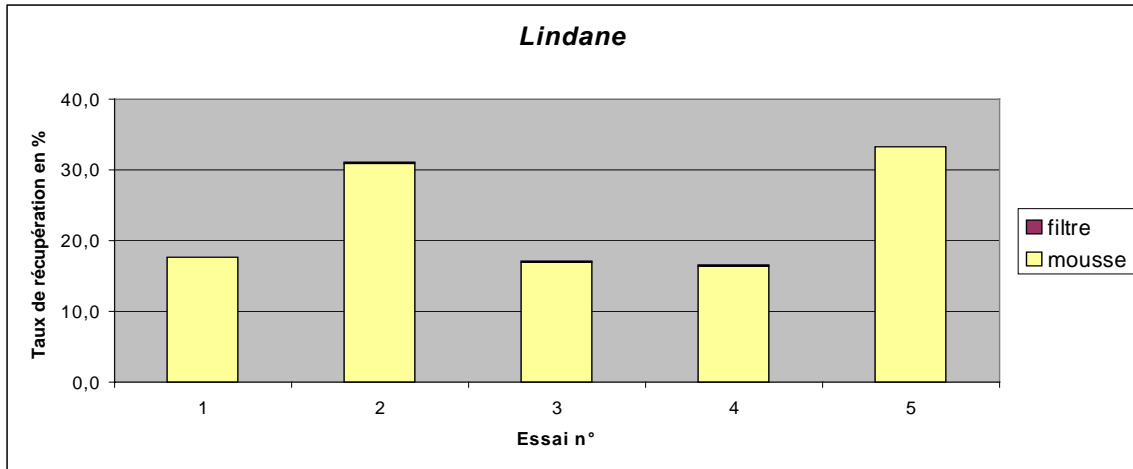
**ANNEXE 6**

**ESSAI DE PERÇAGE**

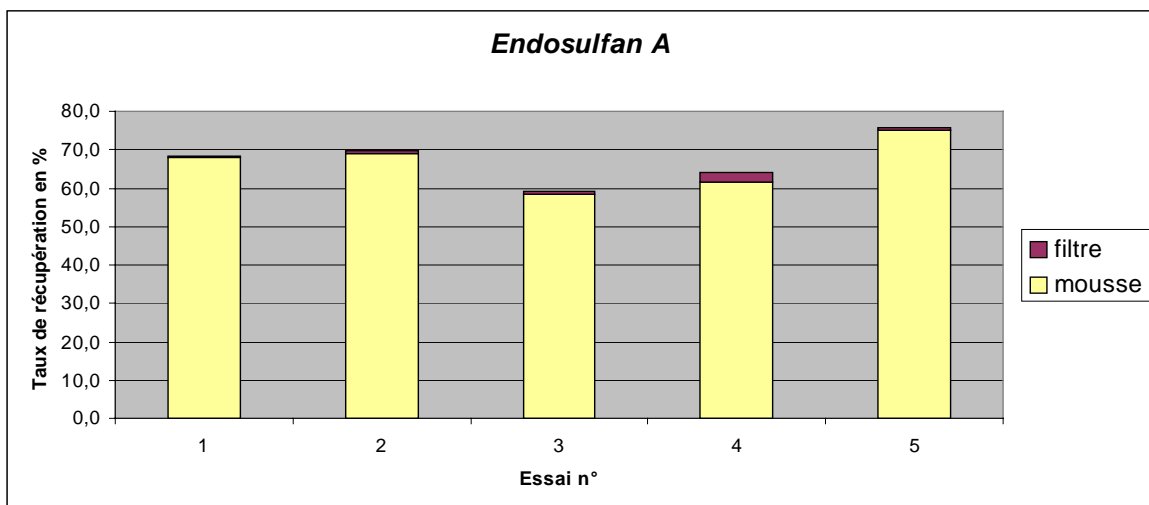
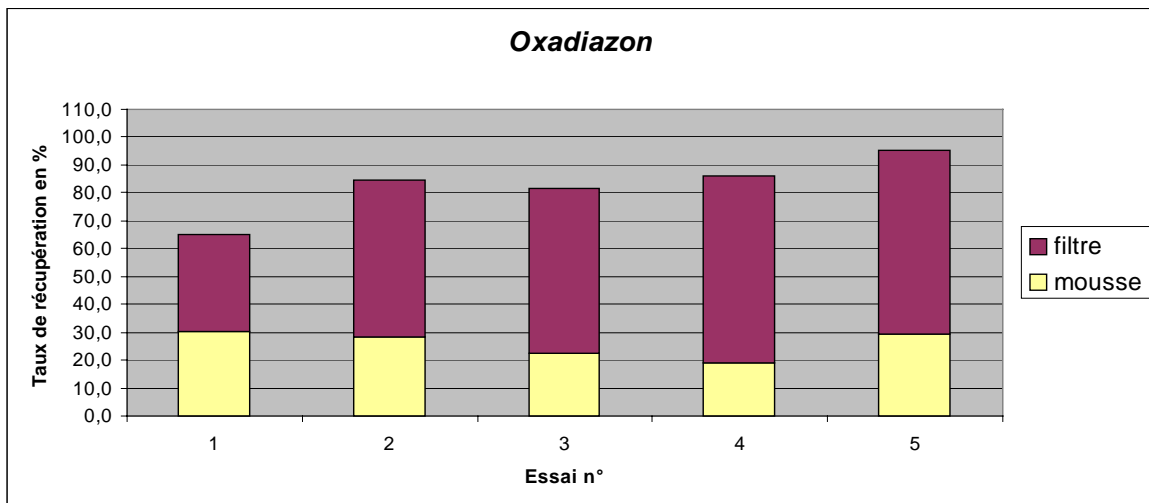
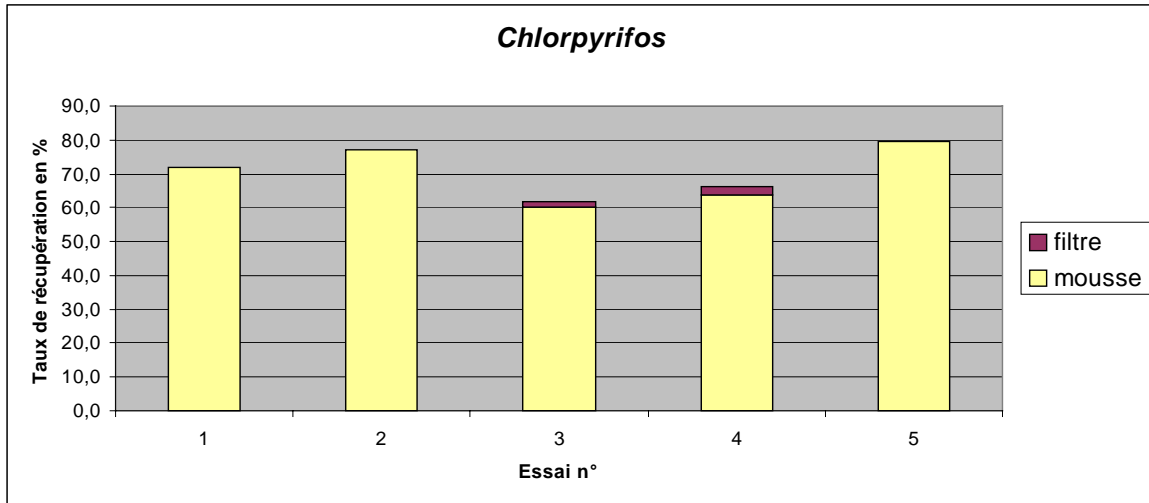
(11 pages)

**ANALYSES ECD**

Légende : numéros 1 à 3, dopage de 10 µg,  
numéros 4 et 5, dopage de 40 µg

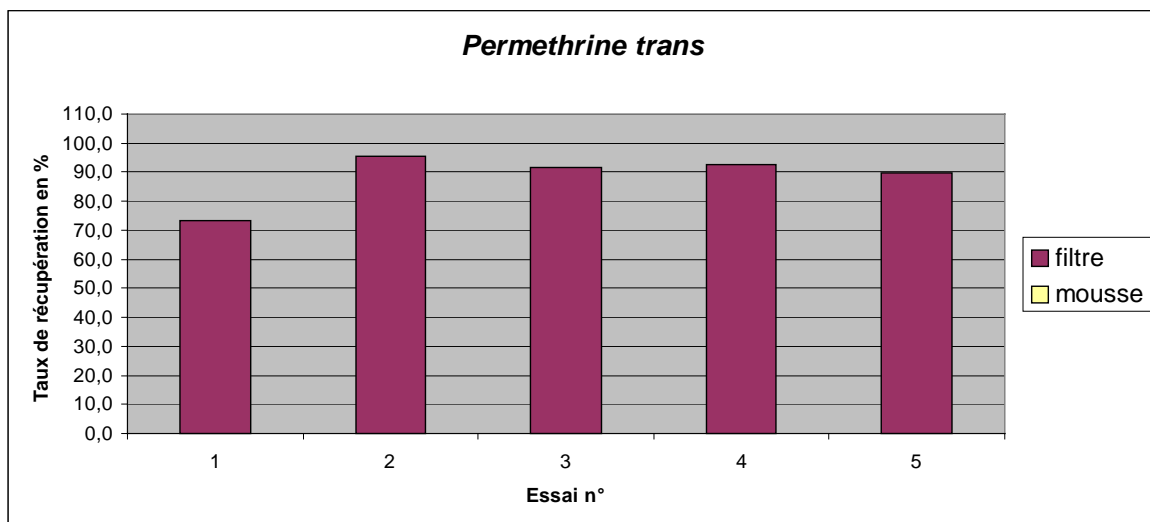
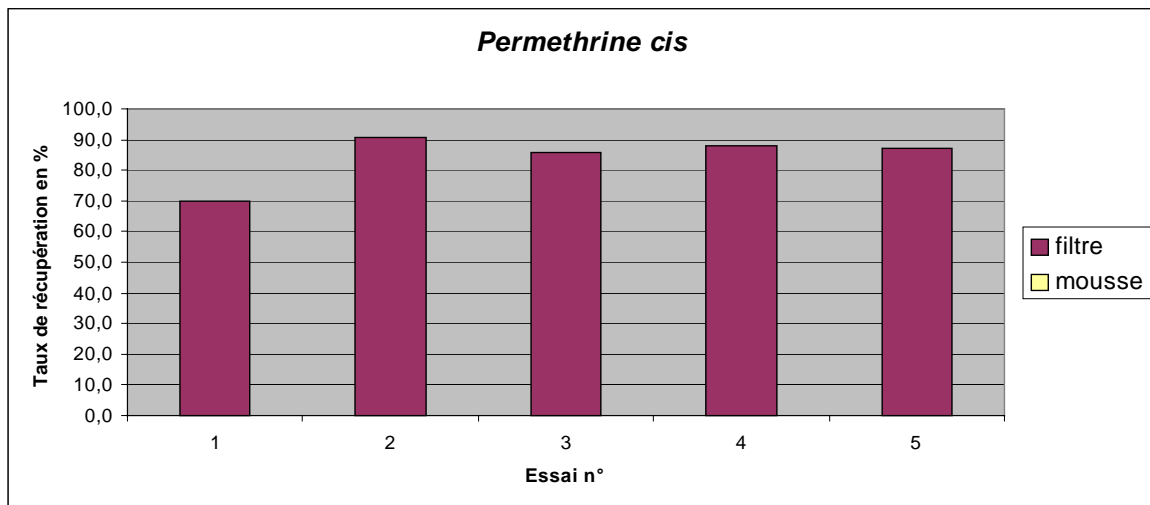


Légende : numéros 1 à 3, dopage de 10 µg,  
numéros 4 et 5, dopage de 40 µg



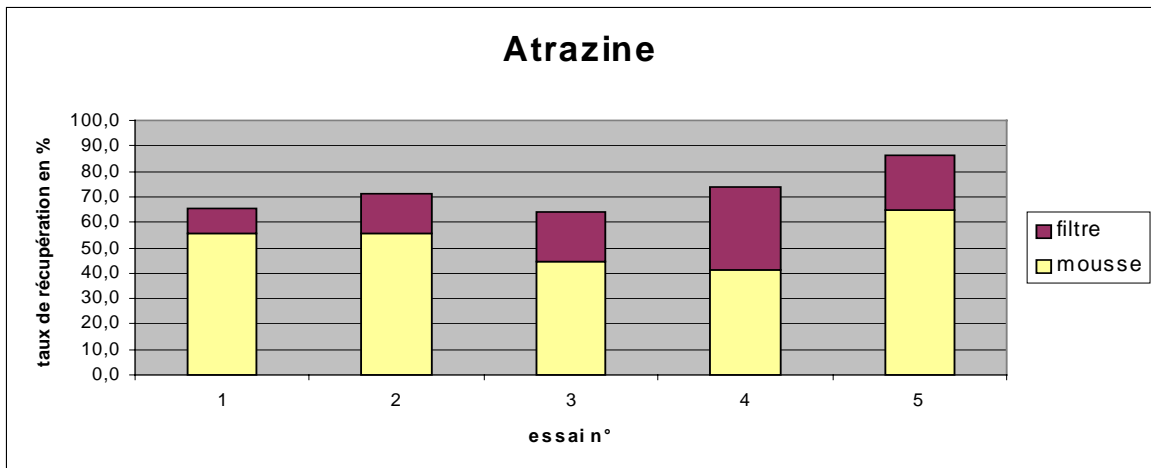
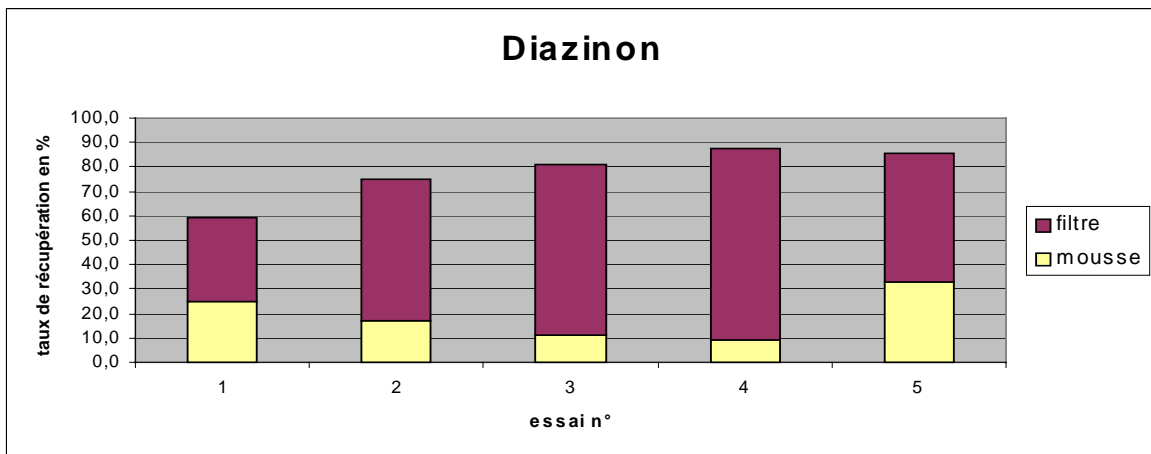
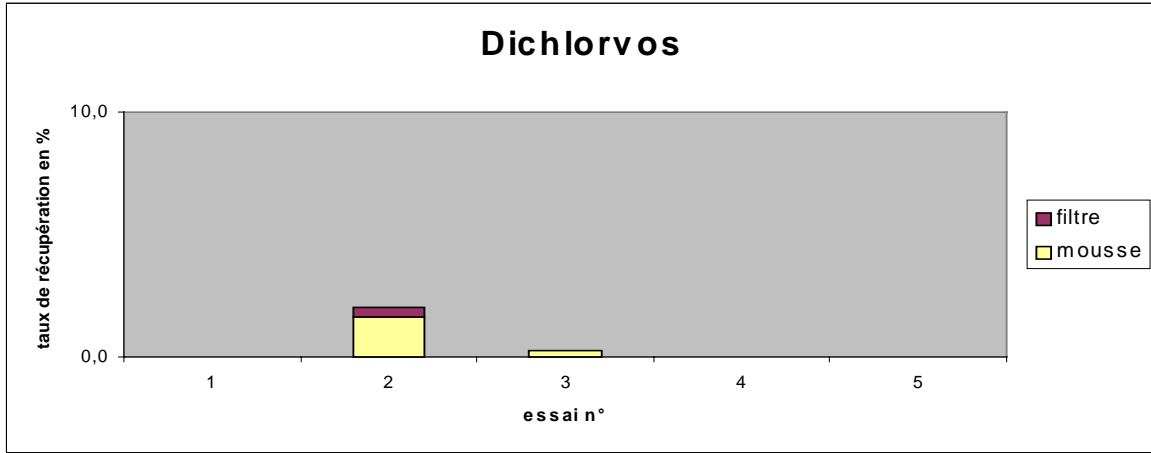


Légende : numéros 1 à 3, dopage de 10 µg,  
numéros 4 et 5, dopage de 40 µg

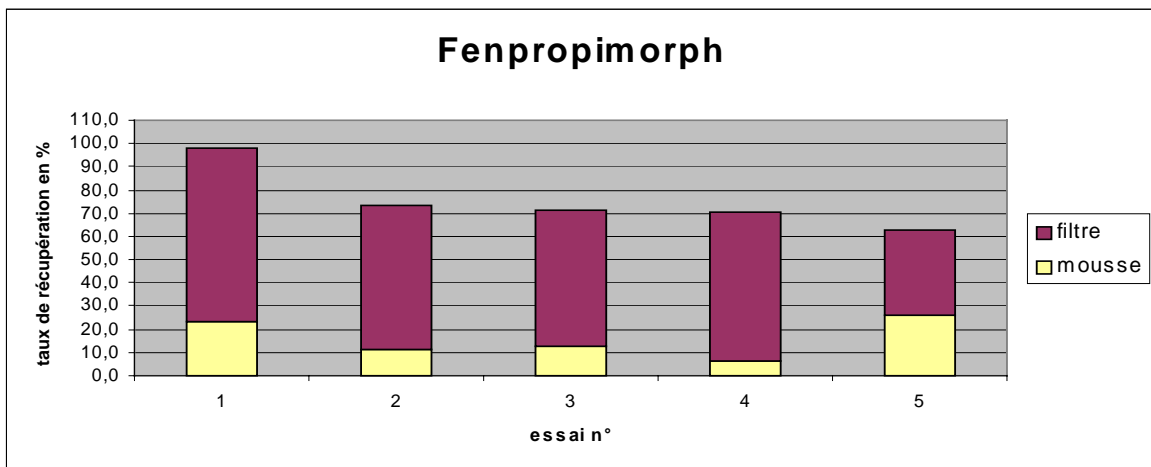
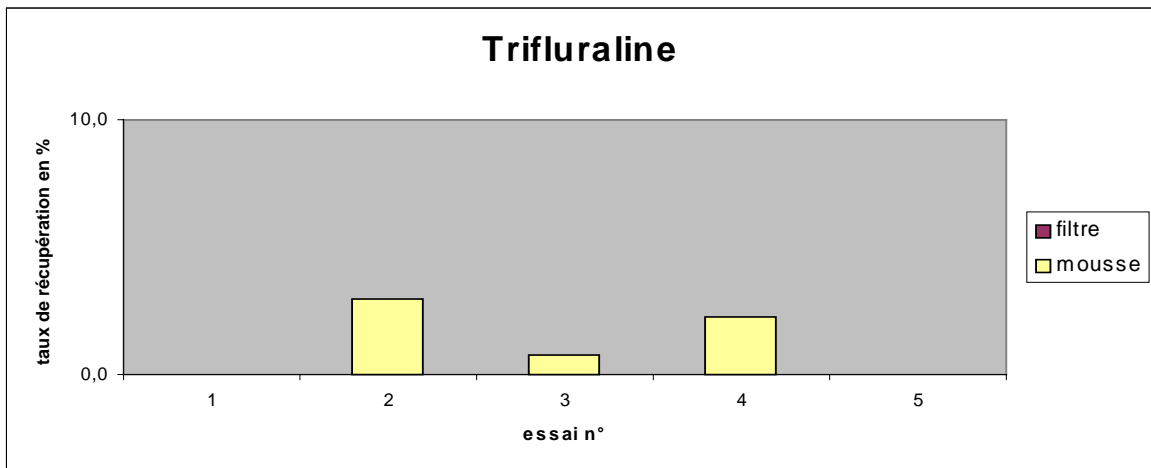
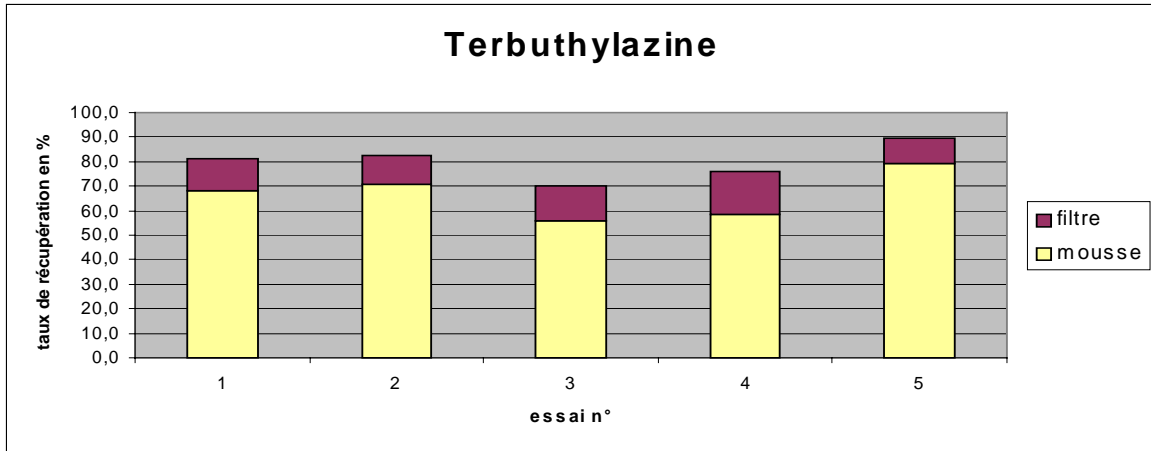


**ANALYSES TSD**

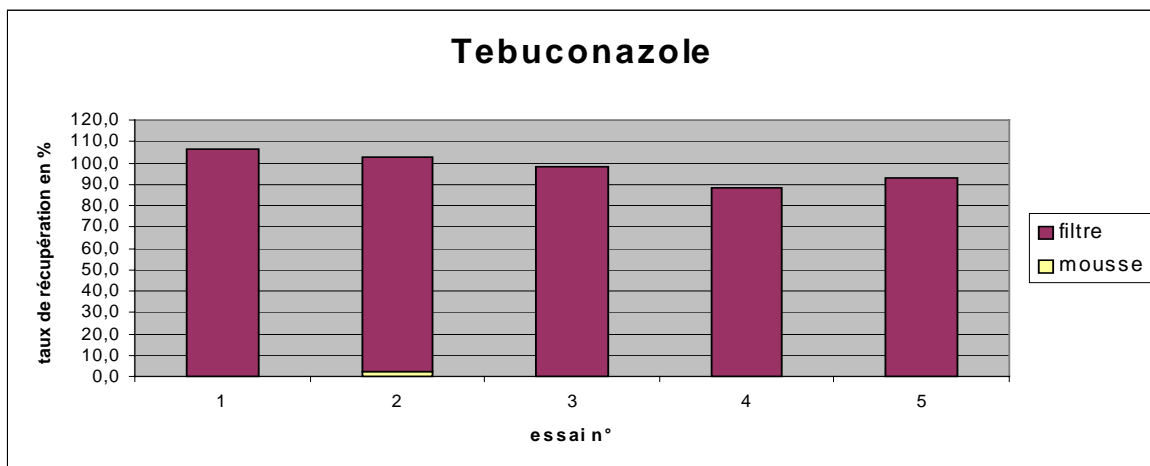
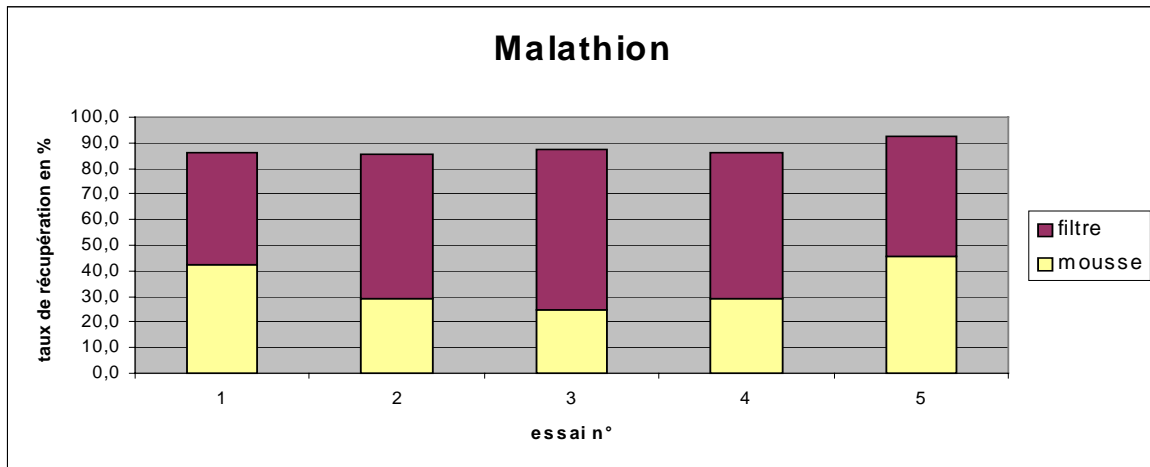
*Légende : numéros 1 à 3, dopage de 10 µg,  
numéros 4 et 5, dopage de 40 µg*



Légende : numéros 1 à 3, dopage de 10 µg,  
numéros 4 et 5, dopage de 40 µg

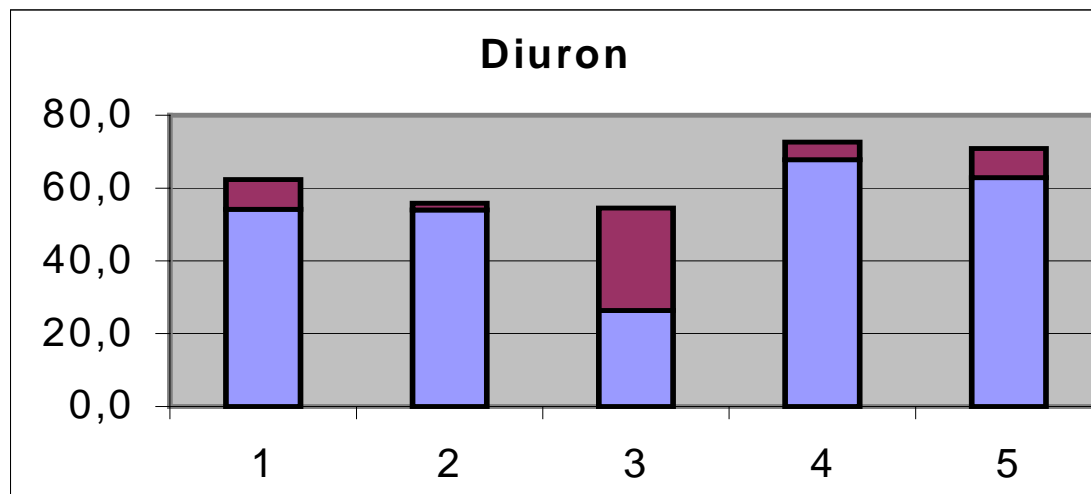
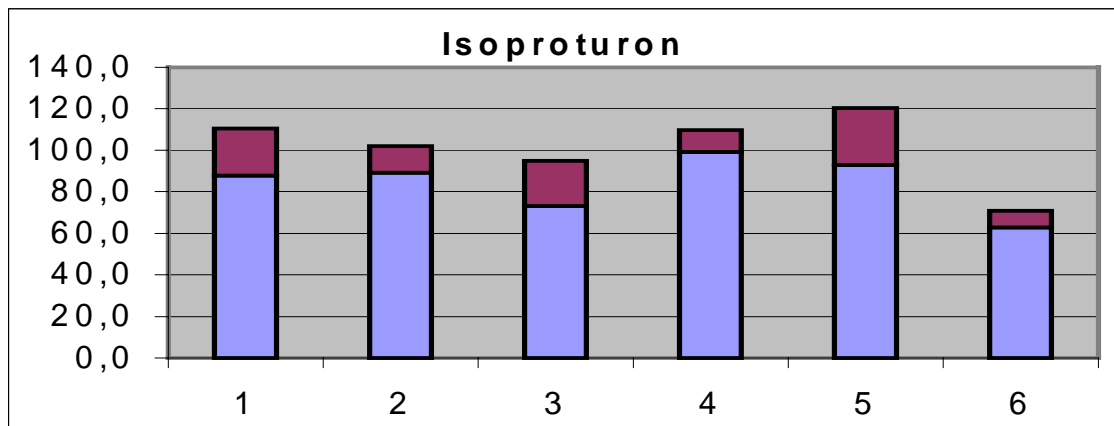
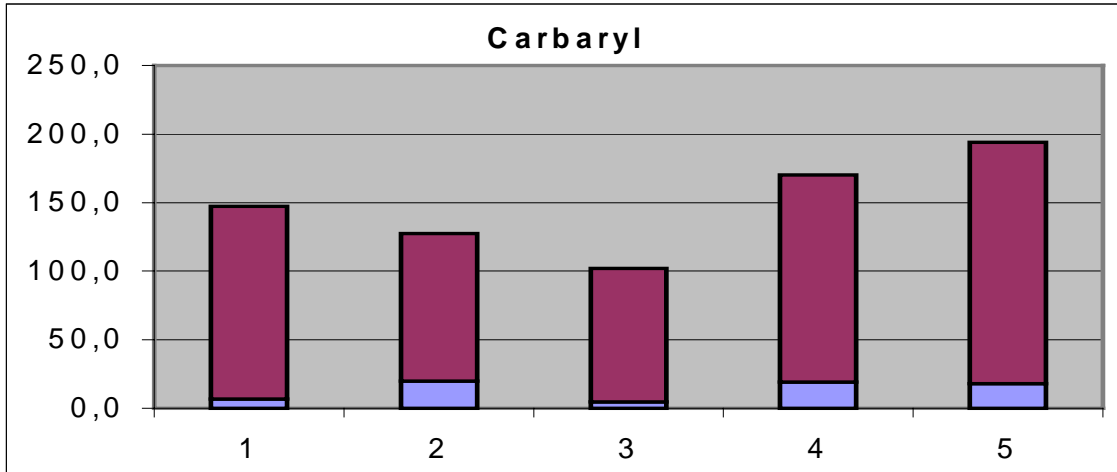


Légende : numéros 1 à 3, dopage de 10 µg,  
numéros 4 et 5, dopage de 40 µg

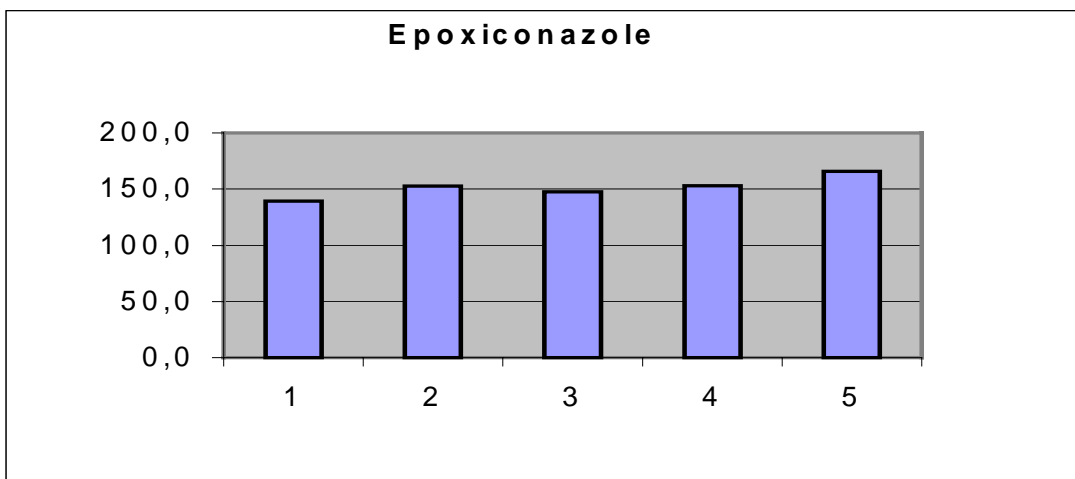
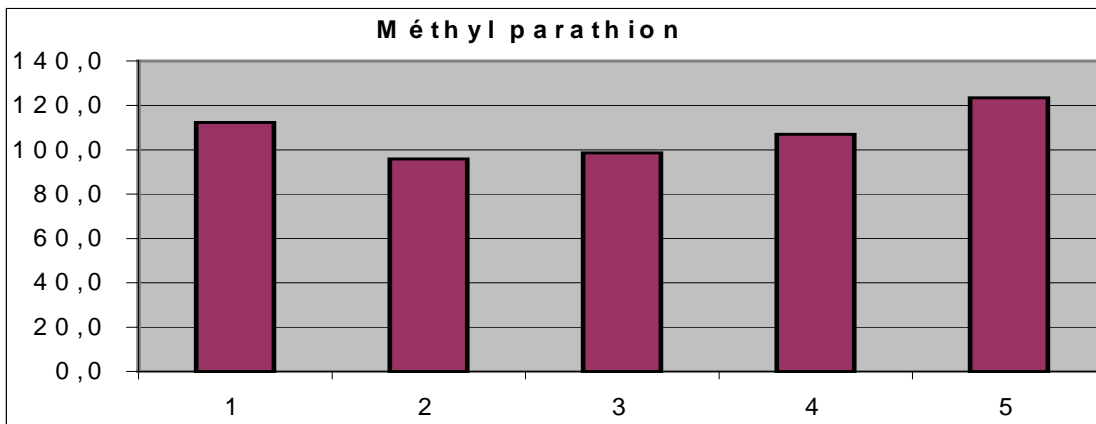
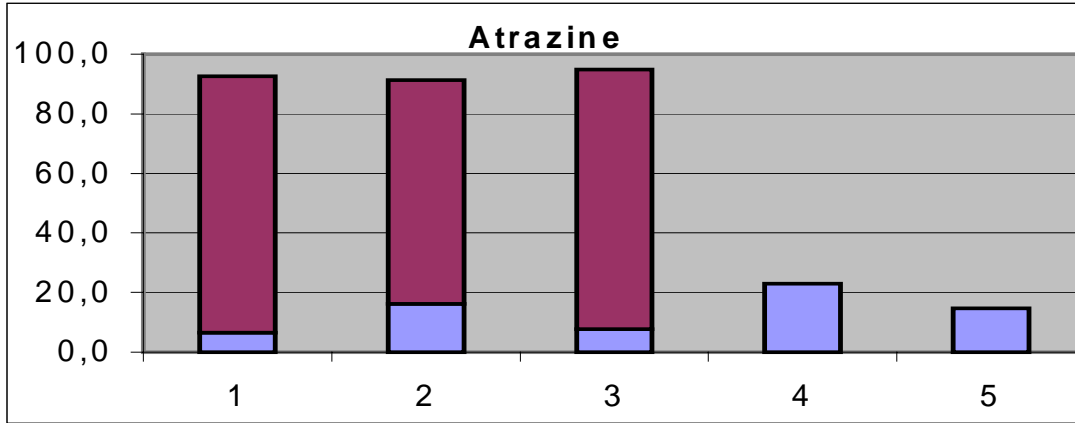


**ANALYSES HPLC**

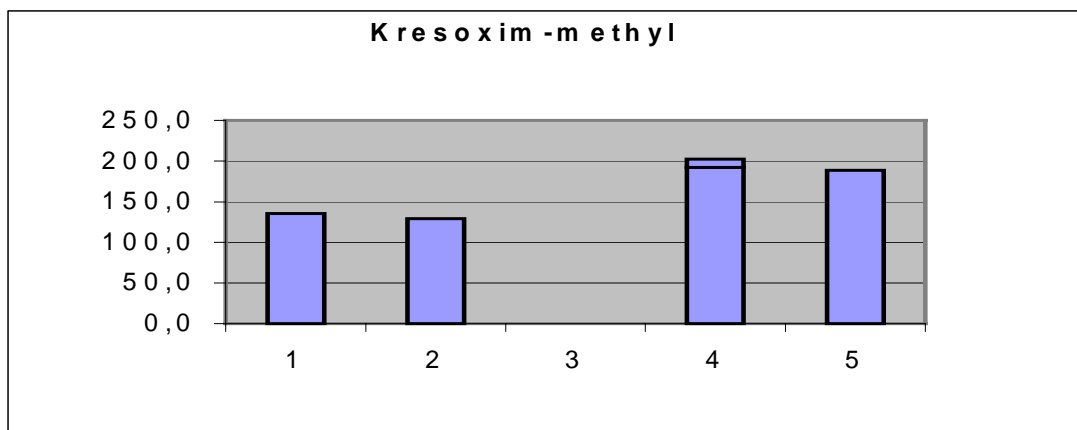
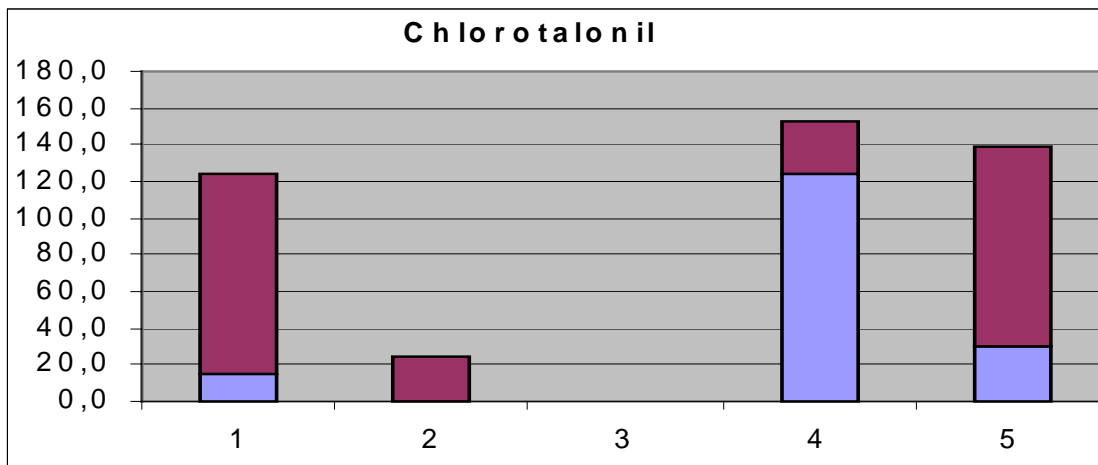
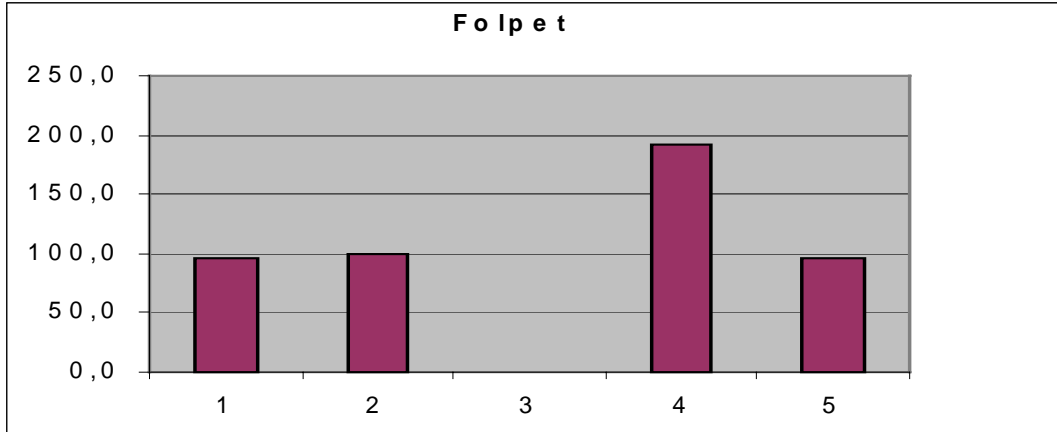
*Légende : numéros 1 à 3, dopage de 10 µg,  
numéros 4 et 5, dopage de 40 µg*



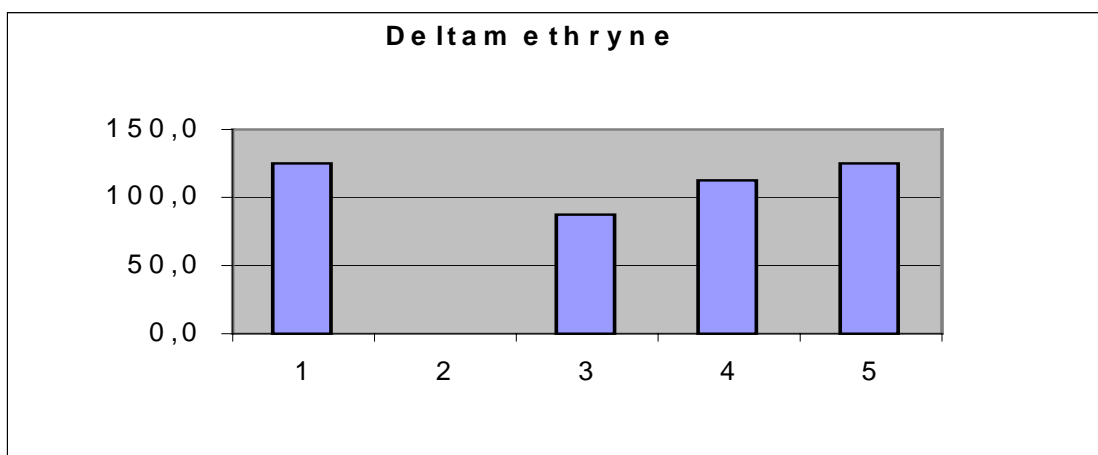
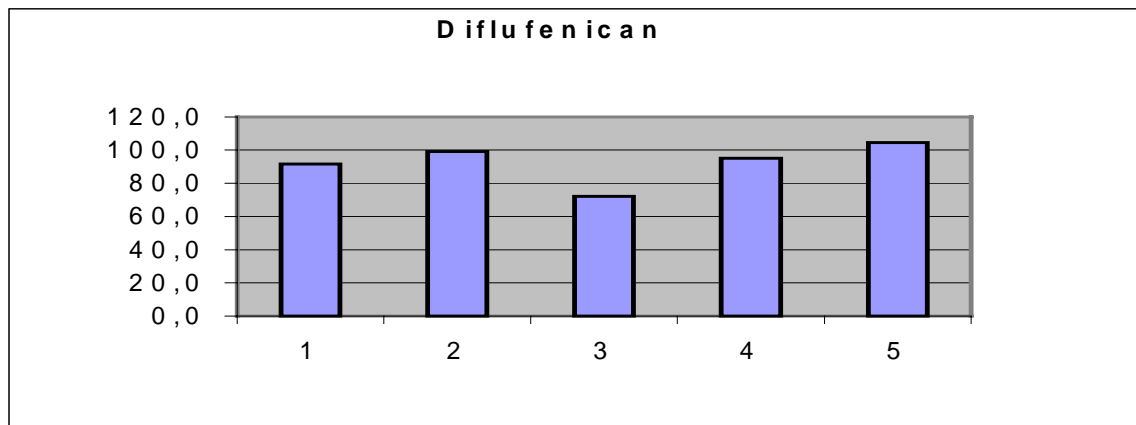
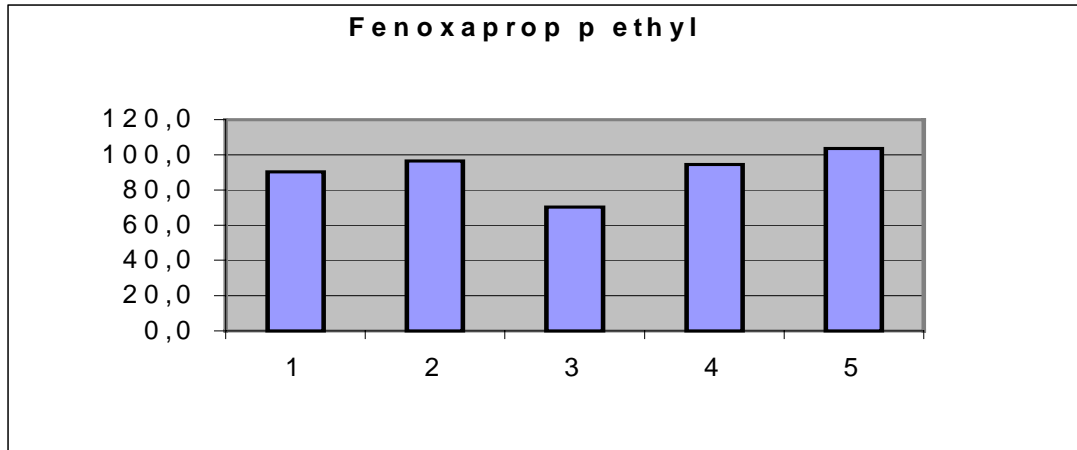
Légende : numéros 1 à 3, dopage de 10 µg,  
numéros 4 et 5, dopage de 40 µg



Légende : numéros 1 à 3, dopage de 10 µg,  
numéros 4 et 5, dopage de 40 µg

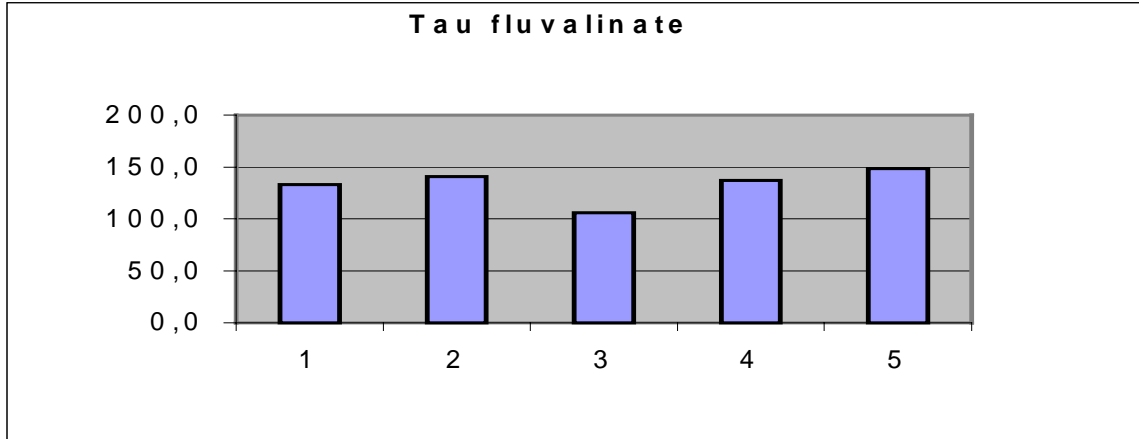


Légende : numéros 1 à 3, dopage de 10 µg,  
numéros 4 et 5, dopage de 40 µg





Légende :    *numéros 1 à 3, dopage de 10 µg,*  
                  *numéros 4 et 5, dopage de 40 µg*



**ANNEXE 7**

**INTERCOMPARAISON EXTRACTION/ANALYSE**

**TRAITEMENT STATISTIQUE**

(8 pages)

## L'exploitation statistique

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

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

### Etape de saisie et de préparation statistique des données

Les résultats saisis sous ACCESS et exportés sous Excel sont regroupés sous forme d'un classeur comprenant des feuilles relatives à chaque paramètre, nommées par le nom du paramètre étudié, ici chacun des pesticides. Chacune d'elle regroupe l'ensemble des résultats de l'ensemble des participants, la moyenne globale et l'écart type pour chaque participant ainsi que la moyenne et l'écart type de l'ensemble de la population.

Quatre classeurs Excel (un par concentration, chacune étant traitée indépendamment) comprenant 27 feuilles (les 27 pesticides étudiés) ont donc été créés.

*Remarque : Etant donné le format prédéfini de la saisie des données, les résultats des participants ont été dupliqués afin de permettre l'entrée dans la base de 4 résultats d'analyse par composé et concentration. En effet, lors des essais d'aptitude habituels, pour une concentration, deux échantillons sont analysés à deux reprises, contrairement à notre cas de figure. Cela implique une répétabilité analytique (sur un même échantillon) très favorable pour l'ensemble des participants lors du traitement statistique. De plus, certaines données ont été quadruplées lorsque nous ne disposions que d'un seul résultat de mesure (dans le cas d'une erreur du laboratoire ou de tests préalables sur une des mousses fournies). C'est le cas pour l'ensemble des composés analysés à la concentration C3 pour les laboratoires 8 et 1. De même pour les résultats du laboratoire 1 et la concentration C1.*

*Plus spécifiquement, les résultats suivants ont également été dupliqués:*

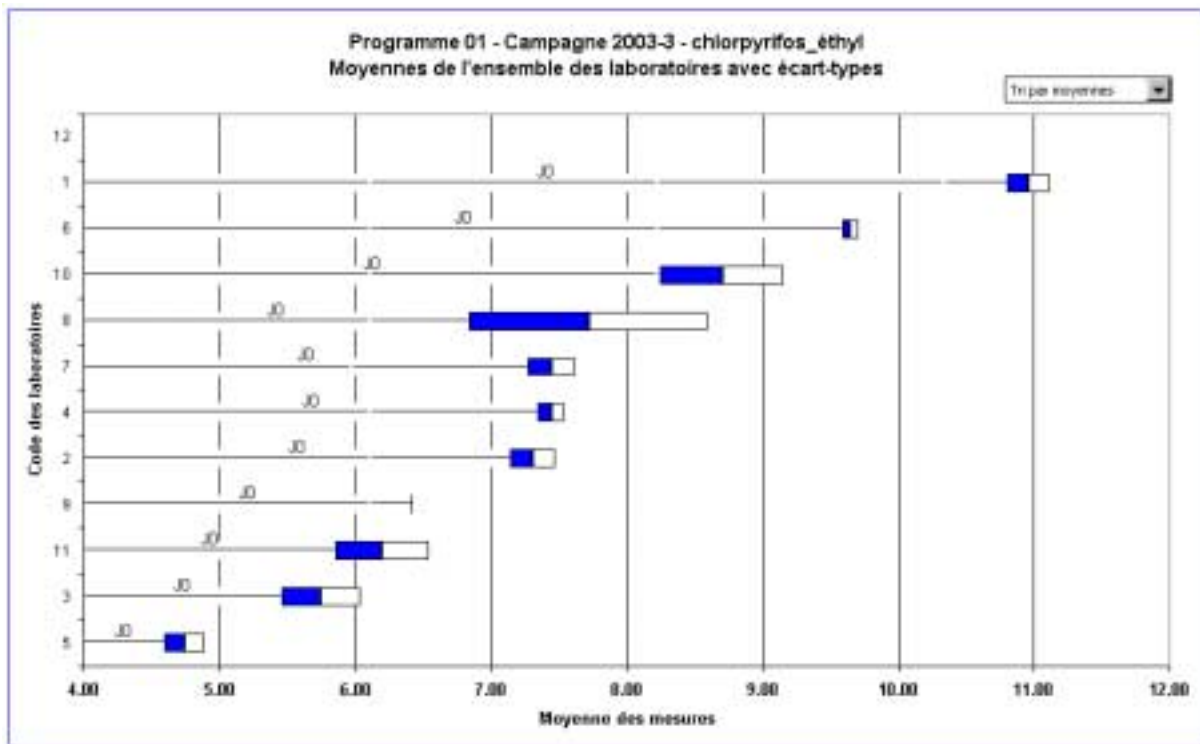
- en C1, pour le laboratoire 11 sur le métolachlore et le diuron,
- en C2, pour le laboratoire 2 sur l'atrazine, le laboratoire 7 sur le carbaryl et le laboratoire 2 sur l'époxyconazole,
- en C3, pour le laboratoire 11 sur le lindane et le carbaryl

**Ce traitement appliqué aux données de base, indispensable pour réaliser le traitement statistique, introduit un biais et avantage les laboratoires concernés quant à leur répétabilité analytique mais peut aussi les desservir dans le cas d'un résultat isolé.**

La première étape du traitement « **préparation statistique** » ajoute aux classeurs créés :

- ◆ une feuille « Résumé » regroupant la moyenne et l'écart type de la population totale pour chaque paramètre
- ◆ des feuilles graphiques par paramètre, pour la présentation des moyennes et des écarts types de l'ensemble des laboratoires.
- ◆ des feuilles graphiques pour la présentation de la droite de Henry de l'ensemble des laboratoires.

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

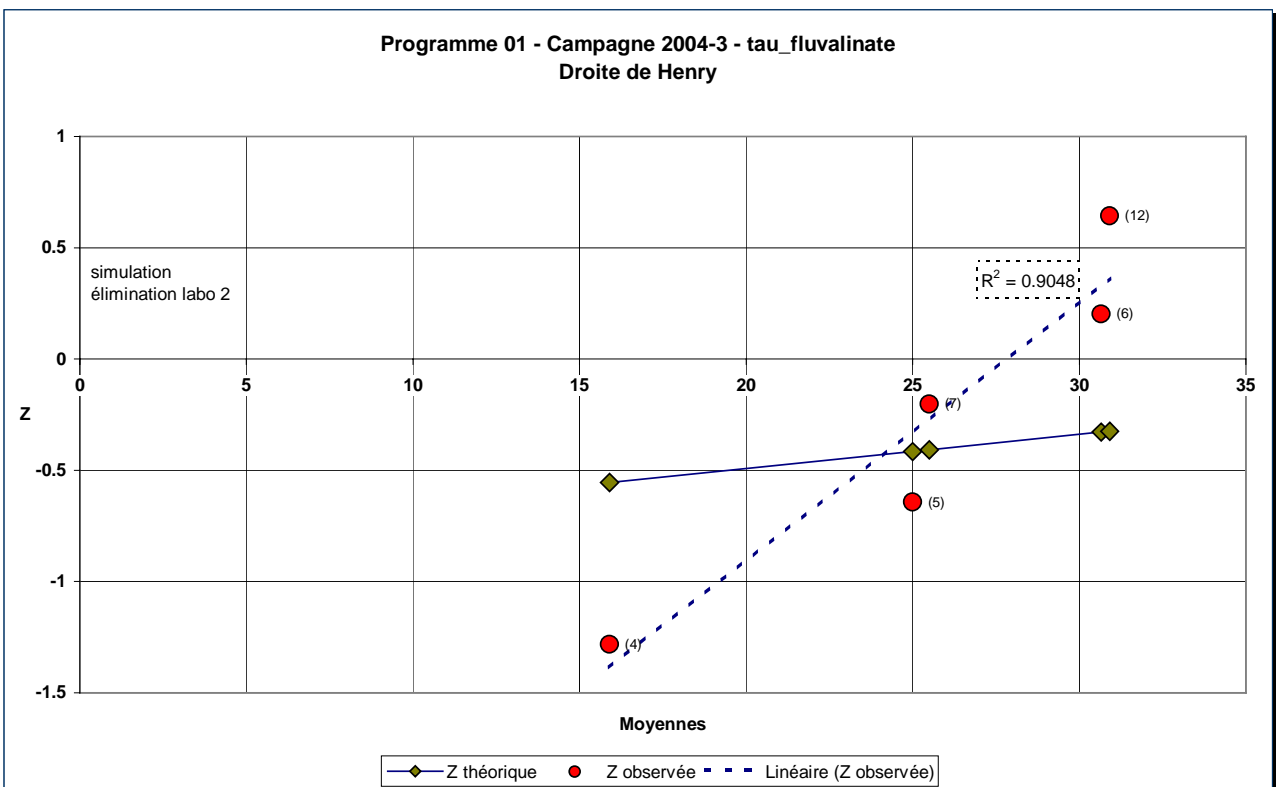
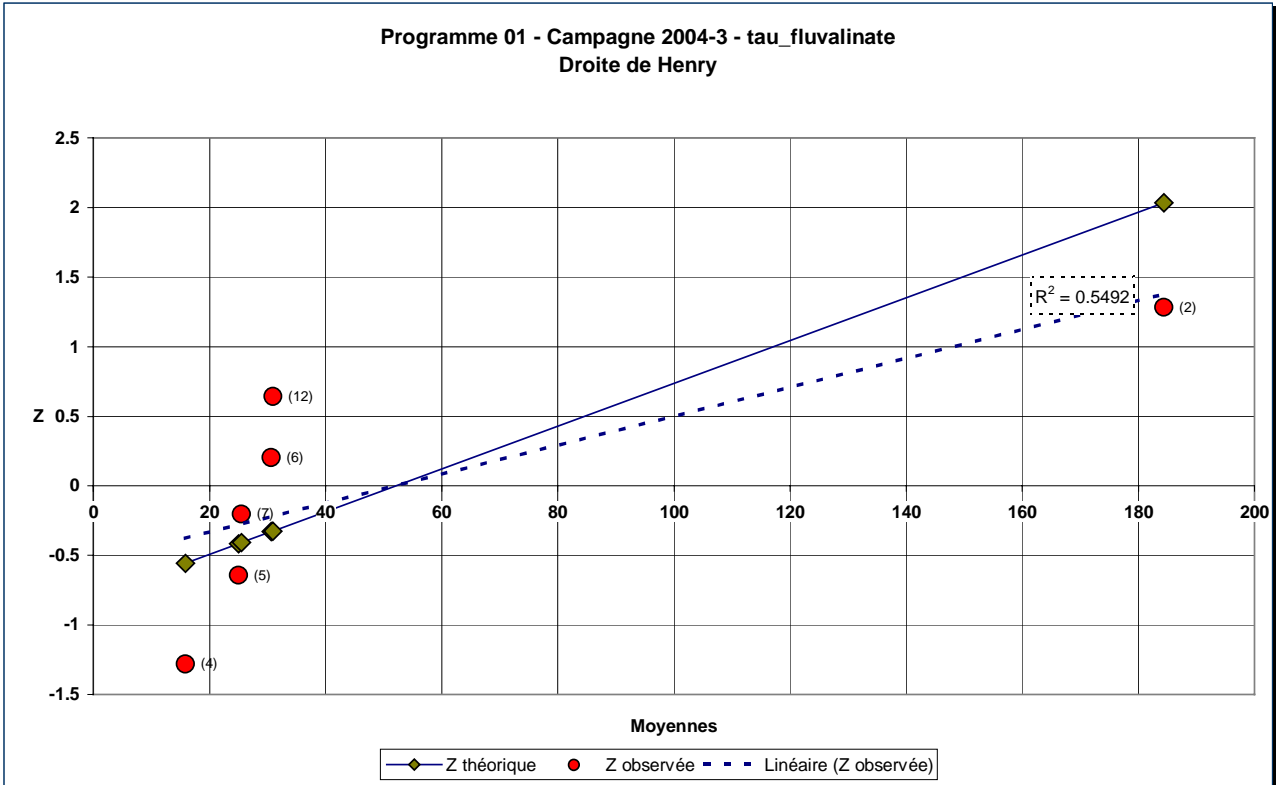


La droite de Henry, tracée à partir des résultats de tous les participants, permet de visualiser la pertinence de l'hypothèse de départ (nécessaire au traitement statistique) selon laquelle les résultats d'analyse des participants concernant un paramètre (composé) peuvent être décrits par une loi normale.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

### **Elimination des résultats aberrants par avis d'experts**

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

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



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

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

### **Elimination des valeurs aberrantes par analyse statistique.**

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

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

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

#### **Test de Cochran**

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

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

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

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

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

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

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

### Test de Grubbs

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

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

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

$S$  = écart-type sur la population des  $X_i$

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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

Les critères d'interprétation communément acceptés sont les suivants :

$Z_i < 2$  : score satisfaisant ;

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

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

### **Homogénéité des matériaux d'essai**

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

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

où  $S_s$  = écart type d'échantillonnage des matériaux de contrôle  
 $S$  = écart type global des résultats des participants hors aberrants

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

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

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

avec  $S_x$  = écart type global des échantillons de contrôle  
 $S_r$  = écart type de répétabilité analytique

Les résultats de cette étape seront présentés lorsque les résultats d'analyse INERIS seront transmis pour l'ensemble des molécules recherchées dans cet essai.

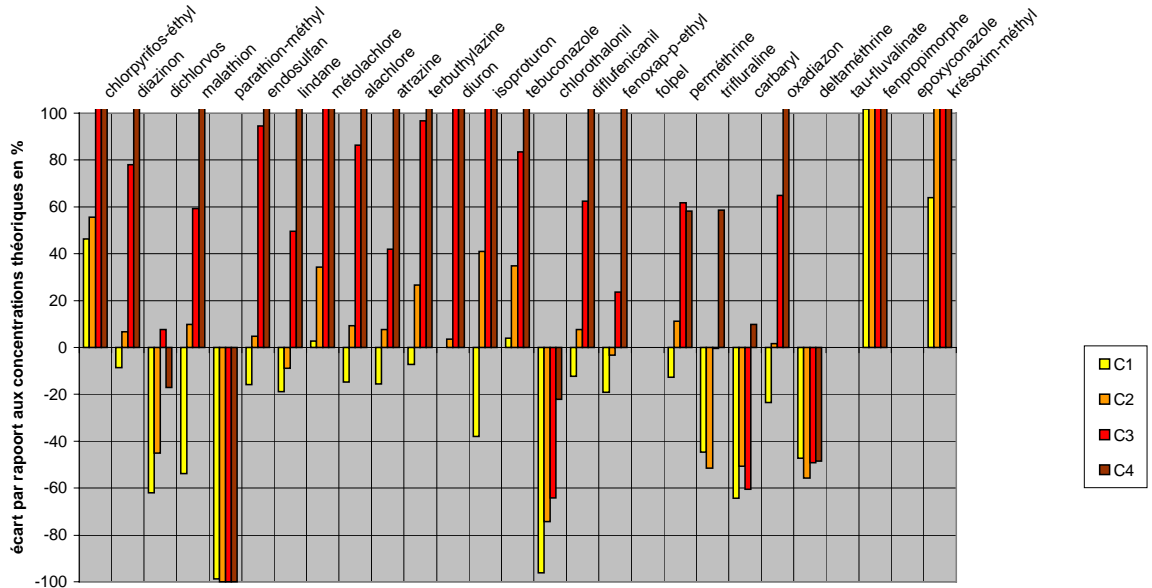
**ANNEXE 8**

**INTERCOMPARAISON EXTRACTION/ANALYSE**

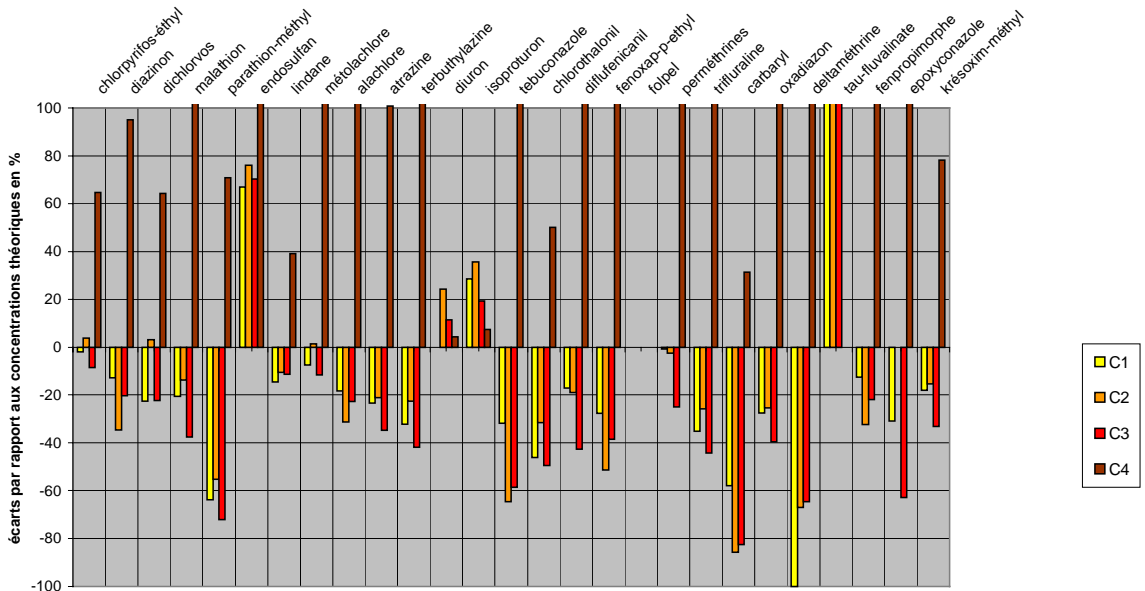
***RESULTATS BRUTS***

(6 pages)

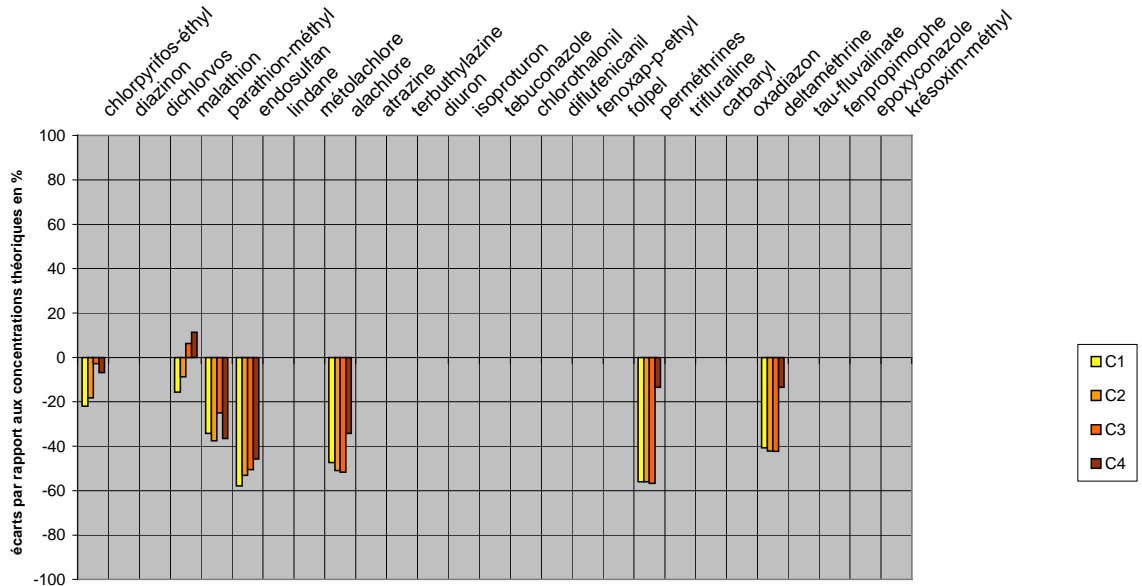
Analyse de pesticides sur mousses PUF  
Laboratoire 1



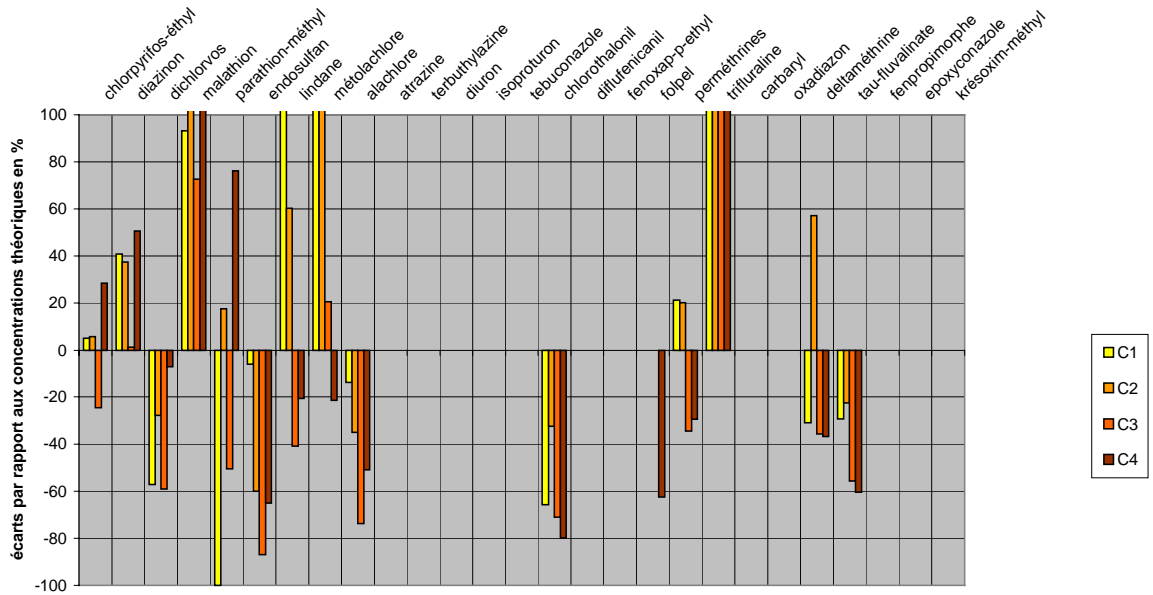
Analyse de pesticides sur mousses PUF  
Laboratoire 2



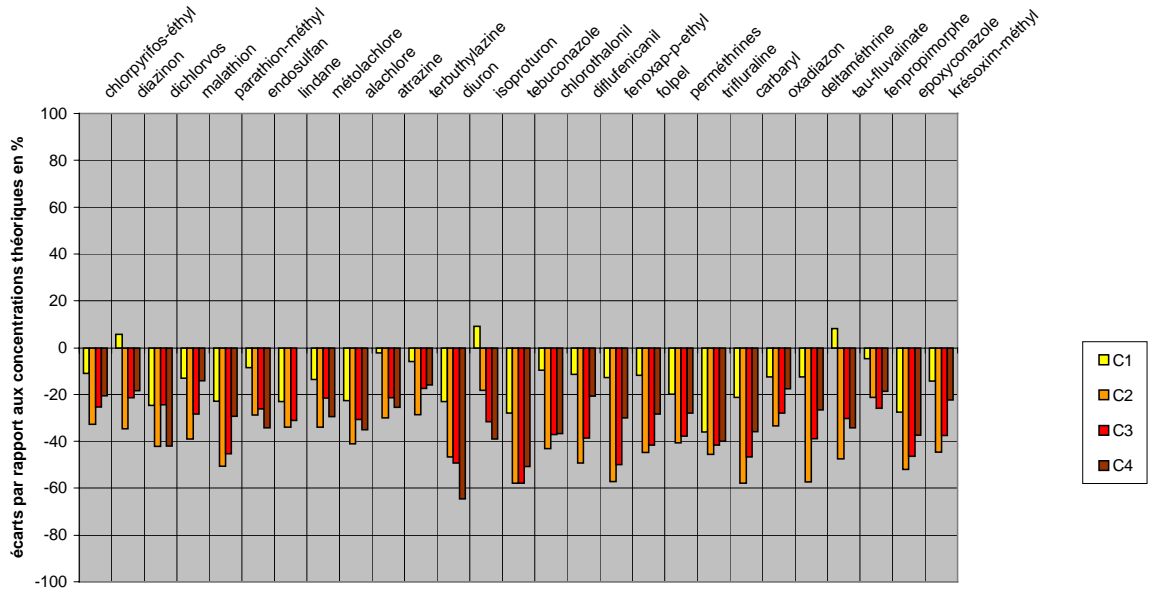
Analyse de pesticides sur mousses PUF  
Laboratoire 3



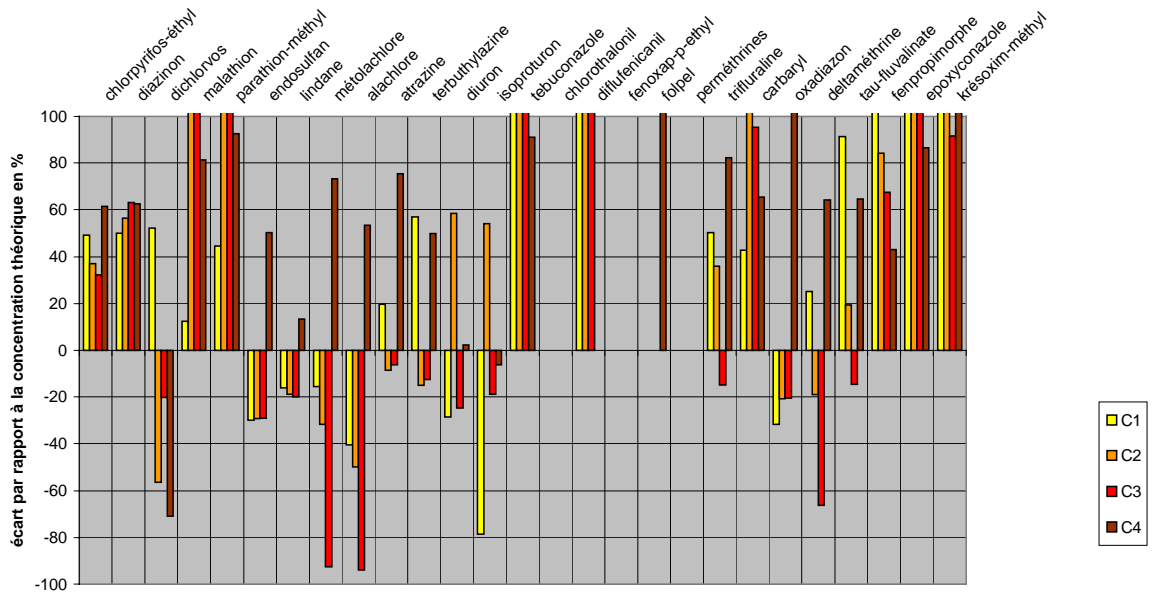
Analyse de pesticides sur mousses PUF  
Laboratoire 4



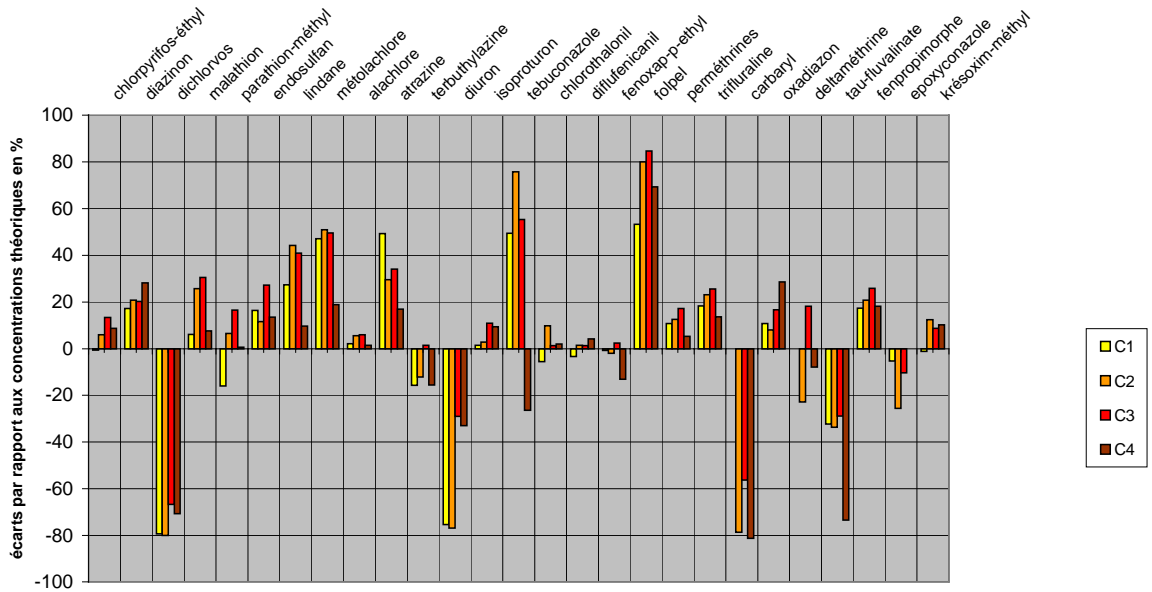
Analyse de pesticides sur mousses PUF  
Laboratoire 5



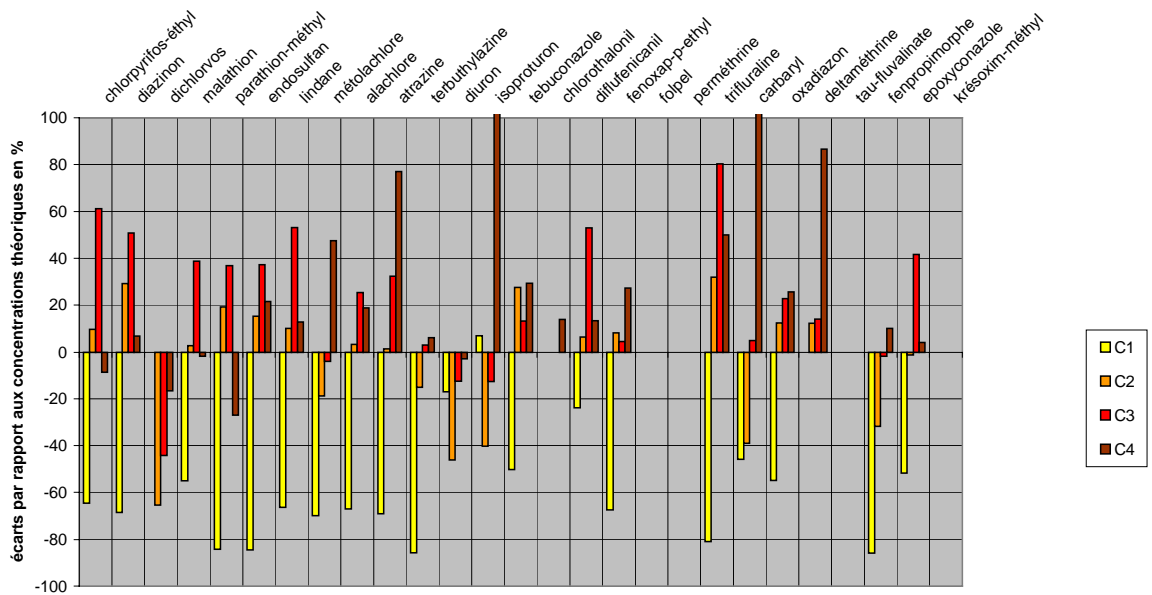
Analyse de pesticides sur mousses PUF  
Laboratoire 6



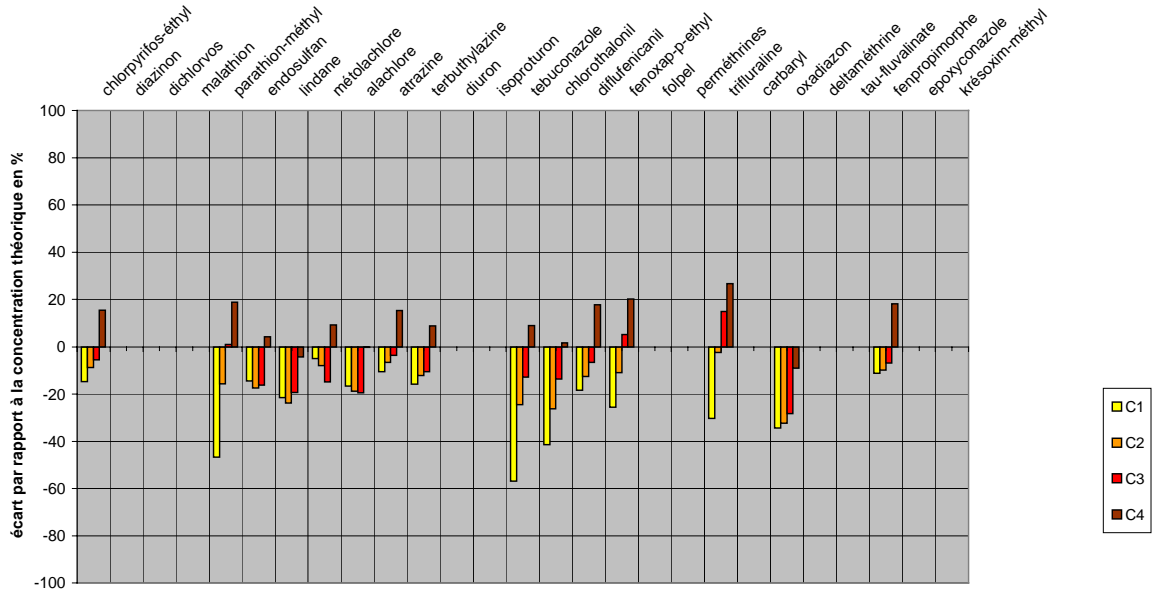
Analyse de pesticides sur mousses PUF  
Laboratoire 7



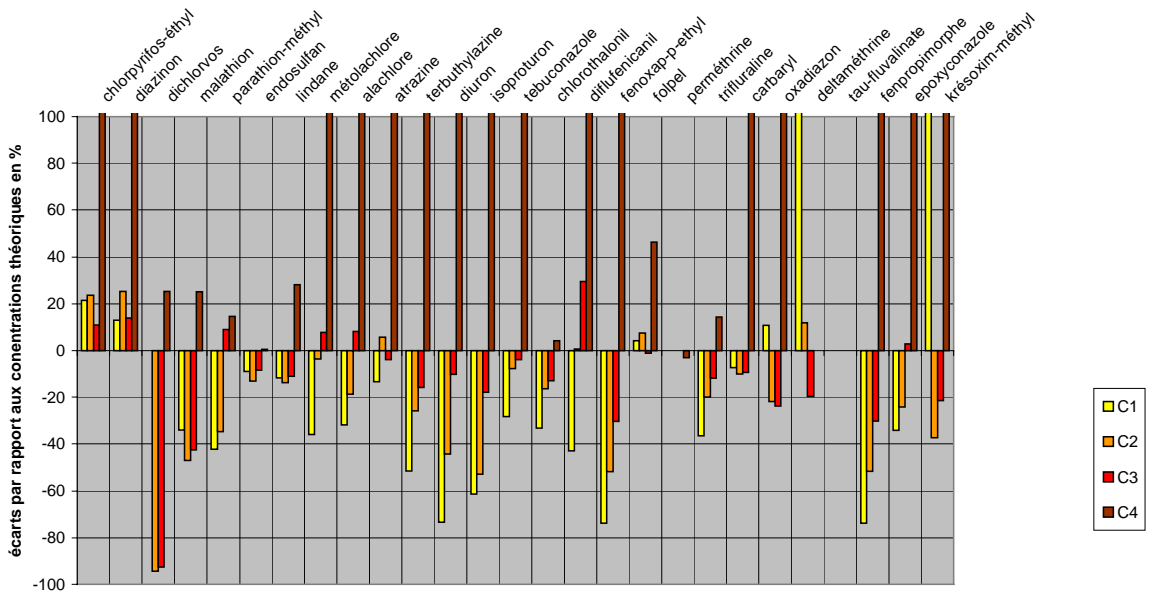
Analyse de pesticides sur mousses PUF  
Laboratoire 8



Analyse de pesticides sur mousses PUF  
Laboratoire 9

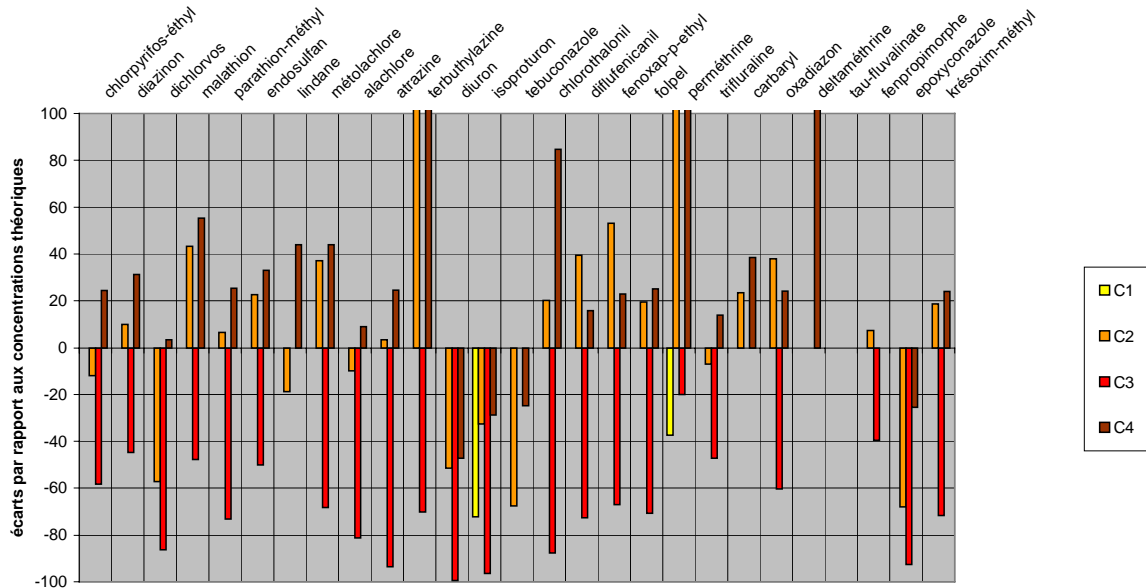


Analyse de pesticides sur mousses PUF  
Laboratoire 10

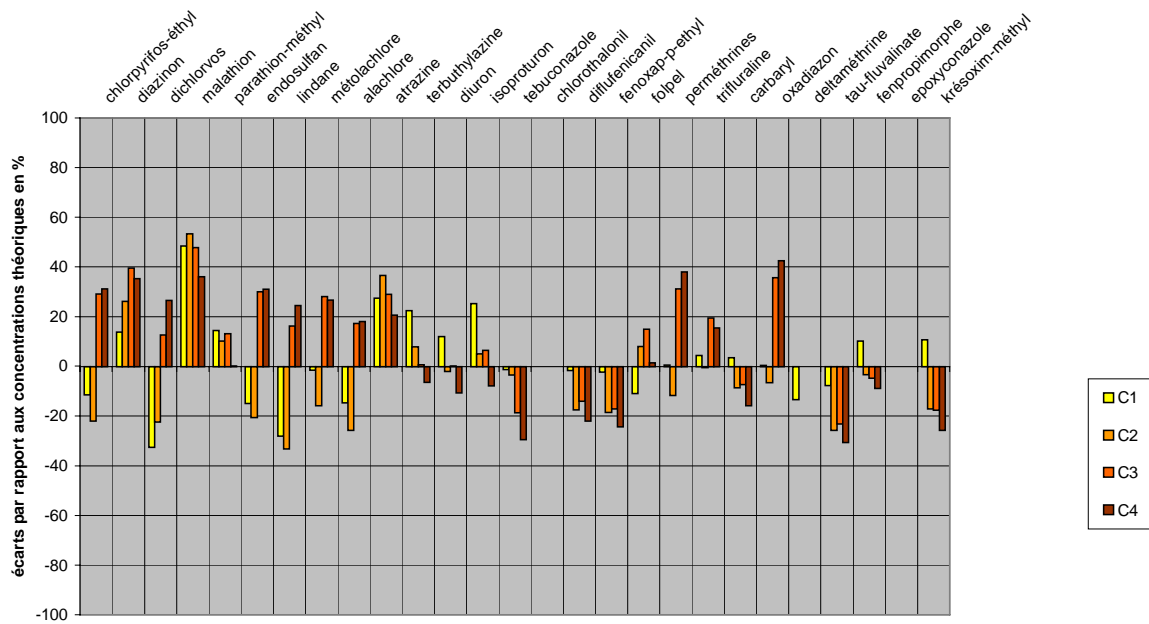




Analyse de pesticides sur mousses PUF  
Laboratoire 11



Analyse de pesticides sur mousses PUF  
Laboratoire 12



## **ANNEXE 9**

### **INTERCOMPARAISON EXTRACTION/ANALYSE**

#### ***TABLEAUX DES Z-SCORES***

(4 pages)

	N° Labo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<b>C1</b>	Zalachlore	0,66	0,46	-1,08	0,71	0,24	-0,71	1,55	-2,12	0,19	-0,26	Non analysé	0,36
	Z atrazine	-0,01	-0,26	Non analysé	Non analysé	0,43	1,14	2,11	-1,76	-0,10	0,06	Non analysé	1,63
	Z carbaryl	-1,13	-0,86	Non analysé	Non analysé	-0,01	<b>1,63</b>	Non analysé	-0,65	Non analysé	0,34	Non analysé	0,77
	Z chlorothaloril	-1,64	-0,07	Non analysé	-0,68	1,09	Non analysé	1,21	Non analysé	-0,25	0,34	Non analysé	Non analysé
	Z chlorpyrifos_ethyl	<b>1,47</b>	-0,02	-0,63	0,20	-0,28	1,56	0,03	-1,94	-0,63	-0,71	Non analysé	-0,45
	Z deltaméthrine	-1,05	Non analysé	-0,80	-0,42	0,28	1,72	Non analysé	Non analysé	Non analysé	13,02	Non analysé	0,26
	Z diazinon	-0,43	-0,55	Non analysé	1,00	-0,01	1,26	0,32	<b>-2,16</b>	Non analysé	0,19	Non analysé	0,38
	Z dichlorvos	-0,72	0,19	Non analysé	-0,61	0,18	1,93	-1,13	Non analysé	Non analysé	Non analysé	Non analysé	0,18
	Z diflufenicanil	0,36	0,00	Non analysé	Non analysé	0,46	17,06	1,00	-0,51	-0,51	-1,95	Non analysé	1,13
	Z diuron	-1,38	1,10	Non analysé	Non analysé	0,54	0,39	-0,77	0,68	Non analysé	-0,72	-1,12	1,28
	Z endosulfan	<b>0,25</b>	3,13	-1,21	0,59	0,52	-0,24	1,37	-2,14	0,10	0,49	Non analysé	0,27
	Z époxycyconazole	Non analysé	-0,06	Non analysé	Non analysé	0,15	10,34	1,48	-1,31	Non analysé	-0,26	Non analysé	Non analysé
	Z fenoxap_p_ethyl	0,37	0,08	Non analysé	Non analysé	0,60	Non analysé	0,98	-1,25	-0,16	-1,46	Non analysé	0,91
	Z fenpropimorphe	1,85	-0,08	Non analysé	Non analysé	0,05	1,92	0,42	-1,32	-0,19	-1,12	Non analysé	0,32
	Z folpel	Non analysé	Non analysé	Non analysé	Non analysé	-0,68	Non analysé	1,46	Non analysé	Non analysé	-0,17	Non analysé	-0,61
	Z isoproturon	-0,43	1,09	Non analysé	Non analysé	0,65	-1,36	0,47	0,60	Non analysé	-0,97	-1,21	1,16
	Z krésoxlm_méthyl	0,79	-0,85	Non analysé	Non analysé	-0,77	1,64	-0,51	Non analysé	Non analysé	5,20	Non analysé	-0,31
	Z lindane	0,05	0,22	Non analysé	5,44	-0,07	0,16	1,96	-1,93	-0,30	0,33	Non analysé	-0,42
	Z malathion	-1,17	-0,22	-0,08	3,03	0,02	0,72	0,54	-1,21	Non analysé	-0,60	Non analysé	1,99
	Z métolachlore	0,57	0,22	Non analysé	14,65	0,02	-0,05	2,06	-1,69	0,06	<b>-0,74</b>	-0,46	0,21
Z oxadiazon	-0,07	-0,24	Non analysé	Non analysé	0,43	-0,42	1,40	-1,41	-0,77	1,40	Non analysé	1,02	
Z parathion_méthyl	-1,28	-0,38	0,38	-1,37	0,69	2,41	0,88	-0,90	-0,06	<b>0,18</b>	Non analysé	1,82	
Z perméthrine	-0,03	0,43	-1,74	1,29	-0,32	Non analysé	0,88	Non analysé	Non analysé	Non analysé	<b>-1,00</b>	0,49	
Z tau_fluvalinate	Non analysé	<b>1,09</b>	Non analysé	-0,58	-0,36	<b>0,37</b>	-0,71	Non analysé	Non analysé	Non analysé	Non analysé	-0,48	
Z tebuconazole	0,15	-0,49	Non analysé	Non analysé	-0,41	<b>2,20</b>	0,95	-0,81	-0,99	-0,42	Non analysé	-0,18	
Z terbuthylazine	0,48	-0,24	Non analysé	Non analysé	0,52	2,35	0,23	-1,80	0,03	-0,80	Non analysé	1,58	
Z trifluraline	-0,47	-0,24	Non analysé	27,75	-0,26	1,86	1,07	-1,37	-0,32	-0,27	Non analysé	1,12	
nbre d'exclusion	total	3	2	0	5	0	5	1	0	0	3	0	1
	dû à la dispersion	3	2	0	3	0	4	1	0	0	3	0	1
	dû à μ éloignée	1	0	0	2	0	1	0	0	0	0	0	0
nbre d'isolés	total	2	1	0	0	0	3	0	1	0	2	1	0
	dû à la dispersion	2	0	0	0	0	1	0	0	0	2	1	0
	dû à μ éloignée	0	1	0	0	0	2	0	1	0	0	0	0
nbre de non analysés		3	2	20	13	0	4	2	7	12	3	23	2

Légende sur les marquages	
0-12	Labo exclu a priori (données erronées suite à l'avis d'expert INERIS)
0.12	Labo exclu pour trop forte dispersion (Test de Cochran)
0.12	Labo exclu pour moyenne trop éloignée (Test de Grubbs)
<b>0.12</b>	Labo isolé pour forte dispersion (Test de Cochran)
<b>0.12</b>	Labo isolé pour moyenne éloignée (Test de Grubbs)

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

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

	N° Labo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<b>C2</b>	Z alachlore	1.40	-0.48	-1.39	-0.66	-0.93	-1.34	1.22	<b>1.11</b>	0.09	0.10	0.51	-0.10
	Z atrazine	0.21	-1.06	Non-analysé	Non-analysé	-1.45	-0.50	1.17	-0.07	-0.42	0.11	0.02	1.98
	Z carbaryl	-0.48	-1.00	Non-analysé	Non-analysé	-0.59	<b>2.05</b>	-0.89	-0.31	Non-analysé	0.11	0.61	0.19
	Z chlorothaloril	-1.68	-0.25	Non-analysé	-0.27	-0.64	Non-analysé	1.15	Non-analysé	-0.07	0.27	1.49	Non-analysé
	Z chlorpyrifos_ethyl	2.05	-0.02	-0.90	0.06	-1.47	1.20	0.06	<b>0.21</b>	-0.52	0.77	-0.65	-0.90
	Z deltaméthrine	-0.75	-1.02	-0.42	1.95	-0.79	0.13	0.03	0.88	Non-analysé	0.87	Non-analysé	Non-analysé
	Z diazinon	-0.56	-2.76	Non-analysé	0.62	<b>-2.15</b>	1.36	-0.02	0.31	Non-analysé	0.16	-0.43	0.70
	Z dichlorvos	-0.03	<b>1.40</b>	Non-analysé	0.48	0.05	-0.37	-1.07	-0.64	Non-analysé	-1.50	-0.39	1.45
	Z diflufenicanil	0.52	-0.58	Non-analysé	Non-analysé	-1.81	<b>14.39</b>	0.26	0.96	-0.31	0.23	1.62	-0.59
	Z dluron	0.53	1.00	Non-analysé	Non-analysé	-0.62	1.78	-1.31	-0.61	Non-analysé	-0.56	-0.73	0.52
	Z endosulfan	0.33	2.27	-1.34	-1.43	-0.58	-0.60	0.51	0.61	-0.28	-0.16	0.81	-0.25
	Z époxycanazole	Non-analysé	-0.26	Non-analysé	Non-analysé	-0.71	<b>7.26</b>	0.42	1.45	Non-analysé	0.48	-1.39	Non-analysé
	Z fenoxap_p_ethyl	0.40	-0.92	Non-analysé	Non-analysé	-1.07	Non-analysé	0.43	0.71	0.19	-0.93	1.94	-0.05
	Z fenpropimorphe	2.11	-0.75	Non-analysé	Non-analysé	-0.55	1.33	0.20	-0.74	-0.25	-1.10	-0.04	-0.09
	Z folpel	Non-analysé	Non-analysé	Non-analysé	Non-analysé	<b>-1.47</b>	Non-analysé	2.88	Non-analysé	Non-analysé	0.34	0.77	0.36
	Z isoproturon	1.08	0.94	Non-analysé	Non-analysé	-0.47	1.42	0.08	<b>-1.04</b>	Non-analysé	-1.37	-0.84	0.21
	Z kresoxim_méthyl	1.80	-0.53	Non-analysé	Non-analysé	-0.98	1.45	-0.10	Non-analysé	Non-analysé	-0.87	0.00	-0.58
	Z lindane	-0.17	-0.22	Non-analysé	2.12	-0.89	-0.50	1.59	0.46	-0.65	-0.33	-0.50	-0.79
	Z malathion	-0.33	-0.65	-0.58	1.79	-1.00	1.79	-0.11	-0.43	Non-analysé	-1.11	0.14	0.49
	Z métolachlore	1.11	0.00	Non-analysé	7.47	-1.19	-1.12	1.67	-0.68	-0.32	-0.17	1.21	-0.51
Z oxadiazon	0.40	-0.76	Non-analysé	Non-analysé	-1.11	-0.56	0.68	0.67	-1.07	-0.61	1.89	0.16	
Z parathion_méthyl	-2.05	-0.90	-0.45	<b>0.97</b>	-0.78	<b>3.99</b>	0.69	1.01	0.12	-0.37	0.69	1.07	
Z perméthrine	0.04	-0.20	-1.12	0.19	-0.86	Non-analysé	0.06	Non-analysé	Non-analysé	Non-analysé	<b>2.30</b>	-0.31	
Z tau_fluralinate	Non-analysé	<b>20.70</b>	Non-analysé	0.00	-1.00	1.66	-0.45	Non-analysé	Non-analysé	Non-analysé	Non-analysé	-0.21	
Z tebuconazole	0.41	-1.05	Non-analysé	Non-analysé	-0.95	2.06	1.01	0.31	-0.46	-0.22	-1.10	-0.01	
Z terbutylazine	1.94	-0.67	Non-analysé	Non-analysé	-0.99	-0.28	-0.13	-0.28	-0.12	-0.85	0.68	1.38	
Z trifluraline	-1.50	-0.67	Non-analysé	8.67	-1.31	1.34	0.92	1.20	0.09	-0.46	-0.06	0.49	
nombre d'exclusions	total	1	3	0	2	0	3	1	4	0	0	1	0
	du à la dispersion	0	2	0	2	0	0	1	4	0	0	0	0
	du à μ éloignée	1	1	0	0	0	3	0	0	0	0	1	0
nombre d'isolés	total	0	1	0	1	2	1	3	0	0	1	0	0
	du à la dispersion	0	1	0	1	0	0	0	3	0	0	0	0
	du à μ éloignée	0	0	0	0	2	1	0	0	0	0	1	0
nombre de non analysés		3	1	20	13	0	4	0	5	12	2	3	

Légende sur les marquages	
0..12	Labo exclu a priori (données erronées suite à l'avis d'expert INERIS)
0.12	Labo exclu pour trop forte dispersion (Test de Cochran)
0.12	Labo exclu pour moyenne trop éloignée (Test de Grubbs)
<b>0.12</b>	Labo isolé pour forte dispersion (Test de Cochran)
<b>0.12</b>	Labo isolé pour moyenne éloignée (Test de Grubbs)
Note : Les labos exclus par le test de Cochran ne subissent pas le test de Grubbs	

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

	N° Labo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<b>C3</b>	Zalachlore	2,02	-0,08	-0,63	-1,06	-0,23	-1,44	0,47	0,85	-0,01	0,52	-1,20	0,78
	Z abrazine	1,10	-0,78	Non analysé	Non analysé	-0,45	-0,08	0,90	0,86	-0,02	-0,03	<b>-2,22</b>	0,72
	Z carbaryl	-0,58	-0,96	Non analysé	Non analysé	-0,34	2,11	-0,51	0,55	Non analysé	0,90	-1,12	0,55
	Z chlorothalonil	-0,71	-0,24	Non analysé	-0,92	0,15	Non analysé	1,36	Non analysé	0,89	0,91	-1,45	Non analysé
	Z chlorpyrifos_éthyl	<b>4,60</b>	-0,33	-0,15	-0,82	-0,84	0,91	0,34	1,79	-0,24	0,26	<b>-1,84</b>	0,91
	Z deltaméthrine	-0,57	-1,08	-0,35	-0,13	-0,23	-1,13	1,62	1,49	Non analysé	0,39	Non analysé	Non analysé
	Z diazinon	1,52	-0,95	Non analysé	-0,41	-0,98	1,14	0,07	0,83	Non analysé	-0,10	-1,56	0,45
	Z dichlorvos	1,25	0,44	Non analysé	-0,53	0,39	0,50	-0,74	-0,14	Non analysé	-1,43	-1,27	1,52
	Z diflufenicanil	1,43	-0,91	Non analysé	Non analysé	-0,81	<b>6,98</b>	0,07	1,22	-0,11	0,70	-1,57	-0,02
	Z diuron	<b>10,83</b>	0,94	Non analysé	Non analysé	-0,67	-0,02	-0,13	0,31	Non analysé	0,37	-2,00	1,20
	Z endosulfan	1,66	1,23	-1,02	-1,69	-0,56	-0,82	0,43	0,62	-0,36	-0,24	-1,01	0,55
	Z époxiconazole	Non analysé	-0,78	Non analysé	Non analysé	-0,55	1,80	-0,06	0,65	Non analysé	0,12	-1,19	Non analysé
	Z fenoxap_p_éthyl	1,36	-1,08	Non analysé	Non analysé	-1,52	Non analysé	0,52	0,61	0,63	-0,76	-2,19	0,25
	Z fenpropiorphe	<b>8,99</b>	-0,53	Non analysé	Non analysé	-0,64	<b>2,17</b>	0,92	0,08	-0,07	-0,77	-1,06	-0,11
	Z folpel	Non analysé	Non analysé	Non analysé	Non analysé	-0,69	Non analysé	<b>1,38</b>	Non analysé	Non analysé	-0,02	-1,17	0,49
	Z isoproturon	2,09	0,33	Non analysé	Non analysé	<b>-0,54</b>	-0,32	0,18	-0,22	Non analysé	-0,31	-1,66	0,44
	Z krésoxim_méthyl	<b>2,21</b>	-0,53	Non analysé	Non analysé	-0,57	<b>0,64</b>	-0,14	Non analysé	Non analysé	-0,42	-0,89	-0,29
	Z lindane	1,36	-0,25	Non analysé	-1,03	-0,77	-0,48	1,14	1,46	-0,46	-0,24	-1,43	0,69
	Z malathion	0,49	-1,13	-0,39	0,72	-0,97	2,08	0,01	0,15	Non analysé	-1,21	-1,30	0,26
	Z métolachlore	2,11	-0,23	Non analysé	<b>0,32</b>	-0,41	-1,63	0,82	-0,11	-0,29	0,10	-1,21	0,53
	Z oxadiazon	1,79	-0,86	Non analysé	Non analysé	-0,56	-0,38	0,56	0,72	-0,58	-0,46	-1,38	1,15
	Z parathion_méthyl	<b>-1,55</b>	-1,07	-0,27	-0,70	-0,61	2,10	0,45	0,90	0,18	0,32	-1,09	0,36
	Z perméthrines	1,52	-0,44	-1,16	-0,65	-0,73	Non analysé	0,51	Non analysé	Non analysé	Non analysé	-0,33	0,96
Z tau_fluvalinate	Non analysé	<b>26,09</b>	Non analysé	-1,59	-0,10	0,83	-0,02	Non analysé	Non analysé	Non analysé	Non analysé	0,87	
Z tebuconazole	1,24	-0,90	Non analysé	Non analysé	-0,89	<b>1,66</b>	0,02	0,19	-0,21	-0,08	-1,49	-0,35	
Z terbuthylazine	<b>4,04</b>	<b>-1,00</b>	Non analysé	Non analysé	0,04	0,24	0,83	0,90	0,33	0,10	<b>-2,19</b>	0,75	
Z trifluraline	0,06	-1,07	Non analysé	-4,38	-1,00	-0,32	0,72	2,12	0,44	-0,24	<b>-1,14</b>	0,44	
nbre d'exclusions	total	5	1	0	1	0	1	0	0	0	0	6	0
	du à la dispersion	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0	6	0
	du à μ éloignée	5	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
nbre d'isolés	total	1	1	0	1	1	3	1	0	0	0	4	0
	du à la dispersion	0	0	0	1	1	1	1	0	0	0	2	0
	du à μ éloignée	1	1	0	0	0	2	0	0	0	0	2	0
nbre de non analysés		3	1	20	13	0	4	0	5	12	2	2	3

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

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

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



	N° Labo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
C4	Z alachlore	1,87	<b>4,98</b>	-0,88	-1,12	-0,89	0,41	-0,35	-0,10	-0,35	<b>1,70</b>	-0,24	-0,11
	Z atrazine	1,28	0,53	Non-analysé	Non-analysé	-1,21	0,10	-0,63	0,20	-0,61	1,86	-0,52	-0,55
	Z carbaryl	-0,32	-0,07	Non-analysé	Non-analysé	-0,85	0,33	-1,38	0,99	Non-analysé	1,94	0,01	-0,64
	Z chlorothaloxyl	-0,51	1,01	Non-analysé	-1,72	-0,81	Non-analysé	0,00	0,25	-0,01	0,04	1,74	Non-analysé
	Z chlorpyrifos_ethyl	<b>7,85</b>	0,85	-0,89	-0,03	-1,22	0,78	-0,51	-0,93	-0,27	<b>2,27</b>	-0,12	0,00
	Z deltaméthrine	-0,96	3,25	-0,48	-0,80	-0,66	0,56	-0,41	0,87	Non-analysé	Non-analysé	1,88	Non-analysé
	Z diazinon	1,60	0,68	Non-analysé	-0,14	-1,41	0,00	-0,55	-0,95	Non-analysé	1,54	-0,50	-0,35
	Z dichlorvos	-0,12	1,82	Non-analysé	0,12	-0,71	-1,40	-1,40	-0,11	Non-analysé	0,89	0,37	0,55
	Z diflufenicanil	0,79	<b>2,26</b>	Non-analysé	Non-analysé	-0,73	Non-analysé	-0,57	-0,50	-0,45	0,42	-0,49	-0,74
	Z dluron	72,18	0,93	Non-analysé	Non-analysé	-1,60	0,86	-0,44	0,67	Non-analysé	<b>2,40</b>	-0,96	0,53
	Z endosulfan	<b>2,63</b>	<b>2,73</b>	<b>-0,90</b>	-1,17	-0,74	0,41	-0,09	0,02	-0,22	-0,27	0,18	0,16
	Z époxycanazole	Non-analysé	<b>1,97</b>	Non-analysé	Non-analysé	-0,81	0,06	-0,55	-0,52	Non-analysé	0,58	-0,73	Non-analysé
	Z fenoxap_p_ethyl	1,25	<b>1,36</b>	Non-analysé	Non-analysé	-1,04	Non-analysé	-0,82	-0,30	-0,33	1,24	-0,36	-0,99
	Z fenpropimorphe	6,79	0,95	Non-analysé	Non-analysé	-0,95	-0,03	-0,40	-0,52	-0,34	2,03	Non-analysé	-0,73
	Z folpel	Non-analysé	Non-analysé	Non-analysé	-1,46	-0,87	1,45	0,81	Non-analysé	Non-analysé	0,42	0,05	-0,41
	Z isoproturon	1,64	-0,47	Non-analysé	Non-analysé	-0,93	-0,61	-0,46	1,04	Non-analysé	1,22	-0,83	-0,60
	Z kresoxim_méthyl	5,72	0,46	Non-analysé	Non-analysé	-1,01	0,95	-0,53	Non-analysé	Non-analysé	1,52	-0,33	-1,07
	Z lindane	6,29	<b>1,11</b>	Non-analysé	-1,81	Non-analysé	-0,94	-0,32	-0,17	-1,00	0,57	1,85	0,41
	Z malathion	1,35	3,77	-0,62	2,10	-0,95	0,30	-0,67	-0,79	Non-analysé	-0,44	-0,04	-0,23
	Z métolachlore	1,85	3,96	Non-analysé	-0,89	-0,07	0,09	-0,48	-0,18	-0,56	1,73	-0,22	-0,38
	Z oxadiazon	1,95	0,50	Non-analysé	Non-analysé	-1,11	0,50	-0,52	-0,56	-0,99	1,17	-0,58	-0,38
	Z parathion_méthyl	-2,07	1,12	-0,85	1,22	-0,71	1,52	-0,16	-0,67	0,25	0,09	0,29	-0,10
	Z perméthrine	1,83	<b>18,80</b>	-0,50	-1,02	-0,98	Non-analysé	0,10	Non-analysé	Non-analysé	-0,16	-0,38	1,11
	Z tau_fluralinate	Non-analysé	Non-analysé	Non-analysé	-0,62	-0,13	<b>1,69</b>	-0,88	Non-analysé	Non-analysé	Non-analysé	Non-analysé	-0,05
	Z tebuconazole	0,79	2,07	Non-analysé	Non-analysé	-0,92	0,07	-0,75	-0,36	-0,50	1,08	-0,74	-0,74
Z terbutylazine	1,57	0,64	Non-analysé	Non-analysé	-0,89	-0,11	-0,88	-0,63	-0,59	1,31	0,97	-0,74	
Z trifluraline	0,90	35,86	Non-analysé	10,23	-1,91	1,58	-0,38	0,85	0,27	-0,36	-0,38	-0,38	
nombre d'exclusions	total	8	9	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0
	du à la dispersion	5	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	du à μ éloignée	3	4	0	1	0	0	0	0	0	1	0	0
nombre d'isolés	total	0	4	1	0	0	1	0	0	0	2	0	0
	du à la dispersion	0	2	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0
	du à μ éloignée	0	2	0	0	0	1	0	0	0	1	0	0
nombre de non analysés		3	2	20	12	1	4	0	4	12	2	2	3

Légende sur les marquages	
0..12	Labo exclu a priori (données erronées suite à l'avis d'expert INERIS)
0.12	Labo exclu pour trop forte dispersion (Test de Cochran)
0.12	Labo exclu pour moyenne trop éloignée (Test de Grubbs)
<b>0.12</b>	Labo isolé pour forte dispersion (Test de Cochran)
<b>0.12</b>	Labo isolé pour moyenne éloignée (Test de Grubbs)
Note : Les labos exclus par le test de Cochran ne subissent pas le test de Grubbs	

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



**Fin du Complément non destiné au client**