

Constats observés lors de la comparaison interlaboratoires Pesticides 2013 et actions à entreprendre

Amélioration des pratiques intégrées des opérateurs en prélèvement et analyses chimiques

B. LEPOT, N. HOUEIX

JUILLET 2015

Programme scientifique et technique
Année 2013

Note de synthèse

En partenariat avec



Contexte de programmation et de réalisation

Cette note de synthèse a été réalisée dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2013 dans le cadre du partenariat ONEMA - INERIS 2013, au titre du thème D « Amélioration des pratiques de laboratoires ».

Auteur (s) :

Nathalie Houeix
INERIS
Nathalie.houeix@ineris.fr

Bénédicte Lepot
INERIS
Benedicte.lepot@ineris.fr

Vérification du document :

Béatrice Lalere
LNE
Beatrice.Lalere@lne.fr

Sophie Lardy-Fontan
LNE
Sophie.lardy-fontan@lne.fr

Les correspondants

Onema : Isabelle Barthe-Franquin, Isabelle.barthe-franquin@onema.fr

Etablissement : INERIS

Référence du document : N. Houeix ; B. Lepot et al - Constats observés lors de la comparaison interlaboratoires Pesticides DCE-Compatible 2013 et actions à entreprendre - Rapport AQUAREF 2013 - 30 p.

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>International</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

SOMMAIRE

RESUME	7
1. CONTEXTE	9
2. JEUX DE DONNEES	11
2.1 Les substances.....	11
2.2 Les matrices	11
2.3 Les niveaux de concentration	13
2.4 Les matériaux d'essais « assurance qualité »	14
2.5 Approche statistique	15
2.6 Les participants.....	15
3. RESULTATS, DISCUSSIONS.....	17
3.1 Méthodes et techniques mises en œuvre.....	17
3.2 Assurance qualité	17
3.3 Matériaux d'essai	26
4. LES ACTIONS A ENTREPRENDREPERSEVERER DANS CETTE DEMARCHE D'AMELIORATION CONTINUE....	29

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

Figure 1 : Accréditation et agrément des laboratoires ayant participé à la CIL pour les substances atrazine et simazine	15
Figure 2 : Techniques analytiques utilisées lors de la CIL Pesticides 2013	17
Figure 3 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempte de pesticides » par les participants pour l'atrazine (hors participant 13774)	18
Figure 4 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempte de pesticides » par les participants pour le chlorfenvinphos (hors participant 13774)	18
Figure 5 : Valeurs obtenues dans le matériau «Blanc-eau exempte de pesticides» par les participants pour la simazine (hors participant 13774)	19
Figure 6 : Valeurs obtenues dans le matériau «Blanc-eau exempte de pesticides» par les participants pour le chlorpyriphos éthyl (hors participant 13774).....	19
Figure 7 : Valeurs obtenues dans le matériau «Blanc-eau exempte de pesticides» par les participants pour la somme (aldrine, dieldrine, endrine, isodrine) (hors participant 13774)	19
Figure 8 : Valeurs obtenues dans le matériau «Blanc-eau exempte de pesticides» par les participants pour la somme pp'DDT (hors participant 13774).....	19
Figure 9 : Valeurs obtenues dans le matériau «Blanc-eau exempte de pesticides» par les participants pour la trifluraline (hors participant 13774)	20
Figure 10 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempte de pesticides» par les participants pour la terbutryne (hors participant 13774)	20
Figure 11 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempte de pesticides» par les participants pour la somme (heptachlore et heptachlore epoxyde) (hors participant 13774).....	20
Figure 12 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempte de pesticides» par les participants pour la cybutryne (hors participant 13774)	21
Figure 13 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempte de pesticides» par les participants pour la cyperméthrine (hors participant 13774)	21
Figure 14 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempte de pesticides» par les participants pour le dichlorvos	21
Figure 15 : Chlorpyrifos éthyl –Point de contrôle (hors participant 13774)	23
Figure 16 : Isodrine –Point de contrôle (hors participant 13774)	23
Figure 17 : pp'DDT –Point de contrôle (hors participant 13774).....	24
Figure 18 : Trifluraline –Point de contrôle (hors participant 13774)	24
Figure 19 : Chlorfenvinphos –Point de contrôle (hors participant 13774).....	24
Figure 20 : Cybutryne –Point de contrôle (hors participant 13774)	25
Figure 21 : Dichlorvos –Point de contrôle (hors participant 13774)	25
Figure 22 : Heptachlore époxyde –Point de contrôle (hors participant 13774).....	26
Figure 23 : Heptachlore exo époxyde –Point de contrôle (hors participant 13774).....	26
Figure 24 : Cyperméthrine – Point de contrôle (hors participant 13774)	26
Tableau 1 : Caractéristiques de la matrice eau de surface : paramètres de base et pesticides mesurés.....	12
Tableau 2 : LQ visées par l'agrément, NQE de la Directive 2013, Niveau de concentration des matériaux d'essai.....	13
Tableau 3 : Comparaison des LQ des participants (hors participant 13774) avec les LQ agrément et les NQE	22
Tableau 4 : Moyenne Robuste et incertitude relative ICR obtenues sur les 3 matériaux d'essai pour chaque substance.....	27

RESUME

Une comparaison interlaboratoires (CIL) a été organisée en 2013 sur les pesticides dans des eaux naturelles. Les pesticides étudiés faisaient partie des listes de la directive 2000/60/CE et de la directive 2013/39/EU¹.

Les niveaux de concentration visés pour cette CIL ont été les normes de qualité environnementales (NQE) et les limites de quantification définies dans l'avis du 21 janvier 2012².

Cette comparaison interlaboratoires avait pour objectif de connaître au niveau national, la performance des laboratoires participants sur des matériaux d'essais faiblement dopés en pesticides.

Elle était également destinée à vérifier la capacité des laboratoires à atteindre les limites de quantification de l'agrément des laboratoires (avis du 21 janvier 2012) et à tester les performances des laboratoires sur les nouvelles substances pesticides de la directive 2013/39/EU.

Les premiers enseignements de cette CIL sont que :

- Les laboratoires agréés n'ont pas tous amélioré leur LQ au regard de l'avis du 21/01/2012. Les LQ annoncées par les laboratoires sont celles exigibles jusqu'en juillet 2013 pour les substances classiques suivantes : aldrine, dieldrine, endrine, isodrine et pp'DDT. Pour ces 5 substances, 8% à 20% des laboratoires participants ont une LQ supérieure à celle de la LQ agrément (aldrine : 8%, dieldrine : 12%, endrine : 20%, isodrine : 12% et pp'DDT : 16%).
- Les laboratoires parviennent tous à atteindre la LQ agrément pour les 2 pesticides suivants : atrazine et simazine, ce qui est normal puisque la LQ n'a pas changé avec le nouvel avis².
- Les intervalles de confiance relatifs (incertitude) sont très élevés [compris entre 39% (atrazine) et 255% (cyperméthrine)] sur le matériau d'essai « Eau naturelle 1 » du fait que les concentrations visées étaient comprises entre les LQ agrément exigibles avant juillet 2013 et après juillet 2013 (cf tableau 3). Par contre, les intervalles de confiance relatifs (incertitude) sont plus faibles [compris entre 38% (chorfenvinphos) et 109% (cyperméthrine)] sur le matériau d'essai « eau naturelle 2 » où les niveaux de concentration sont 2 à 10 fois plus importants que pour le matériau d'essai « eau naturelle 1 » (cf tableau 3).
- Des problèmes d'instabilité sur la substance dichlorvos ont été observés lors de la comparaison interlaboratoires. Cette substance s'est dégradée très rapidement avec une perte de 50% au bout de deux jours et a été identifiée comme instable.

¹ Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy.

² Avis relatif aux limites de quantification des couples « paramètre-matrice » de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques.

- A ce jour, peu de laboratoires sont en capacité d'analyser les nouveaux pesticides aux teneurs des normes de qualité environnementales (directive 2013/39/EU). Les LQ obtenues par la majorité des laboratoires sont encore supérieures aux NQE exigées pour les substances dichlorvos, somme heptachlore, heptachlore époxyde et cyperméthrine. Pour le dichlorvos, un seul laboratoire rend une LQ plus faible (0,1 ng/L) que la norme de qualité environnementale (0,6 ng/L). Pour la somme heptachlore, heptachlore exo epoxyde, la plus faible des LQ rendues (0,1 ng/L) est encore 500 fois plus élevée que la norme de qualité environnementale demandée (NQE=0,0002 ng/L). Pour la cyperméthrine, la plus faible des LQ rendues (0,1 ng/L) est légèrement supérieure à la norme de qualité environnementale demandée (NQE=0,08 ng/L).

Il est donc primordial de poursuivre les efforts sur les pesticides que ce soit au niveau des organisateurs de comparaisons interlaboratoires qu'au niveau des laboratoires travaillant dans le cadre des réseaux de surveillance de la Directive Cadre sur Eau.

1. CONTEXTE

La surveillance des milieux environnementaux repose sur la qualité et la comparabilité spatio-temporelle des données. Les programmes d'acquisition de données pour l'évaluation de l'état des masses d'eau dans le contexte de la Directive Cadre sur l'Eau reposent également sur ces deux critères et sur la maîtrise d'un certain nombre de paramètres entre le point d'échantillonnage et l'analyse finale. De ce fait, ils portent aussi sur une réelle connaissance par les laboratoires prestataires de leurs performances analytiques.

Les comparaisons interlaboratoires (CIL) constituent un des outils indispensables de cette fiabilité. Les objectifs sont d'obtenir une comparabilité satisfaisante entre les résultats issus des différents laboratoires chargés de la surveillance de la pollution du milieu aquatique et d'améliorer la qualité des analyses en particulier pour les substances organiques de la Directive Cadre sur l'Eau.

Plusieurs organisateurs (OCIL) opèrent en France : BIPEA, AGLAE et INERIS. Leurs missions sont différentes. Les organisateurs BIPEA et AGLAE proposent aux laboratoires des essais d'aptitude récurrents en vue de l'obtention de l'agrément du Ministère de l'Environnement. En complément, l'INERIS organise des comparaisons interlaboratoires ponctuelles sur les substances de la DCE, substances identifiées comme problématiques ou peu testées, en vue d'améliorer les connaissances sur la mesure de ces substances.

Au cours de ce type d'essais, l'INERIS intègre également des matériaux de type « assurance qualité » (blanc, point de contrôle) afin d'obtenir une meilleure compréhension des résultats obtenus par les participants.

Ces substances sont surveillées régulièrement dans les eaux de rejets (RSDE)³, les eaux douces de surface⁴, les eaux souterraines et littorales.

Deux comparaisons ont été organisées par l'INERIS depuis 2009 (HAP, OTC). Pour chaque famille présentée, les progrès obtenus et les actions à poursuivre par les différents acteurs ont pu être recensés^{5,6}.

L'intégration future de nouvelles substances « pesticides » dans les programmes de surveillance (directive 2013/39/EU⁷) a conduit l'INERIS, dans le cadre de son accréditation OCIL⁸, à organiser une comparaison interlaboratoires (CIL) en 2013⁹ sur cette famille.

³ Action nationale de recherche et de réduction de substances dangereuses dans les rejets industriels (RSDE) et mise en place de la surveillance des rejets - Circulaire du 5 janvier 2009 (RSDE2) + circulaire du 29/09/2010 pour les STEU.

⁴ Arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface.

⁵ INERIS DRC-11-112048-13932A : Progrès obtenus lors de la comparaison interlaboratoires HAP 2010 suite à l'intégration de nouvelles exigences et actions à poursuivre.

⁶ INERIS DRC-13-126814-068697 : Progrès obtenus lors de la comparaison interlaboratoires organoétains 2012 suite à l'intégration de nouvelles exigences et actions à poursuivre.

⁷ Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy.

⁸ Annexe technique N° 1-2291 rév. 3 accessible sous www.cofrac.fr/

⁹ INERIS DRC-14-136908-04203 Partie 1 et DRC-14-136908-04204 : Comparaisons interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau Campagne 2013 : « Pesticides DCE Compatible »

Les niveaux visés pour cette CIL étaient des valeurs proches des normes de qualité environnementales et des limites de quantification définies dans l'avis du 21 janvier 2012².

Cette comparaison interlaboratoires portant sur les pesticides dans des eaux naturelles avait pour objectif de connaître au niveau national la performance des laboratoires participants sur des matériaux d'essais faiblement dopés en pesticides et de vérifier la capacité des laboratoires à atteindre les limites de quantification de l'agrément des laboratoires (avis du 21 janvier 2012).

La présente note synthétise les performances des laboratoires sur les pesticides couramment analysés et ceux nouvellement intégrés dans la Directive 2013/39/EU¹.

Elle présente les difficultés et les efforts engagés par les laboratoires pour respecter les limites de quantification fixées dans l'agrément ainsi que les méthodologies mises en œuvre pour l'analyse des pesticides.

2. JEUX DE DONNEES

2.1 LES SUBSTANCES

Les substances « pesticides » présentées lors de la CIL Pesticides 2013 peuvent être regroupées en 2 listes :

- une liste dite pesticides classiques : aldrine, atrazine, chlorfenvinphos, chlorpyriphos éthyl, dieldrine, endrine, isodrine, somme (aldrine, dieldrine, endrine, isodrine), pp'DDT, simazine, trifluraline.
- une liste englobant les nouveaux pesticides de la directive 2013/39/EU¹⁰ : cybutryne, cyperméthrine, dichlorvos, heptachlore, heptachlore epoxyde et somme (heptachlore, heptachlore exo epoxyde).

Bien que l'heptachlore endo epoxyde (CAS 28044-83-9) ne fasse pas partie des nouvelles substances, et il est un interférent connu de l'heptachlore exo époxyde, en conséquence il a été rajouté à certains matériaux d'essais afin de vérifier que les laboratoires étaient en mesure de séparer cette substance de l'heptachlore exo époxyde. Les participants n'étaient pas informés de cet ajout.

Ces substances devaient être recherchées par les laboratoires dans trois matériaux d'essai. Selon le matériau d'essai, la liste des pesticides à rechercher était variable (Tableau 2). La nature des matrices utilisées et les niveaux de concentrations préparés sont détaillés dans les paragraphes ci-dessous (§ 2.2 et 2.3).

2.2 LES MATRICES

Deux types de matrice ont servi à la préparation des matériaux d'essai :

- Pour le matériau d'essai référencé « Solution de Référence », la matrice était une solution fournie par le Laboratoire National de Métrologie et d'Essais (LNE). Il s'agissait d'un matériau de référence préparé dans un solvant (acétonitrile), et dont la concentration est certifiée pour 3 pesticides (atrazine, simazine, terbutryne). L'objectif de ce matériau de référence certifié était de vérifier l'étalonnage.
- Pour les matériaux d'essai « eaux naturelles », la matrice qui a été dopée par les différents pesticides était une eau de surface (provenant de l'Oise). Le matériau d'essai « eau naturelle 1 » a été dopé avec une solution contenant 13 pesticides (aldrine, atrazine, dieldrine, endrine, isodrine, pp'DDT, trifluraline, cybutryne, cyperméthrine, dichlorvos, heptachlore, heptachlore exo epoxyde et terbutryne). Le matériau d'essai « eau naturelle 2 » a été dopé avec une solution contenant 13 pesticides également (aldrine, chlorfenvinphos, chlorpyriphos éthyl, dieldrine, endrine, isodrine, simazine, cybutryne, cyperméthrine, dichlorvos, heptachlore, heptachlore exo epoxyde, terbutryne)

La matrice ayant servi à la préparation des eaux naturelles a été caractérisée au préalable, avant le dopage par les différents pesticides. Cette caractérisation a mis en évidence quelques traces d'atrazine (4,47 ng/L) et de simazine (1,60 ng/L). Les concentrations obtenues pour les autres pesticides sont inférieures aux limites de quantification de l'organisateur.

¹⁰ Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 august 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy.

Le dopage des matrices a été effectué à partir d'une solution étalon (§.2.3). Les caractéristiques de la matrice eau de surface sont présentées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Caractéristiques de la matrice eau de surface : paramètres de base et pesticides mesurés

Paramètres	Matrice « eau de l'Oise »
pH unité pH	7,95
Conductivité en $\mu\text{S}/\text{cm}$ à 25°C	499
MES en mg/L	112
COT en mg/L	10,3
HCO_3^- en mg/L	306
Cl^- en mg/L	14,5
NO_3^- en mg/L	13,8
SO_4^{2-} en mg/L	23
Ca en mg/L	91,3
Mg en mg/L	5,07
Na en mg/L	7,98
K en mg/L	3,92
Atrazine en ng/L	4,47
Chlofenvinphos en ng/L	< 0,5
Chlorpyriphos éthyl en ng/L	<10
Dichlorvos en ng/L	< 0,2
Dieldrine en ng/L	< 1
Endrine en ng/L	< 1
Heptachlore en ng/L	< 0,2
Heptachlore exo epoxyde en ng/L	< 0,2
Isodrine en ng/L	< 1,2
pp'DDT en ng/L	< 0,5
Simazine en ng/L	1,60
Terbutryne en ng/L	< 0,5
Trifluraline en ng/L	< 1

2.3 LES NIVEAUX DE CONCENTRATION

Les niveaux de concentration visés en pesticides étaient différents selon le type de matériau.

- Pour les matériaux d'essai « Eau naturelle 1 » et « Eau naturelle 2 », deux niveaux de dopage ont été choisis :
 - un niveau de dopage bas, voisin des LQ réglementaires (avis du 21/01/2012), en prenant en considération les nouvelles LQ imposées à partir du 15 juillet 2013 (pour les substances aldrine, dieldrine, endrine, isodrine et pp' DDT) et/ou les valeurs des normes de qualité environnementales⁷ en tenant compte que les LQ obtenues par la majorité des laboratoires sont encore supérieures aux NQE exigées pour les substances dichlorvos, somme heptachlore, heptachlore époxyde et cyperméthrine. Ce niveau avait également pour but de vérifier la capacité des laboratoires à atteindre les limites de quantification fixées dans l'avis du 21/01/2012².
 - un niveau de dopage 2 à 10 fois plus élevé que le niveau de dopage bas, afin de permettre aux laboratoires de vérifier leur capacité analytique sur une plage de concentration plus confortable.
- Pour le matériau d'essai « Solution de référence » (MRC), les niveaux de concentration étaient compris entre 75 et 150 µg/L pour les 3 substances (atrazine, simazine, terbutryne).

Le détail des niveaux de concentration pour chaque matériau d'essai et pour chaque substance est présenté dans le Tableau 2.

Tableau 2 : LQ visées par l'agrément, NQE de la Directive 2013, Niveau de concentration des matériaux d'essai

	Substances (n°CAS)	LQ Agrément avant 07/2013 (ng/L)	LQ Agrément après 07/2013 (ng/L)	NQE Directive 2013 (ng/L)	Niveau bas Eau naturelle 1 Concentrations visées (ng/L)	Niveau haut Eau naturelle 2 Concentrations visées (ng/L)	Solution de référence Concentration (µg/L)
Pesticides Classiques	Aldrine (300-00-2)	10	2	non défini	5	10	non présent dans le MRC
	Atrazine (1912-24-9)	30	30	600	20**	pas de dopage	103
	Chlorfenvinphos (470-90-6)	30	30	100	pas de dopage	30	non présent dans le MRC
	Chlorpyrifos éthyl (2921-88-2)	10	10	30	pas de dopage	20	non présent dans le MRC
	Dieldrine (60-57-1)	10	2	non défini	4	10	non présent dans le MRC
	Endrine (72-20-8)	10	2	non défini	4	15	non présent dans le MRC
	Isodrine (465-73-6)	10	2	non défini	5	15	non présent dans le MRC
	pp' DDT (50-29-3)	5	3	10	5	pas de dopage	non présent dans le MRC
	Simazine (122-34-9)	30	30	1000	pas de dopage	10**	113

	Substances (n°CAS)	LQ Agrément avant 07/2013 (ng/L)	LQ Agrément après 07/2013 (ng/L)	NQE Directive 2013 (ng/L)	Niveau bas Eau naturelle 1 Concentrations visées (ng/L)	Niveau haut Eau naturelle 2 Concentrations visées (ng/L)	Solution de référence Concentration (µg/L)
	Trifluraline (1582-09-8)	10	10	30	10	pas de dopage	non présent dans le MRC
	∑(aldrine, isodrine, dieldrine, endrine)	40	8	10	18	50	non présent dans le MRC
Nouveaux pesticides de la Directive	Cybutryne (28159-98-0)	non défini	non défini	2,5	8	80	non présent dans le MRC
	Cyperméthrine (52315-07-8)	non défini	non défini	0,08	10	80	non présent dans le MRC
	Dichlorvos (62-73-7)	30	30	0,6	2	30	non présent dans le MRC
	Heptachlore (76-44-8)	20	20	non défini	10	80	non présent dans le MRC
	Heptachlore exo epoxyde (1024-57-3)	non défini	non défini	non défini	10	80	non présent dans le MRC
	Terbutryne (212-950-5)	non défini	non défini	65	10	60	122
	∑(heptachlore, heptachlore exo epoxyde)	non défini	non défini	0,0002	20	160	non présent dans le MRC

** : concentration rajoutée à la teneur initiale présente dans la matrice « eau de l'Oise ».

2.4 LES MATERIAUX D'ESSAIS « ASSURANCE QUALITE »

Deux matériaux d'assurance qualité ont été distribués lors de cette comparaison interlaboratoires :

- un blanc, destiné à vérifier l'absence de contaminations. Il s'agissait d'une eau d'EVIAN exempte de composés à rechercher dans cette CIL. Ce matériau a permis d'évaluer pour chaque participant, la maîtrise de l'ensemble des influences suivantes : contamination des réactifs, de la verrerie de laboratoire et du système de mesure
- un point de contrôle pour vérifier la justesse des laboratoires. Ce matériau a permis d'évaluer, pour chaque participant, les biais en relation avec la justesse. Pour ce matériau, les participants ont reçu une solution de dopage et un matériau d'essai « Eau exempte de pesticides » destiné à la fabrication du point de contrôle. Cette solution devait être préparée suivant une procédure particulière fournie aux participants. Les niveaux de concentration du point de contrôle étaient généralement compris entre les niveaux de concentration du matériau d'essai « Eau Naturelle 1 » et du matériau d'essai « Eau Naturelle 2 ». Pour le chlorpyrifos éthyl et le chlorfenvinphos, les concentrations étaient inférieures à celles du matériau « Eau naturelle 2 », le matériau « Eau naturelle 1 » n'étant pas dopé avec ces 2 pesticides. Pour le pp'DDT et la trifluraline, les concentrations étaient supérieures à celle du matériau « Eau naturelle 1 », le matériau « Eau naturelle 2 » n'étant pas dopé avec ces 2 pesticides. L'atrazine, la terbutryne et la simazine n'étaient pas à rechercher sur le matériau d'essai « point de contrôle » car celui-ci n'a pas été dopé par ces 3 pesticides.

2.5 APPROCHE STATISTIQUE

Dans cette CIL, les valeurs assignées ont été définies de la façon suivante :

- Pour les matériaux d'essai « Eau naturelle », les valeurs assignées étaient la moyenne robuste et l'écart type robuste déterminés à partir de l'ensemble des résultats des participants (hors ceux ayant restitué des données < LQ).
- Pour la solution de référence, les valeurs assignées étaient la moyenne et l'incertitude type fournis par le certificat du matériau de référence certifié pour les trois pesticides (atrazine, simazine, terbutryne).

2.6 LES PARTICIPANTS

Cette CIL était ouverte à tous laboratoires français ou étrangers impliqué dans la surveillance des milieux en France. La motivation des laboratoires participant était l'amélioration de leur savoir-faire sur les pesticides.

25 laboratoires ont participé et parmi eux 2 étaient des laboratoires européens (Allemagne et Belgique) qui travaillent sur le territoire français. 100% des laboratoires participants étaient *a minima* accrédités pour les paramètres simazine et atrazine.

Les résultats et les métadonnées associées sont présentés dans la présente note de façon anonyme.

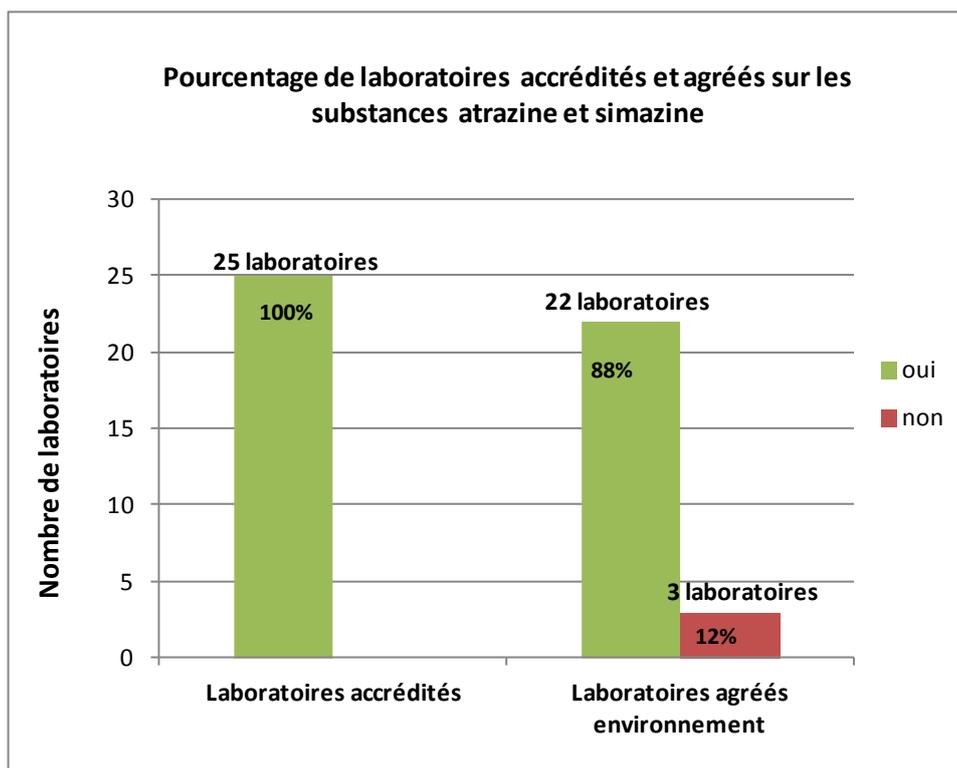


Figure 1 : Accréditation et agrément des laboratoires ayant participé à la CIL pour les substances atrazine et simazine

3. RESULTATS, DISCUSSIONS

3.1 METHODES ET TECHNIQUES MISES EN ŒUVRE

Lors de cette CIL, 40% des laboratoires mettent en œuvre des méthodes internes, 44% appliquent l'une des méthodes normalisées suivantes : NF EN 6468, NF ISO 10695, NF ISO 27108, NF ISO 11369, NF ISO 12918 et NF ISO CD 28581 et 16% ne précisent pas quelle méthode ils ont utilisé.

Les méthodes employées s'appuient sur les techniques analytiques suivantes :

- 51% ont utilisé la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem (GC/MS/MS)
- 31% la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS)
- 18% mettent en œuvre les techniques de chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC/MS/MS) ou de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la détection par capture d'électrons (GC/ECD) ou les deux techniques en fonction du paramètre à quantifier la GC/MS/MS et la LC/MS/MS (Figure 2).

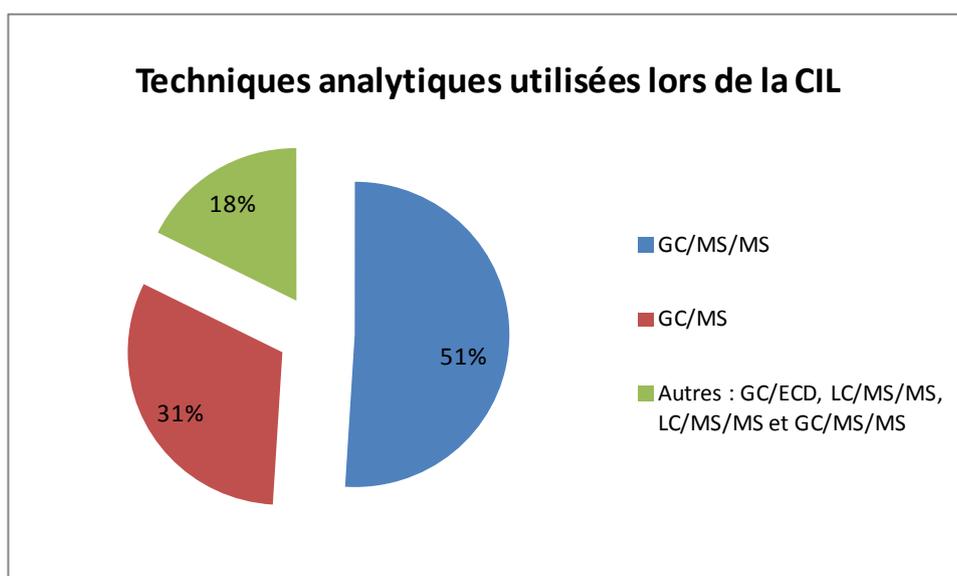


Figure 2 : Techniques analytiques utilisées lors de la CIL Pesticides 2013

3.2 ASSURANCE QUALITE

Deux matériaux d'essais « assurance qualité » ont été joints à cette CIL (§ 2.4).

Dans les représentations graphiques suivantes (figures 4 à 15 et figures 16 à 23), les valeurs du participant (code 13774) n'ont pas été prises en compte car ses valeurs sont systématiquement des limites de quantification nettement supérieures aux niveaux de concentration visés dans cette CIL. De plus, ce participant français n'est pas agréé sur ces substances et semble plutôt travailler dans le domaine des eaux de rejet.

3.2.1 BLANC

Par le passé, certains laboratoires ne rendaient pas de résultats sur les matériaux assurance qualité ou ne considéraient pas ces matériaux comme des échantillons à analyser de la même manière que les matériaux d'essai. Désormais, les résultats montrent que la majorité des participants ont analysé le matériau d'essai « Blanc » au même titre que les matériaux d'essais « Eau naturelle ». Aucun laboratoire ne quantifie de substances dans le blanc car les valeurs rendues sont toutes inférieures aux limites de quantification des laboratoires. Seul le participant 13792 quantifie à des teneurs très faibles de l'atrazine (2 à 10 fois plus faible par rapport aux limites de quantification de la majorité des autres laboratoires) et de la terbutryne (2 à 50 fois plus faible par rapport aux limites de quantification des autres participants) dans son blanc.

Les LQ laboratoire déclarées sont très variables d'un laboratoire à un autre et plus élevées pour les nouveaux pesticides de la directive 2013 que pour les pesticides classiques.

L'étude réalisée sur les LQ annoncées par les participants met en évidence :

- Pour les pesticides classiques :
 - La majorité des laboratoires parviennent à atteindre sans difficultés le tiers de la valeur de la norme de qualité environnementale (NQE) et respectent les LQ agrément pour 3 pesticides : l'atrazine (Figure 4), le chlorfenvinphos (Figure 5) et la simazine (Figure 6).
 - Pour les autres substances [chlorpyriphos éthyl (Figure 7), somme (aldrine, dieldrine, endrine, isodrine) (Figure 8), pp'DDT (Figure 9) et trifluraline (Figure 10)], une partie des participants n'atteignent pas la norme de qualité environnementale voire la LQ agrément.

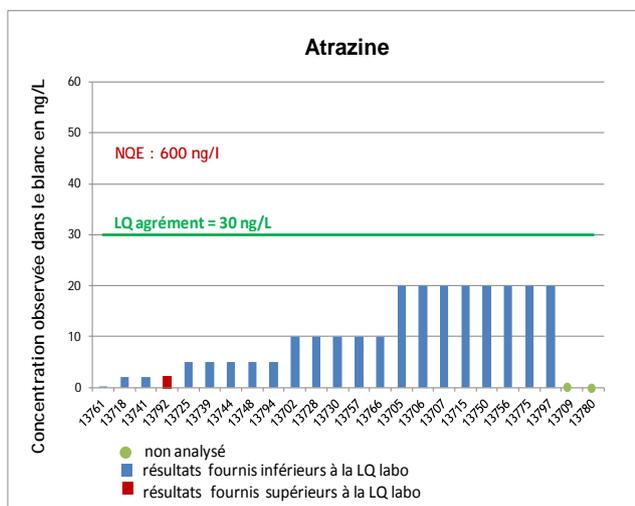


Figure 3 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempte de pesticides » par les participants pour l'atrazine (hors participant 13774)

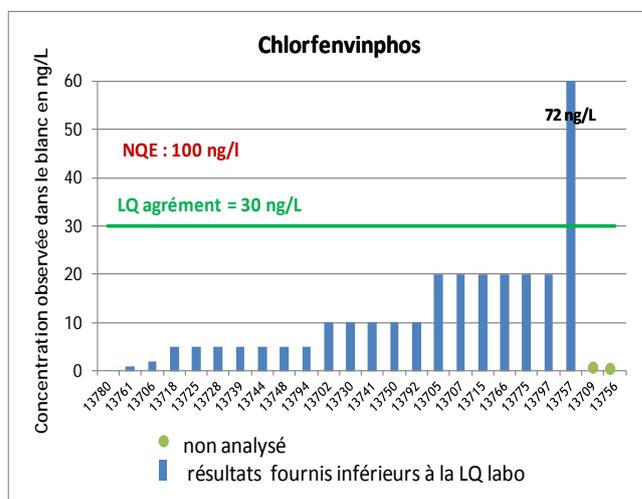


Figure 4: Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempte de pesticides » par les participants pour le chlorfenvinphos (hors participant 13774)

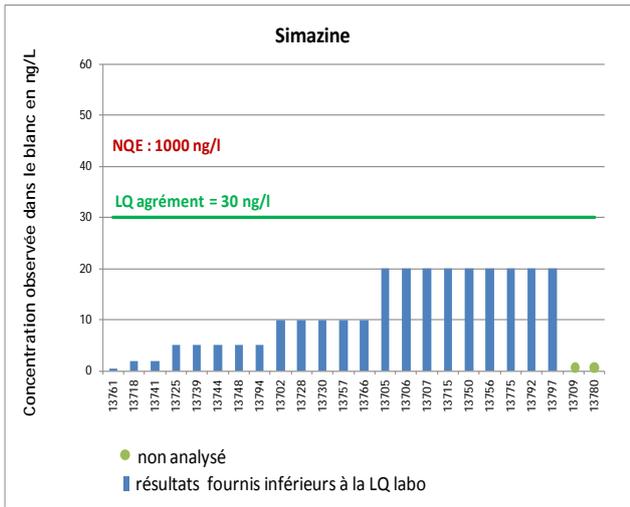


Figure 5 : Valeurs obtenues dans le matériau «Blanc-eau exempte de pesticides» par les participants pour la simazine (hors participant 13774)

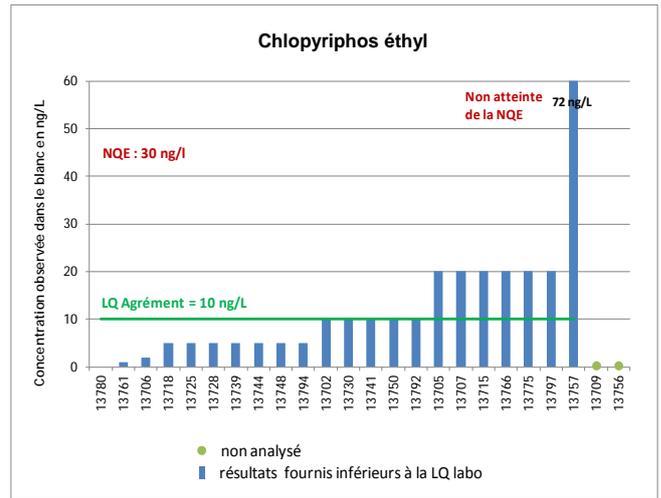


Figure 6 : Valeurs obtenues dans le matériau «Blanc-eau exempte de pesticides» par les participants pour le chlorpyrifos éthyl (hors participant 13774)

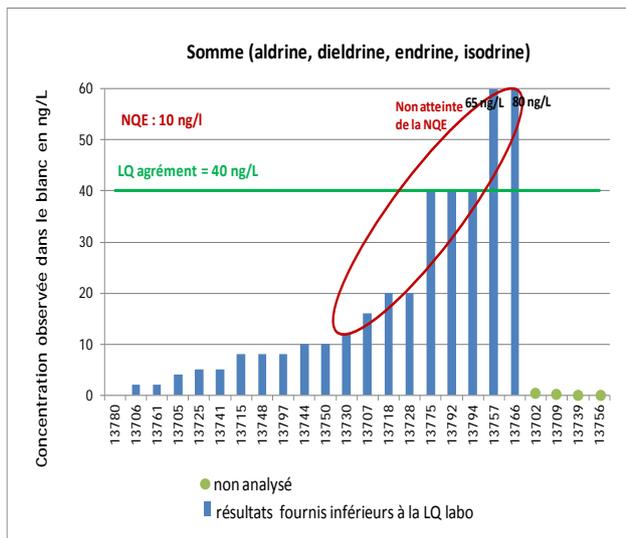


Figure 7 : Valeurs obtenues dans le matériau «Blanc-eau exempte de pesticides» par les participants pour la somme (aldrine, dieldrine, endrine, isodrine) (hors participant 13774)

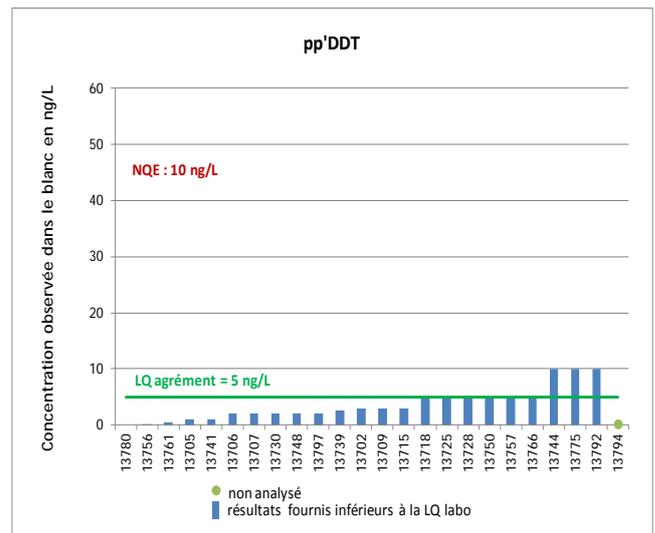


Figure 8 : Valeurs obtenues dans le matériau «Blanc-eau exempte de pesticides» par les participants pour la somme pp' DDT (hors participant 13774)

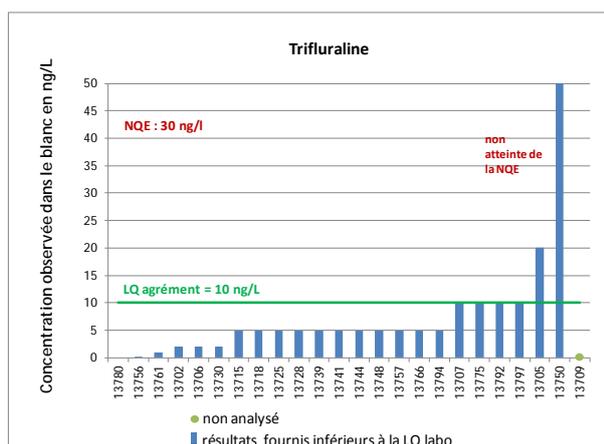


Figure 9 : Valeurs obtenues dans le matériau «Blanc-eau exempte de pesticides» par les participants pour la trifluraline (hors participant 13774)

- Pour les nouveaux pesticides de la Directive 2013 :
 - Aucun laboratoire à ce jour n'est en mesure d'atteindre la valeur de la norme de qualité environnementale (NQE : 0,0002 ng/L) pour la somme (heptachlore, heptachlore epoxyde) (Figure 11). Mais une surveillance sur le support biote est possible pour cette somme.
 - Un seul laboratoire est capable d'atteindre les valeurs des normes de qualité environnementale pour la cybutryne (Figure 12) et le dichlorvos (Figure 14). Ce laboratoire utilise un mélange hexane/dichlorométhane comme solvant d'extraction, la LC/MS/MS comme technique analytique et un protocole interne.

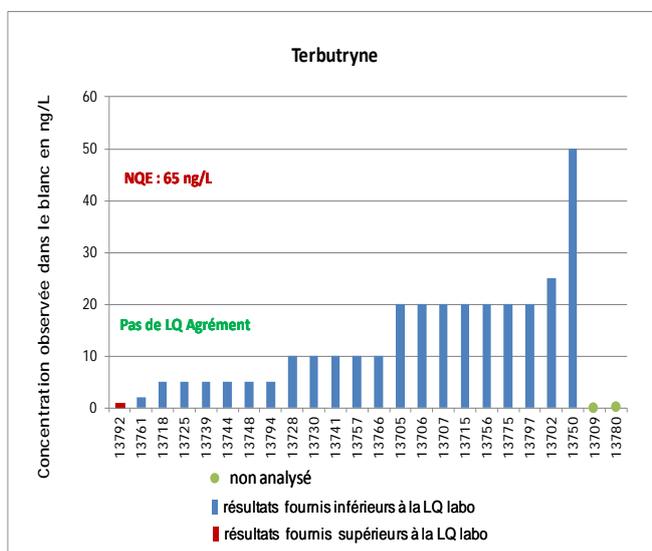


Figure 10 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempte de pesticides» par les participants pour la terbutryne (hors participant 13774)

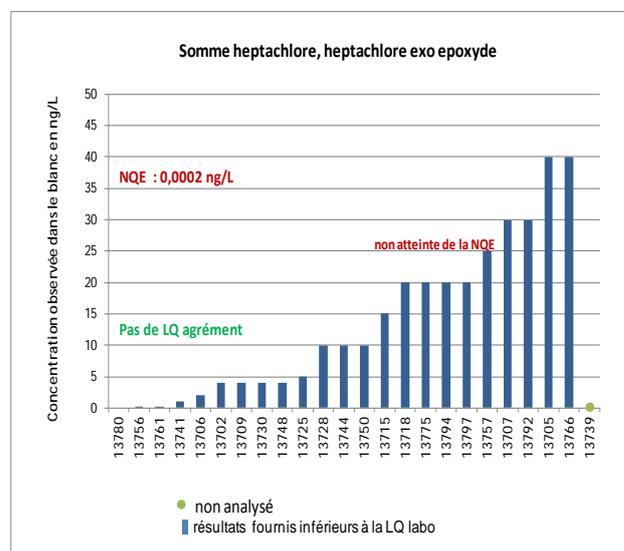


Figure 11 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempte de pesticides» par les participants pour la somme (heptachlore et heptachlore epoxyde) (hors participant 13774)

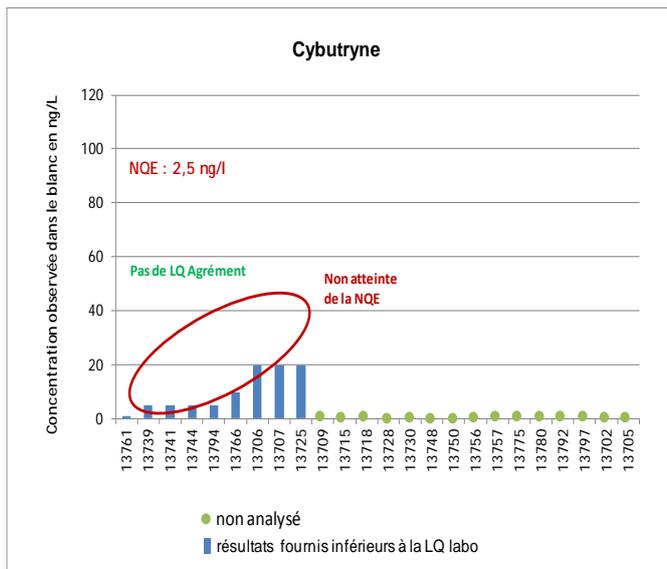


Figure 12 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempte de pesticides » par les participants pour la cybutryne (hors participant 13774)

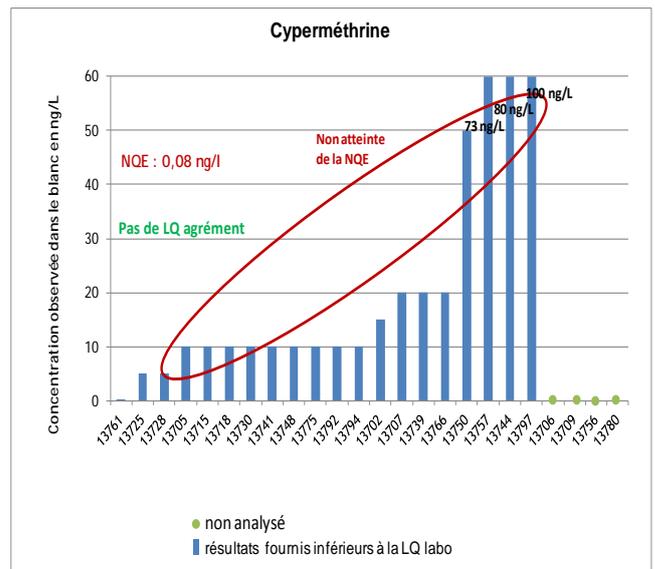


Figure 13 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempte de pesticides » par les participants pour la cyperméthrine (hors participant 13774)

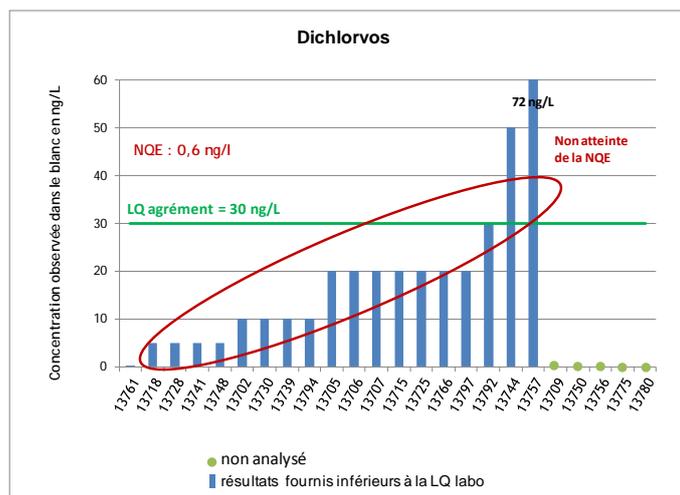


Figure 14 : Valeurs obtenues dans le matériau « Blanc-eau exempte de pesticides » par les participants pour le dichlorvos

Les résultats sur le matériau d'essai « blanc » permettent d'avoir une bonne vision sur la capacité des laboratoires à atteindre la LQ agrément et/ou la NQE. Une synthèse est présentée dans le Tableau 3.

Il en ressort que :

- 21 à 23 laboratoires sur les 25 inscrits sont en capacité de travailler en dessous des NQE pour l'atrazine, le chlorfenvinphos, le chlorpyriphos éthyl, le pp'DDT, la simazine, la trifluraline et la terbutryne.
- Par contre, la quasi-totalité des laboratoires rencontrent des difficultés pour respecter les NQE pour la cybutryne et le dichlorvos. Seul un laboratoire travaille à ce jour en dessous des NQE pour ces 2 substances.

Tableau 3 : Comparaison des LQ des participants (hors participant 13774) avec les LQ agrément et les NQE

Substances	LQ Agrément avant 07/2013	LQ Agrément après 07/2013	Intervalle LQ en ng/L	Atteinte LQ Agrément (avant 07/2013)	Atteinte LQ Agrément (après 07/2013)	NQE Directive 2013 (ng/L)	Atteinte NQE
Aldrine	10	2	0,1 – 20	😊 (22 participants)	😞 (10 participants)	non défini	S.O
Atrazine	30	30	0,3 – 20	😊 (22 participants)	😊 (22 participants)	600	😊 (22 participants)
Chlorfenvinphos	30	30	1 – 72	😊 (20 participants)	😊 (20 participants)	100	😊 (21 participants)
Chlorpyrifos éthyl	10	10	1 – 72	😊 (14 participants)	😊 (14 participants)	30	😊 (20 participants)
Dieldrine	10	2	0,1 – 20	😊 (21 participants)	😞 (11 participants)	non défini	S.O
Endrine	10	2	0,1 – 30	😊 (18 participants)	😞 (9 participants)	non défini	S.O
Isodrine	10	2	0,5 – 20	😊 (19 participants)	😞 (7 participants)	non défini	S.O
pp'DDT	5	3	0,1 – 10	😊 (19 participants)	😊 (13 participants)	10	😊 (22 participants)
Simazine	30	30	0,5 – 20	😊 (22 participants)	😊 (22 participants)	1000	😊 (22 participants)
Trifluraline	10	10	0,9 – 50	😊 (20 participants)	😊 (20 participants)	30	😊 (21 participants)
Somme (aldrine, dieldrine, endrine, isodrine)	40	8	2 - 80	😊 (17 participants)	😞 (8 participants)	10	😞 (10 participants)
Cybutryne	non défini	non défini	0,8 -20	/	/	2,5	😞 (1 participant)
Cyperméthrine	non défini	non défini	0,1 -80	/	/	0,08	😞 (1 participant à 0,1)
Dichlorvos	30	30	0,1 -72	😊 (17 participants)	😊 (17 participants)	0,6	😞 (1 participant)
Heptachlore	20	20	0,1 -20	😊 (23 participants)	😊 (23 participants)	non défini	S.O
Heptachlore exo epoxyde	non défini	non défini	0,1 -30	/	/	non défini	S.O
Somme (heptachlore, heptachlore exo epoxyde)	non défini	non défini	0,1 - 40	/	/	0,0002	😞 (0 participant)
Terbutryne	non défini	non défini	0,9 - 50	/	/	65	😊 (22 participants)

3.2.2 POINT DE CONTRÔLE

La méthodologie de préparation du point de contrôle ainsi que les niveaux de concentration visés sont présentés en § 2.4.

L'exploitation des résultats des participants sur le matériau d'assurance qualité « Point de contrôle » met en évidence :

- Pour les pesticides classiques que :
 - les substances chlorpyrifos éthyl, isodrine, pp'DDT et trifluraline semblent maîtrisées par tous les participants du fait que 72% à 84% de la totalité des participants se retrouvent à la valeur cible $\pm 50\%$ (Figure 16, Figure 17, Figure 18 et Figure 19). Toutefois, si l'on se positionne à la valeur cible $\pm 20\%$, le pourcentage de laboratoires étant en mesure de se retrouver dans cette fourchette diminue rapidement (compris entre 20% (isodrine) et 44% (chlorpyrifos éthyl)). Ces substances sont des substances dangereuses de la directive fille 2008/105/CE et la quasi-totalité des laboratoires a quantifié ces substances.
 - pour la substance chlorfenvinphos (Figure 19), 27% laboratoires ont des limites de quantification plus élevées que la valeur ciblée (10 ng/L). Toutefois, les limites de quantification annoncées par ces laboratoires sont en accord avec la LQ agrément qui est de 30 ng/L. Mais on remarque que 54% des participants se situent à la valeur cible $\pm 20\%$.

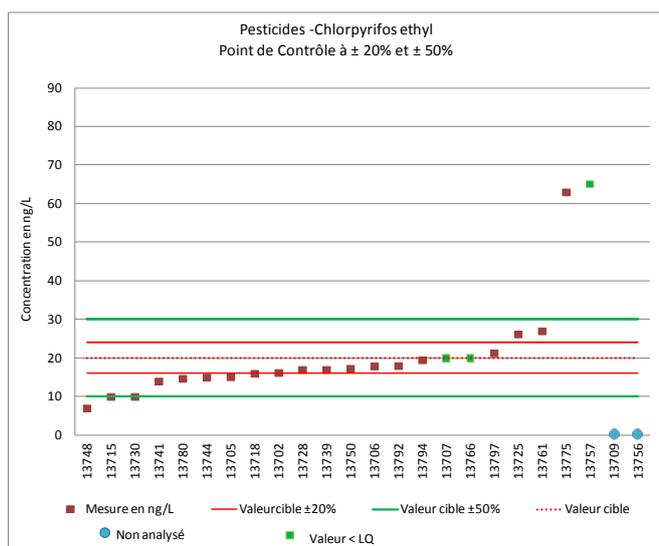


Figure 15 : Chlorpyrifos éthyl –Point de contrôle (hors participant 13774)

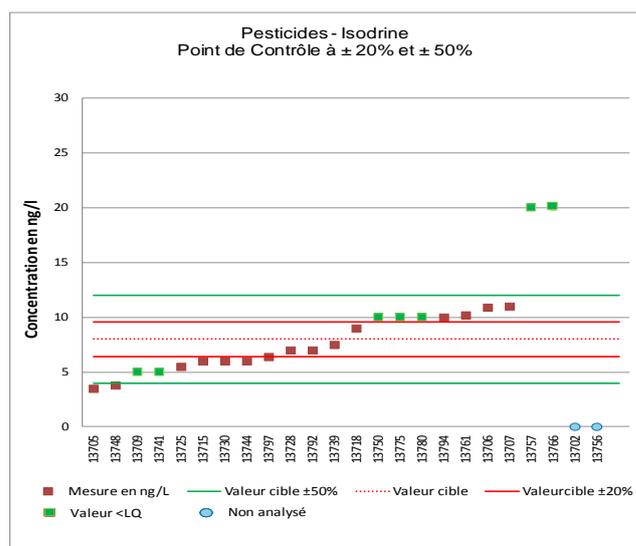


Figure 16 : Isodrine –Point de contrôle (hors participant 13774)

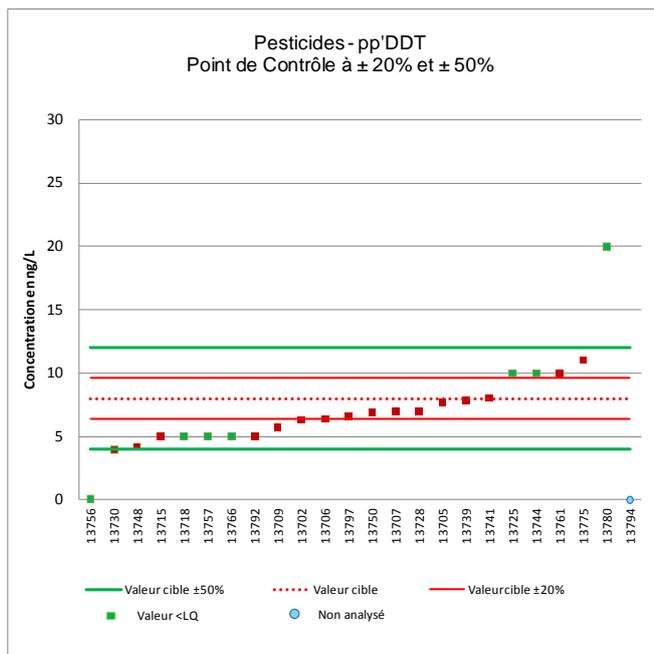


Figure 17 : pp'DDT –Point de contrôle (hors participant 13774)

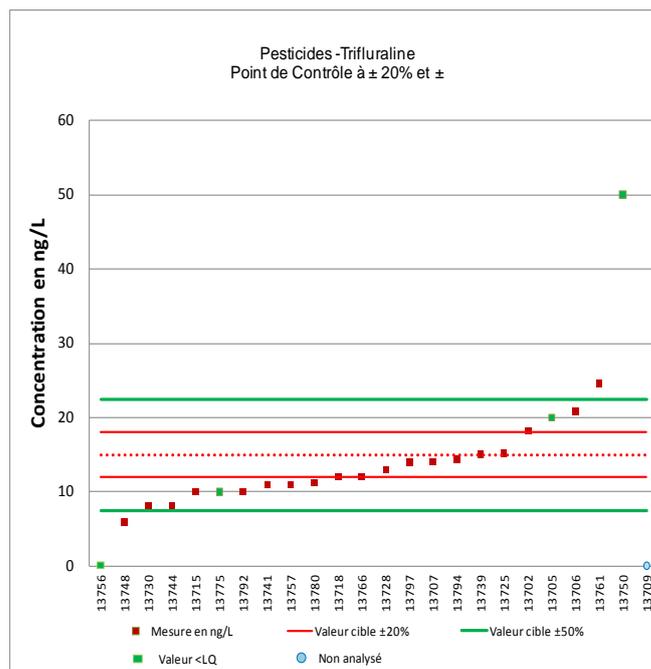


Figure 18 : Trifluraline –Point de contrôle (hors participant 13774)

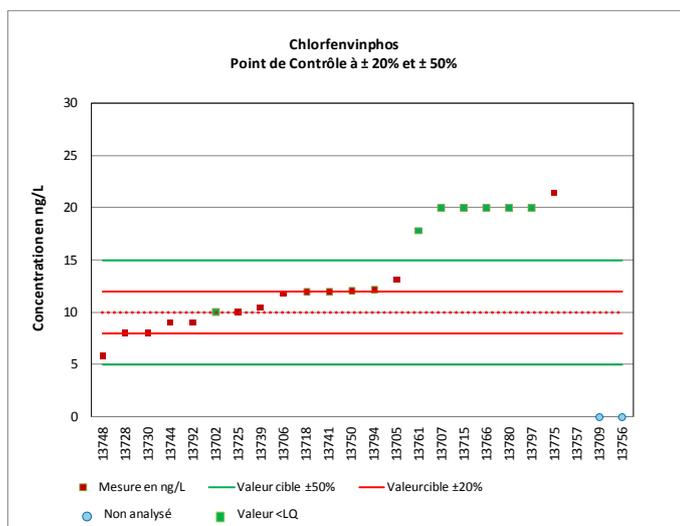


Figure 19 : Chlorfenvinphos –Point de contrôle (hors participant 13774)

- Pour les nouveaux pesticides de la Directive :
 - La substance la mieux maîtrisée est la cybutryne (Figure 21). 70% des participants ayant quantifié la substance se retrouvent entre les bornes de la valeur cible $\pm 20\%$. Néanmoins seulement 9 participants sur 24 ont quantifié la substance. Cette substance fait partie des nouvelles substances de la directive 2013/39/EU.
 - Les substances les moins maîtrisées sont : le dichlorvos et l'heptachlore époxyde. Selon la substance, seulement 20% à 28% des laboratoires se retrouvent entre les bornes de la valeur cible à $\pm 20\%$ (Figure 21, Figure 22).

- Pour la substance (dichlorvos), la majorité des laboratoires n'ayant pas quantifié la substance ont des limites de quantification plus élevées que les valeurs ciblées (10 ng/L). Toutefois, les limites de quantification annoncées par ces laboratoires sont en accord avec la LQ agrément qui est de 30 ng/L.
- Une des origines des difficultés des participants sur l'heptachlore époxyde pourrait provenir de la non-capacité des laboratoires à séparer l'heptachlore endo époxyde (CAS 28044-83-9) de l'heptachlore exo époxyde (CAS 1024-57-3). Or les consignes étaient de restituer uniquement l'heptachlore exo époxyde, comme l'exige la directive 2013/39/UE (Figure 22). En effet, les participants [13718 ; 13741 ; 13794 ; 13706 ; 13739] quantifient des valeurs proches de 80 ng/L, valeur correspondant à la somme des concentrations de l'heptachlore exo époxyde et de l'heptachlore endo époxyde.
- Plusieurs participants n'ont pas restitué de résultats pour le « point de contrôle » sur plusieurs substances. Il s'agit principalement des participants :
 - 13709 pour la cyperméthrine, le dichlorvos, et la cybutryne.
 - 13756 pour la cyperméthrine, le dichlorvos, et la cybutryne.
 - 13780 pour la cyperméthrine, le dichlorvos et la cybutryne.

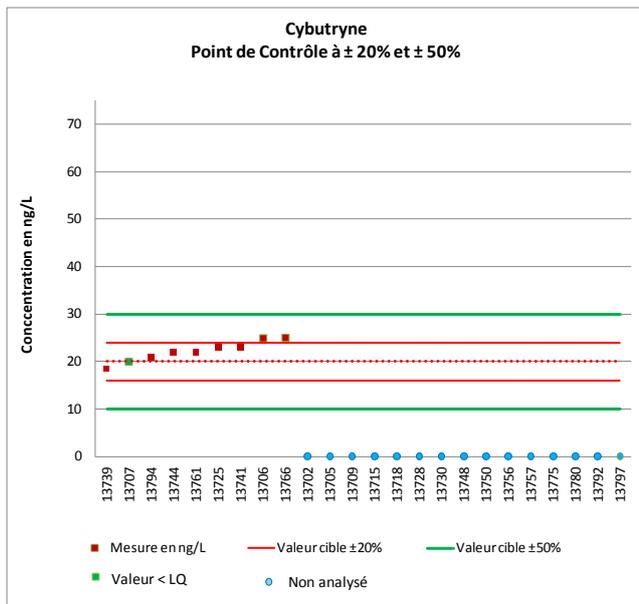


Figure 20 : Cybutryne –Point de contrôle (hors participant 13774)

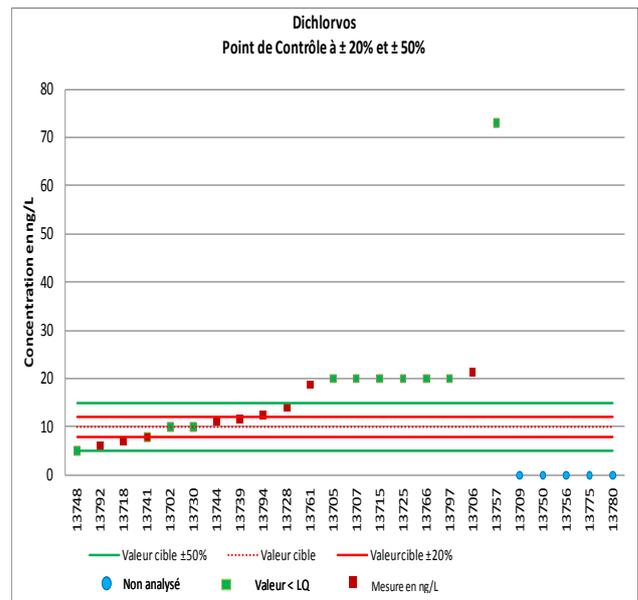


Figure 21 : Dichlorvos –Point de contrôle (hors participant 13774)

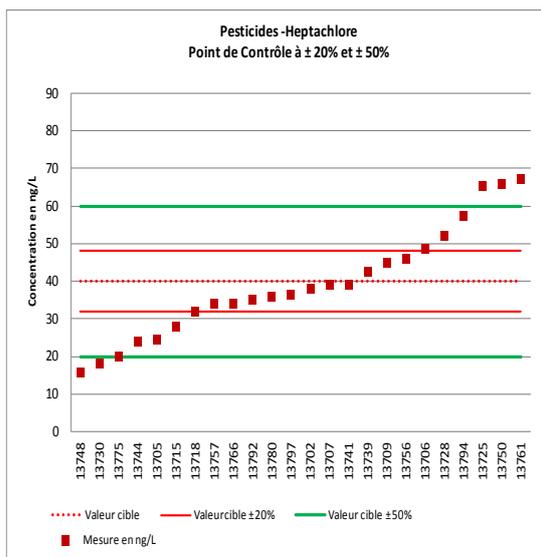


Figure 22 : Heptachlore époxyde –Point de contrôle (hors participant 13774)

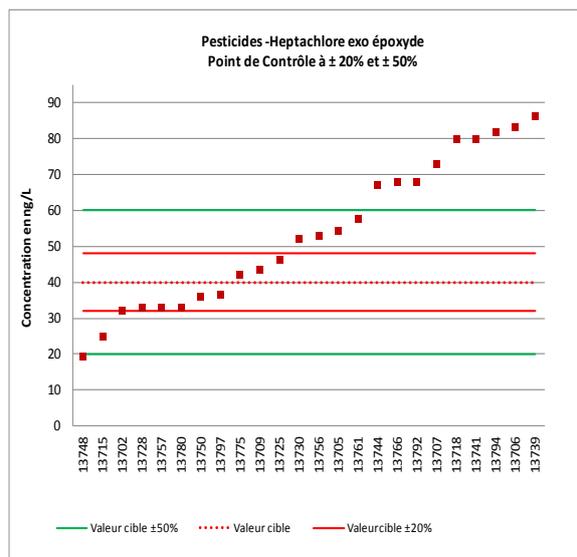


Figure 23 : Heptachlore exo époxyde –Point de contrôle (hors participant 13774)

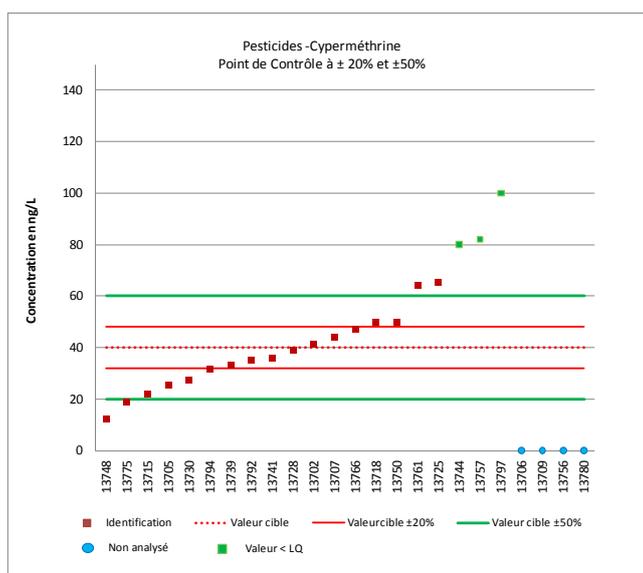


Figure 24 : Cyperméthrine – Point de contrôle (hors participant 13774)

3.3 MATERIAUX D’ESSAI

Trois matériaux d’essai « Eau naturelle 1 », « Eau naturelle 2 » et « Solution de référence » ont été envoyés aux participants. Les niveaux de concentration et les substances présentées sont détaillés en § 2.3.

Concernant les matériaux d’essai « Eau Naturelle », l’heptachlore endo époxyde a été volontairement rajouté aux matériaux d’essai « Eau naturelle » afin de vérifier la capacité des laboratoires à ne restituer que l’heptachlore exo epoxyde (CAS 1024-57-3) comme l’exige la directive 2013/39/EU. De même, plusieurs substances non présentes dans les matériaux d’essai « Eau naturelle » devaient également être recherchées dans cette comparaison interlaboratoires. Il s’agissait du chlorfenvinphos, le chlorpyrifos et de la simazine pour le matériau d’essai « Eau naturelle 1 » et l’atrazine, le pp’DDT et la trifluraline pour le matériau d’essai « Eau naturelle 2 ».

Les substances atrazine et simazine étaient présentes dans le matériau d'essai avant dopage.

Le Tableau 4 synthétise la moyenne robuste ainsi que les incertitudes relatives (k=2) obtenues sur les trois matériaux d'essai pour chaque substance.

Tableau 4 : Moyenne Robuste et incertitude relative ICR obtenues sur les 3 matériaux d'essai pour chaque substance

	Substances	Eau naturelle 1			Eau naturelle 2			Solution de référence		
		Valeur ciblée (ng/L)	Moyenne robuste x* (ng/ L)	IC _R relatif (%)	Valeur ciblée (ng/L)	Moyenne robuste x* (ng/ L)	IC _R relatif (%)	Valeur de référence certifiée X _{MRC} (µg/L)	Moyenne robuste x* (µg/L)	IC _R relatif (%)
Pesticides classiques	Aldrine	5	3,18	91,37	10	6,99	107,69	/	/	/
	Atrazine	20	23,36	39,25	non dopé	non dopé	non dopé	103	106,78	34,48
	Chlorfenvinphos	non dopé	non dopé	non dopé	30	29,46	38,15	/	/	/
	Chlorpyrifos Ethyl	non dopé	non dopé	non dopé	20	18,11	55,97	/	/	/
	Dieldrine	4	3,63	82,83	10	9,40	83,03	/	/	/
	Endrine	4	3,57	99,26	15	12,33	76,71	/	/	/
	Isodrine	5	4,06	117,17	15	11,71	93,55	/	/	/
	pp'DDT	5	3,91	107,93	non dopé	non dopé	non dopé	/	/	/
	Simazine	non dopé	non dopé	non dopé	10	11,78	85,61	113	122,74	42,15
	Trifluraline	10	7,34	81,17	non dopé	non dopé	non dopé	/	/	/
	Somme (Aldrine, Dieldrine, Endrine, Isodrine)	18	13,60	95,31	50	42,28	87,57	/	/	/
Nouveaux pesticides de la Directive 2013	Cybutryne	8	6,56	65,81	80	73,38	66,53	/	/	/
	Cyperméthrine Somme des 4 isomères)	10	10,82	255,21	80	34,26	109,08	/	/	/
	Dichlorvos	2	3,05	982,13	30	20,86	95,02	/	/	/
	Heptachlore	10	6,79	81,97	80	51,41	81,35	/	/	/
	Heptachlore exo epoxyde ¹	10	10,61	96,18	80	88,75	89,35	/	/	/
	Somme (Heptachlore, Heptachlore epoxyde)	20	16,32	90,23	160	142,67	77,64	/	/	/
	Terbutryne	10	9,32	62,39	60	60,13	43,19	122	118,68	38,20

L'exploitation des données met en évidence que :

- Les participants n'ont pas quantifié les substances non présentes dans les matériaux d'essai « Eau naturelle », à savoir les substances chlorfenvinphos, chlorpyrifos pour l'« Eau naturelle 1 » et pp'DDT et trifluraline pour l'« Eau naturelle 2 ». Ils ont tous renseigné dans le formulaire de saisie de résultats des valeurs inférieures à leur LQ. Certains participants ont retrouvé de la simazine et de l'atrazine mais à des teneurs très faibles (2 ng/L pour la simazine et de l'ordre de 3 à 10 ng/L pour l'atrazine). La matrice utilisée pour la préparation des matériaux d'essais « Eau naturelle » contenait des traces de ces deux substances (§ 2.2).
- Les intervalles de confiance de reproductibilité relatifs (incertitude) obtenus pour le matériau d'essai « solution de référence », quelle que soit la substance, sont relativement élevés et surprenants du fait que les laboratoires devaient l'analyser sans aucune étape de préparation. Ils oscillent entre 34,5 % (atrazine) et 42,2 % (simazine). L'origine possible peut provenir du fait que 50 % des laboratoires ont dû changer de solvant avant injection de la solution de référence ou ont dû diluer la solution de référence avant analyse.
- L'intervalle de confiance de reproductibilité relatif (incertitude) pour l'atrazine dans le matériau d'essai eau naturelle 1 est du même ordre de grandeur que sur la solution de référence : 39 % et 34 % respectivement. Or, le matériau d'essai « Eau naturelle 1 » a subi tout le processus analytique (étape de préparation, d'extraction et de détection). Le même constat peut être observé pour la terbutryne entre la solution de référence et le matériau d'essai « Eau naturelle 2 ».
- Concernant les matériaux d'essais « Eau naturelle 1 » et « Eau naturelle 2 », bien que les concentrations visées les concentrations visées soient plus élevées, les intervalles de confiance de reproductibilité relatifs sont identiques sur les deux matériaux d'essai pour la cybutryne, la dieldrine et l'heptachlore. Pour les autres substances (hormis l'aldrine), comme attendu les intervalles de confiance de reproductibilité relatifs sont plus faibles dans le matériau d'essai « Eau naturelle 2 ». Ils oscillent entre 38 % (chlorfenvinphos) et 109% (cyperméthrine) contre 39 % (atrazine) et 982% (dichlorvos) pour le matériau d'essai « Eau naturelle 1 ». L'intervalle de confiance de reproductibilité relatif très élevé pour le dichlorvos s'explique par son instabilité observée dans le milieu.
- Pour les substances (aldrine, dieldrine, endrine, isodrine et pp'DDT), les laboratoires n'ont pas tous amélioré leur LQ au regard de l'avis du 21/01/2012. Les LQ annoncées par les laboratoires sont les LQ réglementaires exigibles jusqu'en juillet 2013 (LQ avant juillet 2013 : 10 ng/L, LQ exigible après juillet 2013 : 2 ng/L). Ce constat avait été déjà mis en évidence dans le § 3.2.1.
- Actuellement, peu de laboratoires sont en capacité d'analyser aux teneurs visées certaines nouvelles substances intégrées dans la directive 2013/39/EU. Il s'agit de la cybutryne, du dichlorvos et de la cyperméthrine.
- Une instabilité de la substance dichlorvos a été observée lors de la comparaison interlaboratoires. Cette substance se dégrade très rapidement à cause de ses propriétés de volatilité et d'adsorption. Une perte de 50 % au bout de deux jours, dans le matériau d'essai « Eau naturelle 2 » a été observée et fait que son exploitation est impossible. Des essais complémentaires de stabilité seront à prévoir par l'organisateur afin d'identifier l'origine de cette instabilité.
- Les difficultés de justesse mises en évidence pour un participant sur l'ensemble des pesticides en terme de performance (score z >3) pour une matrice donnée sont en général retrouvées tout au long de l'essai quel que soit le matériau d'essai.

4. LES ACTIONS A ENTREPRENDREPERSEVERER DANS CETTE DEMARCHE D'AMELIORATION CONTINUE....

Les comparaisons interlaboratoires font partie du processus d'amélioration des pratiques des laboratoires. AQUAREF en propose dans le cadre de ses missions en complément des fiches méthodes, des journées d'informations techniques. Ces CILs permettent de faire un point sur les recommandations techniques et leur mise en œuvre.

Cette démarche d'amélioration est importante aussi bien au niveau de l'organisateur des CILs, des laboratoires participants et des donneurs d'ordre.

Les constatations ne sont pas les mêmes selon les pesticides analysés. Les pesticides dits « classiques » c'est-à-dire analysés depuis de nombreuses années par les laboratoires sont mieux maîtrisés que les pesticides dits nouveaux de la nouvelle directive DCE 2013/39/EU.

La comparaison interlaboratoires a permis de mettre en évidence les constats suivants :

- Les processus analytiques des laboratoires sont maîtrisés en terme de contaminations (absence d'effet mémoire), ils ne quantifient pas de substances non présentes dans les matériaux d'essai « Eau naturelle » même si l'organisateur précise de restituer une valeur pour ces substances (cf tableau 3).
- Les laboratoires agréés n'ont pas tous amélioré leur LQ au regard de l'avis du 21/01/2012. Les LQ annoncées par les laboratoires sont celles exigibles jusqu'en juillet 2013 pour les substances classiques suivantes : aldrine, dieldrine, endrine, isodrine et pp'DDT. Pour ces 5 substances, 8% à 20% des laboratoires participants ont une LQ supérieure à celle de la LQ Agrément. (aldrine : 8%, dieldrine : 12%, endrine : 20%, isodrine : 12% et pp'DDT : 16%).
- Les laboratoires parviennent tous à atteindre la LQ agrément pour les 2 pesticides suivants : atrazine et simazine.
- Les intervalles de confiance de reproductibilité relatifs (incertitude) sont très élevés [compris entre 39% (atrazine) et 255% (cyperméthrine)] sur le matériau d'essai « Eau naturelle 1 », car les concentrations visées pour ce matériau étaient comprises entre les LQ agrément exigibles avant juillet 2013 et après juillet 2013 (cf tableau 3). Par contre, les intervalles de confiance relatifs (incertitude) sont plus faibles [compris entre 38% (chorfenvinphos) et 109% (cyperméthrine)] sur le matériau d'essai « Eau naturelle 2 » où les niveaux de concentration sont 2 à 10 fois plus importants que pour le matériau d'essai « eau naturelle 1 » (cf tableau 3).
- Des problèmes d'instabilité sur la substance dichlorvos ont été observés lors de l'essai interlaboratoires. Cette substance s'est dégradée très rapidement. Sa perte était de 50% au bout deux jours.
- A ce jour, peu de laboratoires sont en capacité d'analyser les nouveaux pesticides aux teneurs des normes de qualité environnementales (directive 2013/39/EU) (tableau 3). Les LQ obtenues par la majorité des laboratoires sont encore supérieures aux normes de qualité exigées pour les substances dichlorvos, somme heptachlore, heptachlore époxyde et cyperméthrine. Pour le dichlorvos, un seul laboratoire rend une LQ plus faible (0,1 ng/L) que la norme de qualité (0,6 ng/L). Pour la somme heptachlore, heptachlore exo epoxyde, la plus faible des LQ rendues (0,1 ng/L) est encore 500 fois plus élevée que la norme de qualité demandée (NQE=0,0002 ng/L). Pour la cyperméthrine, la plus faible des LQ rendues (0,1 ng/L) est légèrement supérieure à la norme de qualité demandée (NQE=0,08 ng/L).

Compte tenu de ces constats, la mise en place ou la poursuite des actions d'amélioration doivent être poursuivies aussi bien pour les organisateurs que pour les laboratoires participants :

- **En imposant à chaque campagne d'essais des matériaux d'essais destinés au contrôle qualité** c'est-à-dire en adjoignant aux matériaux d'essais réels, un blanc et un point de contrôle. Ces informations permettent de juger de la validité des résultats remis par le laboratoire participant à la comparaison interlaboratoires et d'identifier des biais spécifiques à un participant.
- **En intégrant des solutions de référence (matériau certifié) ou en attribuant des valeurs de référence sur les matériaux d'essais** afin d'assurer la traçabilité métrologique et d'identifier des biais qui ne pourraient être identifiés par l'approche valeur consensuelle déterminée par l'ensemble des résultats des participants. Il est également important d'assurer une bonne corrélation entre les valeurs consensuelles issues de l'ensemble des participants et la valeur de référence.
- **En travaillant sur la stabilité de la substance dichlorvos** afin de proposer des matériaux d'essais stables pour ce paramètre.
- Et surtout **en vérifiant au cours du temps que les laboratoires s'améliorent sur les nouveaux pesticides et respectent les LQ agrément**. Un suivi régulier des familles de substances semble indispensable afin d'observer l'amélioration continue des laboratoires au cours du temps et de faire évoluer les pratiques internes des laboratoires en termes d'assurance qualité.
- **En respectant les consignes de l'organisateur** afin que les données restituées soient comparables entre elles et permettent une exploitation plus fine et une identification plus précise de l'origine des écarts.
- **En considérant les matériaux « assurance qualité » comme des matériaux d'essais réels** et non comme une contrainte supplémentaire. Un laboratoire restituant des données sur les matériaux d'essais réels devrait également fournir les données qualité associées (blanc, point de contrôle)
- **En travaillant sur l'abaissement de la LQ a minima** sur les pesticides dits classiques afin de respecter la NQE et les exigences de l'agrément des laboratoires pour ces substances.
- **En travaillant également sur l'abaissement de la LQ** sur les nouveaux pesticides de la directive 2013/39/EU car actuellement, peu de laboratoires sont en capacité d'analyser aux teneurs visées. Il s'agit de la cybutryne, du dichlorvos et de la cyperméthrine. Seule la NQE de la terbutryne est atteinte par la majorité des participants.
- **En travaillant également à la séparation de l'heptachlore exo époxyde (CAS 1024-57-3) de l'heptachlore endo époxyde (CAS 28044-83-9)** afin de ne restituer que l'heptachlore exo époxyde, comme l'exige la directive 2013/39/UE.