

ETUDE DE STABILITE DE 46 PESTICIDES DANS DES ECHANTILLONS D'EAU DE SURFACE

Améliorer les opérations d'échantillonnage

P. MOREAU, A. YARI, J-P. GHESTEM
Avril 2016

Programme scientifique et technique
Année 2015

Document final

En partenariat avec



Avec le soutien de



et de



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2015, Thème C. Il décrit les résultats obtenus lors d'essais de stabilité sur 46 pesticides dans des échantillons d'eau de surface et propose différentes approches statistiques pour l'évaluation de la performance analytique.

Auteur (s) :

Pauline MOREAU
BRGM
p.moreau@brgm.fr

Anice YARI
BRGM
a.yari@brgm.fr

Jean-Philippe GHESTEM
BRGM
jp.ghestem@brgm.fr

Vérification du document :

Laurence AMALRIC
BRGM
l.amalric@brgm.fr

Sophie LARDY-FONTAN
LNE
sophie.lardy-fontan@lne.fr

Bénédicte LEHOT
INERIS
benedicte.lehot@ineris.fr

Christelle MARGOUM
IRSTEA
christelle.margoum@irstea.fr

Les correspondants

Onema : Isabelle BARTHE-FRANQUIN, isabelle.barthe-franquin@onema.fr

Etablissement : Jean Philippe GHESTEM, Direction des Laboratoires, jp.ghestem@brgm.fr

Référence du document : MOREAU P., YARI A., GHESTEM J-P. - Etude de stabilité de 46 pesticides dans des échantillons d'eau de surface. Rapport AQUAREF 2015 - 102p.

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

SOMMAIRE

1	Introduction.....	7
2	Méthodologie	9
2.1	PROTOCOLE	9
2.2	CHOIX DES MOLECULES ET NIVEAU DE DOPAGE	10
2.2.1	Choix des molécules pour l'essai.....	10
2.2.2	Résultats de l'étude documentaire pour les substances étudiées	12
2.3	CONCEPTION DES MATERIAUX D'ETUDE	12
2.3.1	Echantillonnage	13
2.3.2	Mise en flacons des eaux	13
2.3.3	Analyses des eaux avant dopage	14
2.3.4	Protocoles de dopage, extraction et analyse	14
2.4	PRINCIPE POUR L'EXPLOITATION DES RESULTATS	15
2.4.1	Exploitation par « perte maximale acceptable »	15
2.4.2	Utilisation d'outils statistiques.....	16
3	Résultats et discussion	19
3.1	EXPLOITATION PAR « PERTE MAXIMALE ACCEPTABLE »	19
3.2	EXPLOITATION A L'AIDE D'OUTILS STATISTIQUES	23
3.2.1	Bilan des résultats obtenus par exploitation statistique.....	23
3.2.2	Commentaires sur les tests de normalité et d'homoscedasticité	31
3.2.3	Substances instables pour toutes les conditions.....	31
3.2.4	Substances stables pour toutes les conditions (températures et matrices)	31
3.2.5	Substances stables à une seule température	32
3.2.6	Autres cas de figure	32
3.3	BILAN, COMPARAISON DES APPROCHES.....	32
3.4	COMPARAISON DES RESULTATS AVEC LES CONCLUSIONS DE LA SYNTHESE DOCUMENTAIRE	38
4	Conclusion.....	39
5	Bibliographie.....	41

ETUDE DE STABILITE 46 PESTICIDES DANS DES ECHANTILLONS D'EAU DE SURFACE
P. MOREAU, A. YARI, J-P. GHESTEM

RESUME

Ce rapport a été rédigé par le BRGM dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2015 et dans le cadre de conventions de partenariat avec l'ONEMA.

La fiabilité des résultats d'analyse d'échantillons d'eau est fortement conditionnée par les conditions de transport et le délai entre le prélèvement et la mise en analyse. Pour cela, les exigences normatives, reprises dans les guides Aquaref et transcrites dans les appels d'offres sont fortes. Elles concernent à la fois le respect d'une température de $5^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ lors du transport des échantillons, mais également le respect du Délai de Mise en Analyse (DMA). Si ces contraintes sont relativement bien maîtrisées en France métropolitaine, le cas des échantillons prélevés dans les départements d'outre mer (DOM) est plus complexe. En effet, d'une part, les températures dans les DOM sont généralement plus élevées qu'en France métropolitaine (température du milieu et température ambiante). D'autre part, certains paramètres, en particulier des substances organiques, ne sont pas analysés par les laboratoires d'analyse locaux et ces échantillons doivent être envoyés en métropole pour y être analysés. En raison de l'éloignement de certains sites de prélèvement, les durées de transport sont plus importantes que pour les échantillons prélevés en métropole (entre 48 et 72h).

En 2014, une synthèse documentaire a été initiée par AQUAREF afin de préciser des consignes en matière de DMA et de stabilisation des échantillons d'eau, notamment dans le contexte des DOM. L'objectif était de fournir des premières recommandations opérationnelles relatives au conditionnement et au transport des échantillons d'eau sur la base d'informations pouvant être trouvées dans diverses sources bibliographiques : documents normatifs, rapports d'études AQUAREF, publications dans des journaux scientifiques à comité de lecture... Cependant, compte tenu du grand nombre de substances concernées (environ 450 substances) et du fait que les informations disponibles sont parfois insuffisantes ou contradictoires, il n'a pas été possible d'émettre une recommandation pour l'ensemble des substances. Des essais complémentaires apparaissent donc nécessaires afin d'apporter des informations complémentaires relatives à la stabilité de certains paramètres organiques en particulier.

Une étude de stabilité a donc été menée en 2015 au sein des laboratoires du BRGM. Cette étude a permis d'apporter des informations supplémentaires quant à la stabilité de 46 pesticides dans des échantillons d'eau, ainsi que sur l'influence de la température et, dans une moindre mesure, de la teneur en matières en suspension. En outre, ces essais ont été l'occasion de mettre en œuvre un protocole expérimental basé sur les recommandations du « Guide méthodologique pour la réalisation d'études de stabilité de paramètres chimiques et physico-chimiques au cours de la chaîne de mesure » [2] actuellement en préparation au sein d'AQUAREF (pilote LNE) et de mettre en application les outils statistiques proposés dans le guide.

Deux exploitations ont été réalisées afin de comparer ces différentes approches. Il s'agit d'une part, d'une exploitation par « perte maximale acceptable » de 20% après 3 jours (en cohérence avec la synthèse documentaire[1], car cette durée de 3 jours correspond à la durée maximale de transport pour les échantillons entre les DOM et la métropole). D'autre part, une exploitation statistique a été réalisée, mettant en œuvre les tests paramétrique suivants : « test de significativité de la pente » et l'ANOVA et un test non paramétrique lorsque nécessaire : le test de Kruskal Wallis.

Par l'approche de la « perte maximale acceptable », 8 molécules apparaissent non stables 3 jours pour les 2 températures, il s'agit de 4,4' dichlorobenzophénone, biphenyle, captan, chlorothalonil, dichlorvos, disulfoton, folpel et terbuphos. Deux molécules semblent stables 3 jours à $5 \pm 3^{\circ}\text{C}$ mais instables à 20°C . Il s'agit de cyperméthrine et deltaméthrine. Toutes les autres substances apparaissent stables 3 jours pour les 2 températures et les 2 matrices.

En ce qui concerne l'approche statistique, les résultats des tests ne sont pas systématiquement concordants, c'est le cas pour 38 des 96 conditions (paramètre/température) étudiées. Pour ces conditions, il n'est donc pas été possible de conclure sur la stabilité ou l'instabilité des substances par utilisation des outils statistiques.

Lorsque l'établissement d'une conclusion a été possible par l'approche statistique, les conclusions apportées par les deux approches se sont révélées cohérentes, sauf pour 2 molécules à 20°C (fenthion et malathion). Cela est dû aux différences entre les hypothèses faites pour l'approche par « perte maximale acceptable » et pour l'approche statistique.

Mots clés (thématique et géographique) : pesticides, stabilité, eau, qualité, statistiques

ABSTRACTS

This report was prepared by the BRGM according to the 2015 AQUAREF agenda and a partnership convention with the ONEMA.

The reliability of analysis results of water samples is strongly dependent on the conditions of transportation and the extension of time between sampling and analysis operations. Thus, there are strong requirements in both normative documents and tenders. This is related to both the achievement of the $5 \pm 3^{\circ}\text{C}$ requirement when conveying the samples and the compliance with the Reasonable Period Before Analysis (RPBA). While these requirements are generally fulfilled in France homeland analysis laboratories, the situation is more complex in overseas departments (DOM). Indeed, on the one hand the average temperatures are higher in DOM than in homeland territory, and on the other hand, given the high distances, the times of travel are higher.

In 2014, a documentary review was initiated by AQUAREF in order to give precise requirements for RPBA and stabilization of water samples, especially concerning the DOMs operations. The aim of this work is to provide preliminary operational guidance for conditioning and transporting water samples, based on information found in various bibliographical resources: normative documents, AQUAREF reports, papers from peer-review journals, etc. However, given the high number of substances (about 450), available data are sometimes inexistent or contradictory. Thus complementary studies are necessary in order to provide a more precise answer.

Therefore, a stability study was conducted in and by the BRGM laboratories. This study enabled AQUAREF to provide supplementary data related to the stability of 46 pesticides in water samples and the influence of temperature on substance stability ($5 \pm 3^{\circ}\text{C}$ and 20°C). This study was an opportunity to apply a laboratory protocol based on the indications of the "Methodology Guide for Performing Stability Studies of Chemical and Physical-Chemical Parameters during the Analytical Measurement Process" currently prepared by AQUAREF (LNE management) and thus to bring operational feedback, especially concerning the evaluation of analytical methods performance and the comparison of stability studies' results.

Two exploitations were made to interpret datas. Firstly, a "maximum acceptable loss" of 20% after 3 days was used. Indeed, in agreement with the documentary review, 3 days is the maximum duration between sampling in DOM territories and the beginning of analysis in homeland. Using this approach, 8 molecules appeared not to be stable 3 days for both temperatures (4,4' dichlorobenzophénone, biphényle, captan, chlorothalonil, dichlorvos, disulfoton, folpel et terbuphos) and 2 molecules were stables 3 days at $5 \pm 3^{\circ}\text{C}$ but not at 20°C (cypermethrin and deltamethrin). The second exploitation used statistical tools such as "significance of slope", ANOVA and Kruskal Wallis test when necessary. It was not always possible to conclude about the stability of the substance when using the statistical tools because for some conditions, the tests were discordant.

When comparison was possible, the "maximum acceptable loss" and the statistical approaches were concordant.

Key words (thematic and geographical area) : pesticides, stability, water, quality, statistics

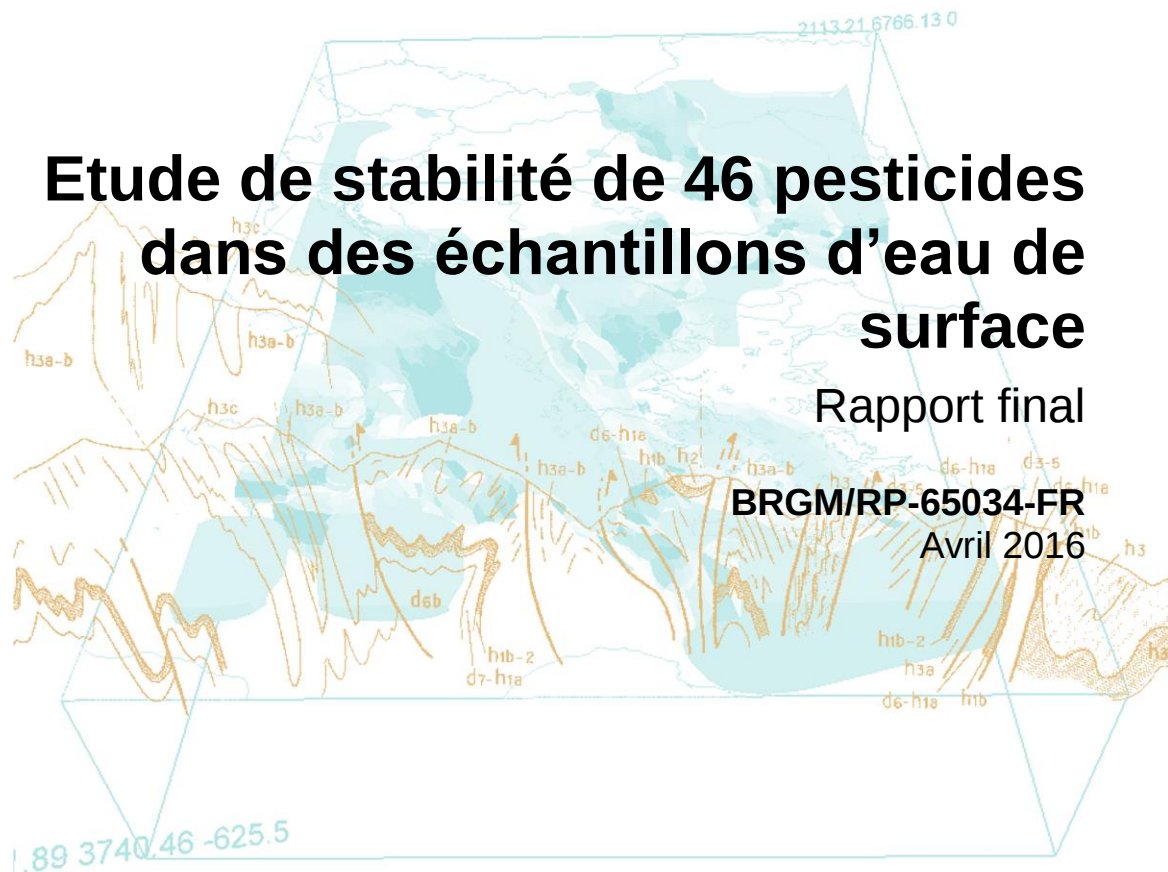


Etude de stabilité de 46 pesticides dans des échantillons d'eau de surface

Rapport final

BRGM/RP-65034-FR

Avril 2016



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Etude de stabilité de 46 pesticides dans des échantillons d'eau de surface

Rapport final

BRGM/RP-65034-FR

Avril 2016

Étude réalisée dans le cadre des opérations
de Service public du BRGM 2015

P. MOREAU, A. YARI, J-P. GHESTEM

Avec la collaboration de
S. LARDY-FONTAN

Vérificateur :

Nom : L. AMALRIC

Fonction : Responsable d'unité

Date : 20/04/2016

Signature :

Approbateur :

Nom H GABORIAU

Fonction : Directeur

Date : 20/04/2016

Signature :

Le système de management de la qualité et de l'environnement
est certifié par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Mots-clés : pesticides, stabilité, eau, qualité, statistiques

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

MOREAU P., YARI A., GHESTEM J-P. (2016) – Etude de stabilité de 46 pesticides dans des échantillons d'eau de surface. Rapport final. BRGM/RP-65034-FR, 93 p., 2 fig., 7 tabl., 1 ann.

Synthèse

Ce rapport a été rédigé par le BRGM dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2015 et dans le cadre de conventions de partenariat avec l'ONEMA.

La fiabilité des résultats d'analyse d'échantillons d'eau est fortement conditionnée par les conditions de transport et le délai entre le prélèvement et la mise en analyse. Pour cela, les exigences normatives, reprises dans les guides Aquaref et transcrites dans les appels d'offres sont fortes. Elles concernent à la fois le respect d'une température de $5 \pm 3^{\circ}\text{C}$ lors du transport des échantillons, mais également le respect du Délai de Mise en Analyse (DMA). Si ces contraintes sont relativement bien maîtrisées en France métropolitaine, le cas des échantillons prélevés dans les départements d'outre mer (DOM) est plus complexe. En effet, d'une part, les températures dans les DOM sont généralement plus élevées qu'en France métropolitaine (température du milieu et température ambiante). D'autre part, certains paramètres, en particulier des substances organiques, ne sont pas analysés par les laboratoires d'analyse locaux et ces échantillons doivent être envoyés en métropole pour y être analysés. En raison de l'éloignement de certains sites de prélèvement, les durées de transport sont plus importantes que pour les échantillons prélevés en métropole (entre 48 et 72h).

En 2014, une synthèse documentaire a été initiée par AQUAREF afin de préciser des consignes en matière de DMA et de stabilisation des échantillons d'eau, notamment dans le contexte des DOM. L'objectif était de fournir des premières recommandations opérationnelles relatives au conditionnement et au transport des échantillons d'eau sur la base d'informations pouvant être trouvées dans diverses sources bibliographiques : documents normatifs, rapports d'études AQUAREF, publications dans des journaux scientifiques à comité de lecture... Cependant, compte tenu du grand nombre de substances concernées (environ 450 substances) et du fait que les informations disponibles sont parfois insuffisantes ou contradictoires, il n'a pas été possible d'émettre une recommandation pour l'ensemble des substances. Des essais complémentaires apparaissent donc nécessaires afin d'apporter des informations complémentaires relatives à la stabilité de certains paramètres organiques en particulier.

Une étude de stabilité a donc été menée en 2015 au sein des laboratoires du BRGM. Cette étude a permis d'apporter des informations supplémentaires quant à la stabilité de 46 pesticides dans des échantillons d'eau, ainsi que sur l'influence de la température et, dans une moindre mesure, de la teneur en matières en suspension. En outre, ces essais ont été l'occasion de mettre en œuvre un protocole expérimental basé sur les recommandations du « Guide méthodologique pour la réalisation d'études de stabilité de paramètres chimiques et physico-chimiques au cours de la chaîne de mesure » ^[2] actuellement en préparation au sein d'AQUAREF (pilotage LNE) et de mettre en application les outils statistiques proposés dans le guide.

Deux exploitations ont été réalisées afin de comparer ces différentes approches. Il s'agit d'une part, d'une exploitation par « perte maximale acceptable » de 20% après 3 jours (en cohérence avec la synthèse documentaire^[1], car cette durée de 3 jours correspond à la durée maximale de transport pour les échantillons entre les DOM et la métropole). D'autre part, une exploitation statistique a été réalisée, mettant en œuvre les tests paramétrique suivants : « test de significativité de la pente » et l'ANOVA et un test non paramétrique lorsque nécessaire : le test de Kruskal Wallis.

Par l'approche de la « perte maximale acceptable », 8 molécules apparaissent non stables 3 jours pour les 2 températures, il s'agit de 4,4' dichlorobenzophénone, biphényle, captan, chlorothalonil, dichlorvos, disulfoton, folpel et terbuphos. Deux molécules semblent stables 3 jours à $5 \pm 3^\circ\text{C}$ mais instables à 20°C . Il s'agit de cyperméthrine et deltaméthrine. Toutes les autres substances apparaissent stables 3 jours pour les 2 températures et les 2 matrices.

En ce qui concerne l'approche statistique, les résultats des tests ne sont pas systématiquement concordants, c'est le cas pour 37 des 92 conditions (paramètre/température) étudiées. Pour ces conditions, il n'est donc pas été possible de conclure sur la stabilité ou l'instabilité des substances par utilisation des outils statistiques.

Lorsque l'établissement d'une conclusion a été possible par l'approche statistique, les conclusions apportées par les deux approches se sont révélées cohérentes, sauf pour 2 molécules à 20°C (fenthion et malathion). Cela est dû aux différences entre les hypothèses faites pour l'approche par « perte maximale acceptable » et pour l'approche statistique.

Sommaire

1	Introduction.....	7
2	Méthodologie	9
2.1	PROTOCOLE	9
2.2	CHOIX DES MOLECULES ET NIVEAU DE DOPAGE.....	10
2.2.1	Choix des molécules pour l'essai	10
2.2.2	Résultats de l'étude documentaire pour les substances étudiées	12
2.3	CONCEPTION DES MATERIAUX D'ETUDE.....	12
2.3.1	Echantillonnage	13
2.3.2	Mise en flacons des eaux.....	13
2.3.3	Analyses des eaux avant dopage	14
2.3.4	Protocoles de dopage, extraction et analyse.....	14
2.4	PRINCIPE POUR L'EXPLOITATION DES RESULTATS	15
2.4.1	Exploitation par « perte maximale acceptable »	15
2.4.2	Utilisation d'outils statistiques	16
3	Résultats et discussion.....	19
3.1	EXPLOITATION PAR « PERTE MAXIMALE ACCEPTABLE »	19
3.2	EXPLOITATION A L'AIDE D'OUTILS STATISTIQUES	23
3.2.1	Bilan des résultats obtenus par exploitation statistique	23
3.2.2	Commentaires sur les tests de normalité et d'homoscedasticité	31
3.2.3	Substances instables pour toutes les conditions	31
3.2.4	Substances stables pour toutes les conditions (températures et matrices).....	31
3.2.5	Substances stables à une seule température.....	32
3.2.6	Autres cas de figure	32
3.3	BILAN, COMPARAISON DES APPROCHES	32
3.4	COMPARAISON DES RESULTATS AVEC LES CONCLUSIONS DE LA SYNTHESE DOCUMENTAIRE ^[1]	38
4	Conclusion	39
5	Bibliographie.....	41

Liste des figures

Figure 1 : exemples d'exploitation par « perte maximale acceptable ». Subs1 (en haut) : stable 3 jours, subs2 (en bas) : non stable 3 jours	16
Figure 2 : logigramme suivi dans cette étude pour l'établissement des conclusions sur la stabilité pour chaque substance, pour une température donnée.....	24

Liste des tableaux

Tableau 1 - Liste complète des molécules analysées au cours de l'essai, code SANDRE, filière d'analyse, appartenance à une liste réglementaire (DCE : substance prioritaire de l'état chimique, PSEE : polluant spécifique de l'état écologique, SPAS ESO/ESU : substance pertinente pour eau souterraine / eau de surface), conclusion de l'étude documentaire ^[1] . Les substances surlignées en gris sont celles citées par les OE et DEAL. * : le code sandre [1464] regroupe les deux formes cis et trans du chlorfenvinphos. Il fait partie de la liste DCE et la synthèse documentaire et normative réalisée en 2015 ^[1] a conclu à la stabilité de cette substance.	11
Tableau 2 - Description des sites de prélèvement et analyses physico-chimiques des échantillons prélevés.....	13
Tableau 3 - Caractérisation physico-chimique des eaux A et B au début de l'étude de stabilité	14
Tableau 4 - Principales caractéristiques des tests statistiques employés	17
Tableau 5 : Stabilité des substances, selon les conditions de stockage, par exploitation par « perte maximale acceptable » de 20% après 3 jours	23
Tableau 6 - Bilan des résultats obtenus pour chaque substance, chaque matrice et chaque température de conservation par exploitation statistique (N/A = Test non applicable en raison d'une non-normalité des résultats et/ou d'une inhomogénéité des variances) dans s*, les cases en bleu indiquent, qu'en toute rigueur s* n'est pas calculable dans ce cas (voir 3.2).....	30
Tableau 7 : bilan des conclusions obtenues selon les différentes approches	37

Liste des annexes

Annexe 1 Représentation graphique des résultats	43
---	----

1 Introduction

Dans le cadre de la surveillance des milieux aquatiques, les contraintes particulièrement fortes qui existent pour les départements d'outre mer (DOM) en termes d'analyse d'échantillons d'eau amènent à s'interroger sur la possibilité d'envoyer ces échantillons en France métropolitaine. En effet, certains paramètres, en particulier des substances organiques, ne sont pas analysés par les laboratoires d'analyse locaux et de nombreux échantillons d'eau sont envoyés en métropole pour être analysés. L'éloignement géographique et les difficultés d'accès de certains sites dans ces départements induisent un délai de mise en analyse significativement plus important lorsque lesdites analyses doivent être effectuées en France métropolitaine. Il est à noter que la très grande majorité des échantillons prélevés dans les DOM peuvent être réceptionnés dans les 48h à 72h suivant le prélèvement. Par ailleurs, les températures souvent élevées de ces territoires et des milieux échantillonnés peuvent conduire à un dépassement des prescriptions normatives ou contractuelles de $5 \pm 3^{\circ}\text{C}$ pour la conservation des échantillons. Cela est susceptible d'affecter les substances les moins stables si les échantillons ne sont pas conservés de manière adéquate. Ces difficultés liées au respect des températures de stockage et au délai de mise en analyse peuvent également être rencontrés, dans une moindre mesure dans certains départements de France métropolitaine.

Depuis 2014 un travail est mené concernant les exigences en termes de délai de mise en analyse (DMA) pour les principales substances de la surveillance des masses d'eau. Cette action est notamment en lien avec la problématique DOM et fait suite aux missions de 2012 et 2013 d'AQUAREF. Le travail mené en 2014 et 2015^[1] consistait en l'établissement d'un état des lieux sur les données de stabilité et les DMA pour environ 450 substances, dont la plupart font partie des listes de surveillance actuelles. Il s'agissait d'un travail d'étude documentaire, réalisé par consultation de documents normatifs et de diverses sources bibliographiques. Ce travail, qui doit se poursuivre, a pour but d'établir des recommandations opérationnelles en matière de DMA, et des consignes concernant la stabilisation des échantillons d'eau. Il montre que, pour de nombreuses substances, des données manquent ou sont contradictoires, soulignant la nécessité de réaliser des études de stabilité.

Pour apporter des informations supplémentaires concernant les délais raisonnables de mise en analyse de certaines substances, il a été décidé de réaliser des essais en laboratoire afin d'évaluer la stabilité de composés organiques dans différentes conditions (effet de matrices, conditions de conservations multiples...).

Ce travail porte sur l'étude de la stabilité de 46 pesticides, dont certains font partie des listes de surveillance pour les eaux de surface et/ou les eaux souterraines.

L'intérêt de ces essais est multiple. Ils permettront non seulement d'apporter des informations concernant la stabilité de substances d'intérêt pour les DOM en complétant les informations bibliographiques recensées dans le document initié en 2014^[1]. En outre, cela permettra d'appliquer le protocole décrit dans le « Guide pour la réalisation d'études de stabilité », en cours de préparation au sein d'AQUAREF^[2] (pilotage LNE). La méthodologie retenue pour les essais suit les recommandations de ce guide. Enfin, ces essais permettront de comparer les résultats fournis par différentes approches d'interprétation des données.

2 Méthodologie

2.1 PROTOCOLE

Le protocole de réalisation des essais est basé sur le « Guide méthodologique pour la réalisation d'études de stabilité de paramètres chimiques et physico-chimiques au cours de la chaîne de mesure » en cours de préparation au sein d'AQUAREF^[2]. Pour ces essais, il a été choisi de réaliser un dopage par flacon.

Une approche isochrone de type 2 a été utilisée. Le détail des opérations est donné ci-dessous :

- Dopage dans un ordre aléatoire de tous les flacons le premier jour de l'essai
- Stockage des flacons dans les conditions de l'essai
- Extraction des flacons à chaque pas de temps
- Stockage des extraits au congélateur jusqu'au dernier pas de temps
- Analyse de tous les extraits le même jour dans un ordre aléatoire (Il est à noter que tous les extraits ont subi l'étape de congélation/décongélation.)

Cinq pas de temps ont été réalisés : le jour du dopage (référence, J_0) puis tous les jours pendant une semaine ouvrée (J_1 à J_4). Deux types d'échantillons issus d'eaux de surface ont été utilisés pour ces essais. Les caractéristiques et le choix des matrices pour les essais sont détaillés en 2.3.

Afin de tester l'influence de la température, et donc l'impact de dépassement des températures par rapport aux consignes normatives de $5\pm 3^\circ\text{C}$, deux températures ont été sélectionnées pour le stockage des échantillons : $5\pm 3^\circ\text{C}$ au réfrigérateur (température de référence associée à une conservation adéquate de l'échantillon) et $20\pm 3^\circ\text{C}$ dans une étuve (température associée à des conditions de stockage dégradées). Pour chaque couple {matrice ; température}, trois réplicats sont extraits à chaque pas de temps. Au total, 12 extractions sont ainsi réalisées à chaque pas de temps J_1 à J_4 .

Pour chaque eau, un échantillon non dopé est extrait à J_0 . De manière identique aux autres échantillons, chaque extraction est réalisée en triplicat, mais pour ce pas de temps, il n'y a pas d'influence de la température (soit 6 extractions au lieu de 12).

Pour cet essai, étant donné le nombre d'échantillons généré, le paramètre « concentration » a été jugé moins prioritaire par rapport aux paramètres « température » et « teneur en MES », et il a été décidé de travailler avec une seule concentration de dopage, contrairement à ce qui est préconisé dans le « Guide pour la réalisation d'études de stabilité », en cours de préparation au sein d'AQUAREF^[2], où il est conseillé de travailler avec 2 niveaux de dopage. En 2015, ce choix a été justifié par :

- la difficulté de réaliser 24 extractions (au lieu de 12) en une seule journée,
- le grand nombre d'essais qui aurait été requis pour chaque substance si une concentration supplémentaire avait été retenue (108 essais par substance au lieu de 54 dans cette étude),

Ces choix pourront être reconsidérés dans de prochaines études, en particulier l'influence de la concentration de dopage.

2.2 CHOIX DES MOLECULES ET NIVEAU DE DOPAGE

2.2.1 Choix des molécules pour l'essai

L'objectif de cette étude est d'acquérir des données expérimentales de stabilité pour compléter la synthèse documentaire initiée en 2014^[1], mais également d'apporter des réponses à des questions que se posent les acteurs de la surveillance concernant la stabilité de certaines substances.

Ainsi, les Offices de l'Eau et DEAL ont été sollicités en début d'année 2015 afin de recueillir leurs besoins. Il leur a été demandé de fournir une liste de substances ou de familles de substances à enjeu local pour lesquelles des questions quant à la qualité des données se posent, en lien avec des difficultés particulières d'un point de vue de l'échantillonnage et/ou de l'analyse et/ou des doutes quant à la stabilité. Dans les réponses reçues, environ 80 substances ont été citées. Pour chacune de ces substances, les conclusions bibliographiques du rapport AQUAREF^[1] ont été prises en compte afin de déterminer si des données portant sur la stabilité étaient disponibles et le cas échéant si elles étaient robustes et ainsi déterminer les substances d'intérêt pour cette étude de stabilité.

Afin d'apporter le plus de réponses possibles aux Offices de l'Eau et DEAL, et en particulier concernant des molécules pour lesquelles peu d'informations sur la stabilité sont disponibles à ce jour, tout en réalisant un nombre raisonnable d'analyses, il n'était pas possible de travailler sur l'ensemble des 80 substances qu'ils ont citées. Etant donné les capacités d'analyses au laboratoire, et dans le but d'obtenir des données de stabilité couvrant un panel de molécules aussi large que possible, d'autres molécules analysables avec le même protocole ont été analysées, bien que n'ayant pas été citées dans les réponses des Offices de l'Eau et DEAL. L'ensemble des 46 molécules analysées au cours de cet essai, ainsi que leur code sandre, et les listes réglementaires auxquelles elles appartiennent sont données dans le Tableau 1. Dans ce tableau, les molécules explicitement citées par les Offices de l'Eau et DEAL sont celles surlignées en gris. Il est à noter que le code sandre [1464] regroupe les deux formes cis et trans du chlorfenvinphos. Ce code fait partie de la liste des substances prioritaires, sans différenciation de la forme cis ou trans. La synthèse documentaire et normative réalisée en 2015^[1] a conclu à la stabilité de cette substance.

Substance	code SANDRE	appartenance à une liste	Conclusion étude documentaire ^[1]
4,4'-dichlorobenzophénone	3165	non	N'a pas fait l'objet de recherche
Aclonifen	1688	DCE + SPAS ESO	Confirmation nécessaire
Alphaméthrine	1812	non	N'a pas fait l'objet de recherche
Anthraquinone	2013	SPAS ESO	Confirmation nécessaire
Bifenox	1119	DCE	Confirmation nécessaire
Bifenthrine	1120	non	N'a pas fait l'objet de recherche
Biphényle	1584	PSEE	Pas de données
Bromopropylate	1685	non	N'a pas fait l'objet de recherche
Cadusafos	1863	non	N'a pas fait l'objet de recherche
Captan	1128	non	Instable
Carbophenothion	1131	non	N'a pas fait l'objet de recherche
Chlorfenvinphos <i>cis</i> *			
Chlorfenvinphos <i>trans</i> *			
Chlorothalonil	1473	non	N'a pas fait l'objet de recherche
Chlorpyrifos éthyl	1083	DCE	Confirmation nécessaire
Chlorpyrifos méthyl	1540	SPAS ESO	Confirmation nécessaire
Clomazone	2017	SPAS ESO	Confirmation nécessaire
Cyperméthrine	1140	DCE	Confirmation nécessaire
Deltaméthrine	1149	SPAS ESU	Confirmation nécessaire
Diazinon	1157	SPAS ESO	Confirmation nécessaire
Dichlorvos	1170	DCE + SPAS ESO	Confirmation nécessaire
Diflufenicanil	1814	SPAS ESO + PSEE	Confirmation nécessaire
Dimétachlore	2546	SPAS ESO	Confirmation nécessaire
Disulfoton	1492	non	N'a pas fait l'objet de recherche
Ethion	1183	non	N'a pas fait l'objet de recherche
Ethofumésate	1184	SPAS ESO	Confirmation nécessaire
Ethoprophos	1495	non	Confirmation nécessaire
Ethyl Parathion	1232	non	N'a pas fait l'objet de recherche
Fenitrothion	1187	non	Confirmation nécessaire
Fenthion	1190	non	N'a pas fait l'objet de recherche
Fipronil	2009	SPAS ESO	Pas de données
Fluorchloridone	1675	SPAS ESU	Confirmation nécessaire
Folpel	1192	non	Instable
Lambda Cyhalothrine	1094	non	Confirmation nécessaire
Malathion	1210	SPAS ESO + SPAS ESU	Confirmation nécessaire
Mefenacet	1968	non	N'a pas fait l'objet de recherche
Méthyl Parathion	1233	non	N'a pas fait l'objet de recherche
Oxadiazon	1667	PSEE	Confirmation nécessaire
Pendiméthaline	1234	PSEE	stable
Phosalone	1237	non	N'a pas fait l'objet de recherche
Piperonyl Butoxide	1709	SPAS ESO + SPAS ESU	Confirmation nécessaire
Propoxur	1535	non	N'a pas fait l'objet de recherche
Pyrimethanil	1432	SPAS ESO	Confirmation nécessaire
Tau Fluvalinate	1193	non	N'a pas fait l'objet de recherche
Terbuphos	1267	non	N'a pas fait l'objet de recherche
Trifluraline	1289	DCE	Stable

Tableau 1 - Liste complète des molécules analysées au cours de l'essai, code SANDRE, filière d'analyse, appartenance à une liste réglementaire (DCE : substance prioritaire de l'état chimique, PSEE : polluant spécifique de l'état écologique, SPAS ESO/ESU : substance pertinente pour eau souterraine / eau de surface), conclusion de l'étude documentaire^[1]. Les substances surlignées en gris sont celles citées par les OE et DEAL. * : le code sandre [1464] regroupe les deux formes *cis* et *trans* du chlorfenvinphos. Il fait partie de la liste DCE et la synthèse documentaire et normative réalisée en 2015^[1] a conclu à la stabilité de cette substance.

2.2.2 Résultats de l'étude documentaire pour les substances étudiées

Parmi les 46 paramètres étudiés et listés dans le Tableau 1 :

- 28 substances font partie de l'étude documentaire^[1] :
 - o La trifluraline, la pendiméthaline et le chlorfenvinphos (*cis* + *trans*) apparaissent comme « stables » (c'est-à-dire pouvant supporter un délai de 3 jours entre le prélèvement et l'analyse), ces substances ont été incluses dans l'essai pour confirmer le protocole et servir de références
 - o Le captan et le folpel sont classées « instables »
 - o Le biphenyle et le fipronil font état d'un manque de données,
 - o pour les 21 autres substances, l'étude documentaire a mis en évidence des données partielles et/ou contradictoires.
- 18 substances n'ont pas fait l'objet de recherche au cours de l'étude documentaire ^[1].

2.3 CONCEPTION DES MATERIAUX D'ETUDE

Plusieurs options sont possibles pour le choix des matrices d'étude.

Il est d'abord possible d'utiliser une eau naturelle. Ceci présente l'avantage d'une matrice représentative. L'équilibre biologique naturel de l'eau est maintenu, ainsi que les teneurs en matières en suspension et en carbone organique par exemple. Cette matrice présente l'inconvénient d'être spécifique d'un site : elle n'est donc pas « universelle » et ses caractéristiques peuvent évoluer selon la saisonnalité. En fonction des paramètres physico-chimiques d'intérêt pour l'étude, il peut être difficile de trouver un site répondant aux critères fixés.

Une autre solution consiste à « créer » une eau « représentative », tel que cela est détaillé dans la norme FDT 90-230^[3]. Cela permet de créer une matrice ayant des propriétés physico-chimiques pré-déterminées et maîtrisées. Des études de stabilité réalisées par différents laboratoires qui utiliseraient cette matrice seraient plus facilement comparables. En revanche, il serait difficile de recréer des populations bactériennes et de micro-organismes tels qu'on peut en trouver dans la nature. Egalement, la maîtrise de la teneur en matières en suspension est délicate. Elles ont en effet tendance à sédimenter beaucoup plus rapidement que des matières en suspension naturelles.

Pour cet essai, la première solution a été retenue. Il a été choisi de travailler avec deux eaux de surface naturelles. Outre la température, il a été supposé que la teneur en matières en suspension (MES) et la teneur en carbone organique total (COT) pouvaient impacter la stabilité des substances. Il a donc été décidé de rechercher une eau présentant des valeurs élevées en MES et en COT (eau dite « chargée », scénario du pire cas) et une eau présentant des valeurs faibles pour ces deux paramètres (eau dite « peu chargée »). Il est également fréquent de trouver dans les DOM des eaux dont la conductivité est faible. Des stations présentant des caractéristiques proches de celles des DOM ont donc été recherchées en métropole et à proximité du laboratoire en fonction des critères suivants :

- Teneur élevée en MES
- Teneur élevée en COT
- Conductivité faible

Cette recherche s'est faite via le site de l'agence de l'eau Loire-Bretagne. Deux stations répondant à ces critères ont été identifiées dans le Loiret. Les deux points ont été échantillonnés le même jour

2.3.1 Echantillonnage

Les échantillonnages des deux stations ont eu lieu le mardi 30/06/2015. Pour chaque point, 40L d'eau ont été prélevés dans des jerricans neufs en PE. Avant remplissage, ces jerricans ont été rincés 3 fois avec l'eau du site prélevé. Après le prélèvement et avant la mise en flacon, ces jerricans ont été stockés à $5\pm 3^{\circ}\text{C}$, à l'abri de la lumière. Les deux échantillons ont été analysés immédiatement après le prélèvement afin de déterminer quel échantillon était le plus chargé.

Les descriptions des lieux de prélèvement ainsi que les paramètres physico-chimiques des échantillons d'eau au moment du prélèvement sont donnés dans le Tableau 2.

Echantillonnage	Numéro station	4052705	4052725
	Ville	La-Ferté-Saint-Aubin	
	Cours d'eau	Le Cosson	La Canne
	Localisation	Moulin de Chartraine	Pont des Gascons (D922)
	Date échantillonnage	30/06/2015	
	Date analyse	01/07/2015	
Caractérisation physico-chimique	pH	7,31	7,09
	Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	222	133
	MES (mg/L)	13	18
	COT (mg/L)	6,8	6,2
Nom de l'eau dans la suite de l'étude		Eau A	Eau B

Tableau 2 - Description des sites de prélèvement et analyses physico-chimiques des échantillons prélevés

Les taux de MES des eaux prélevées sont proches. Néanmoins la teneur en MES dans l'eau prélevée sur le Cosson est légèrement plus faible que celle prélevée sur la Canne et les deux eaux présentent des valeurs de COT très proches. L'eau prélevée sur le Cosson a été décantée afin d'abaisser encore le taux de MES : cette eau dite « peu chargée » sera notée A dans la suite de l'étude. L'eau prélevée sur la Canne, qui n'a pas subi de modifications pour l'étude de stabilité, sera qualifiée de « chargée » car sa teneur en MES est plus importante que celle du Cosson, et sera notée B dans la suite du rapport. La teneur en MES de l'eau B, bien qu'assez faible, est plus importante que la médiane obtenue pour ce paramètre pour les cours d'eau^[3].

2.3.2 Mise en flacons des eaux

La mise en flacon a été réalisée le 06/07/2015 pour l'eau chargée et le 07/07/2015 pour l'eau peu chargée. Les flacons utilisés pour l'étude sont des flacons en verre ambré d'un litre. Après remplissage et avant dopage, ils ont été stockés à $5\pm 3^{\circ}\text{C}$, à l'abri de la lumière.

Afin d'assurer l'homogénéité des flacons pour l'eau chargée, une agitation avec hélice a été utilisée, dans un bidon de 50L. Les flacons ont été remplis après 30 minutes d'agitation à l'aide d'une pompe péristaltique.

Dans le cas de l'eau peu chargée, les flacons ont été remplis par soutirage de l'eau directement dans les jerricans laissés au repos. Les jerricans n'ont fait l'objet d'aucune agitation pendant toute la manipulation. L'eau a été laissée à décanter avant d'effectuer les prélèvements afin de garantir un taux de MES suffisamment bas.

Dans les deux cas, les flacons ont été pesés pour ajuster le volume d'eau contenu dans chaque flacon. Des flacons de « réserve » ont été préparés afin de réaliser les mêmes analyses physico-chimiques au moment du lancement de l'étude de stabilité.

2.3.3 Analyses des eaux avant dopage

Des analyses physico-chimiques des eaux A et B ont été réalisées le jour du dopage des flacons pour l'étude de stabilité, c'est-à-dire le 20/07/2015. Les résultats complets sont consignés dans le Tableau 3.

Eau	Eau A	Eau B
pH	7,5	7,3
Conductivité (µS/cm)	217	132
MES (mg/L)	3	17
COT (mg/L)	6,4	5,8

Tableau 3 - Caractérisation physico-chimique des eaux A et B au début de l'étude de stabilité

Il est à noter que la teneur en COT dans l'eau B est légèrement plus faible que celle dans l'eau A, tandis que l'eau B contient plus de MES que l'eau A. Le qualificatif de « chargée » ou « peu chargée » concerne donc uniquement la teneur en MES. Les paramètres mesurés au moment de la réalisation de l'étude sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus immédiatement après le prélèvement, excepté pour les MES de l'eau A, cette dernière ayant été mise à décanter avant le remplissage des flacons

2.3.4 Protocoles de dopage, extraction et analyse

Le dopage a été réalisé flacon par flacon le 20/07/2015 par ajout de 200µL d'une solution à 0.5mg/L dans chaque flacon contenant un litre d'eau, afin d'obtenir une teneur de 100ng/L pour chaque molécule de l'étude.

Cette concentration se situe au milieu du domaine d'étalonnage de la méthode et correspond à la norme de qualité environnementale (NQE) pour les pesticides. Les niveaux de concentrations de 50ng/L (LQ) et 100ng/L (NQE) sont suivis en routine par carte de contrôle au laboratoire ; les CV sont, dans la plupart des cas, inférieurs à 20% et inférieurs à 30% pour l'ensemble des substances.

Parmi les flacons dopés, pour chaque matrice, 3 sont pris au hasard et analysés immédiatement (obtention des données pour J0). Les flacons restants sont pris aléatoirement dans le stock pour être stockés à 5±3°C ou à 20±3°C.

Les molécules sont extraites par extraction liquide/liquides puis analysées en GC-MS.

Au cours de ces essais, l'ensemble des contrôles effectués au laboratoire étaient tous conformes aux règles qualité du laboratoire, validant ainsi l'intégralité des données acquises.

2.4 PRINCIPE POUR L'EXPLOITATION DES RESULTATS

Les exploitations et interprétations réalisées s'appuient notamment sur les premières propositions du « Guide pour la réalisation d'études de stabilité »^[2]. Des hypothèses et traitements complémentaires ont été réalisés dans le cadre de ce travail. Ils ne constituent pas à ce stade des recommandations d'AQUAREF pour un protocole d'étude de stabilité. Il s'agit uniquement de propositions effectuées à partir des exemples concrets de données et de réflexions menées dans le cadre de ce rapport. Deux approches, décrites dans les paragraphes 2.4.1 et 2.4.2 (approche par « perte maximale acceptable » et approche statistique respectivement) sont comparées, mais il est important de noter que les hypothèses de travail pour ces deux exploitations ne sont pas tout à fait les mêmes. L'ensemble des résultats obtenus sont synthétisés dans le Tableau 7, permettant de mettre en regard les conclusions obtenues par les différentes approches.

2.4.1 Exploitation par « perte maximale acceptable »

Dans un premier temps, une représentation graphique des données est réalisée. Pour cela, pour chaque résultat obtenu, la grandeur suivante est représentée :

$$X_i' = \frac{X_i}{\bar{X}_0} - 1$$

Où X_i est le résultat obtenu pour chaque flacon, et $\bar{X}_0$ est la moyenne des 3 résultats obtenus à J_0 , jour de la préparation des flacons. Les moyennes pour chaque jour ainsi que la droite de régression linéaire sont également représentées. Pour ce travail, la droite de régression prend en compte tous les points et il a été décidé de « forcer » cette droite à passer par le point (0 ; 0). Attention, il est important de noter qu'en procédant de la sorte, un poids important est donné aux résultats obtenus à J_0 lors de l'interprétation dans ce travail.

Une « perte maximale acceptable » de 20% est utilisée dans ce travail pour statuer sur la stabilité de la substance. La valeur de 20% a été choisie en cohérence avec les valeurs typiques d'incertitude de mesure pour ce type de substances (20% étant en général une valeur inférieure aux valeurs d'incertitude élargie pour ce type de substances). Cela signifie que l'intersection entre la droite de régression linéaire (prenant toutes les données) et la droite $y = -0.2$ donne la durée maximale de stockage en considérant une perte maximale acceptable de 20%.

Deux exemples sont donnés sur Figure 1. La substance « Subs1 » est déclarée stable 3 jours : l'intersection entre la droite de régression et $y = -0.2$ n'est pas visible sur le graphique. En revanche la substance « subs2 » n'est pas stable 3 jours car l'intersection entre la droite de régression et $t = -0.2$ a lieu entre les jours 1 et 2.

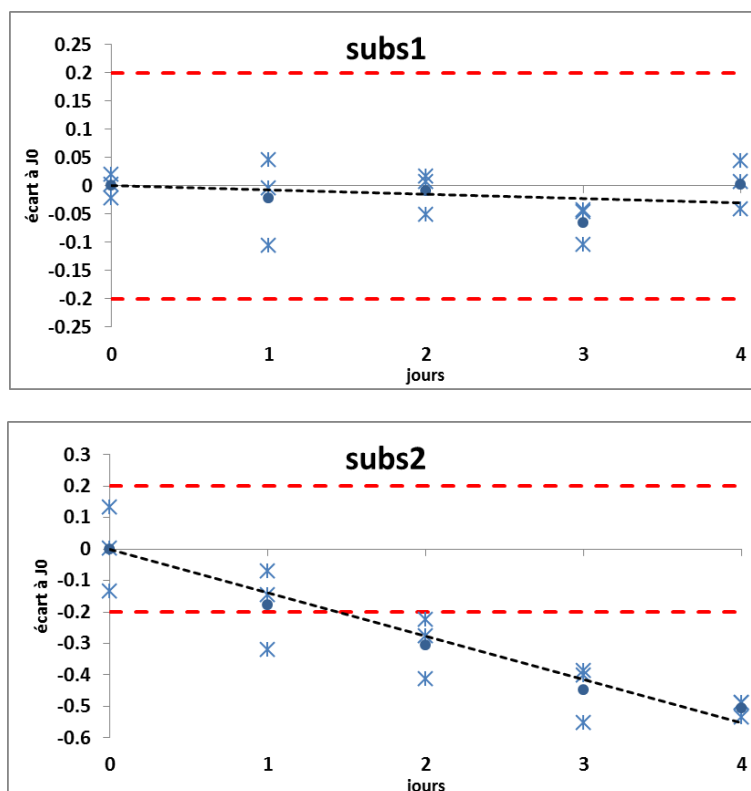


Figure 1 : exemples d'exploitation par « perte maximale acceptable ». Subs1 (en haut) : stable 3 jours, subs2 (en bas) : non stable 3 jours

Pour ce travail, et en cohérence avec ce qui est fait dans la synthèse documentaire^[1], la stabilité est évaluée sur 3 jours. En effet, cette durée de 3 jours correspond au délai maximal d'acheminement des échantillons depuis les DOM vers la métropole lorsque l'analyse ne peut pas être réalisée sur place. L'exploitation générale des résultats avec cette approche est détaillée en 3.1 et les représentations graphiques sont intégralement données en annexe 1.

2.4.2 Utilisation d'outils statistiques

Deux tests basés sur des approches différentes ont été utilisés. Il s'agit des tests de « significativité de la pente de tendance » et une analyse de la variance à simple entrée (ANOVA). Toutes les données acquises au cours des essais ont été utilisées.

Deux tests préliminaires (de normalité et d'homogénéité, voir ci-dessous) ont d'abord été menés, et déterminent la possibilité d'appliquer les tests de « significativité de la pente de tendance » et l'ANOVA.

Par le test de normalité, il s'agit de vérifier si la distribution des résultats suit une loi normale. Dans le cadre de cette étude, le test mené est un test de Shapiro-Wilk. Dans ce test, les résultats obtenus sont classés par ordre croissant. On calcule ensuite la différence entre la dernière et la première valeur, entre l'avant-dernière et la deuxième valeur, etc. A chacune de ces différences est associé un coefficient permettant le calcul d'un paramètre W qui est comparé à une valeur de référence W_{lim} . Si $W > W_{lim}$, alors la normalité de la population de résultats est vérifiée.

Si le test de normalité est satisfaisant, l'homogénéité des variances est ensuite testée via un test de Hartley (second test préliminaire). Les variances sont calculées pour chacun des

échantillons, ce qui permet ensuite de calculer le rapport F défini comme le rapport entre la plus grande et la plus petite variance. Ce rapport F est ensuite comparé à une valeur de référence F_{max} : si $F < F_{max}$, alors l'homogénéité des variances est considéré comme acquise au seuil de risque choisi.

Les deux tests « significativité de la pente de tendance » et ANOVA requièrent que les tests de normalité et d'homogénéité des variances aient tous deux fourni des résultats positifs. Ils permettent, via deux approches différentes, d'établir la stabilité des substances étudiées :

La première méthode d'évaluation de la stabilité est un test de « significativité de la pente de tendance », qui permet d'évaluer l'impact de la variable temps dans des conditions spécifiées de l'étude de stabilité. En calculant une grandeur t à partir notamment d'une estimation de la pente de la droite de régression et de la variance résiduelle et en comparant cette grandeur t à une valeur de référence contenue dans une table de Student, on choisit de rejeter ou non l'hypothèse selon laquelle la pente de la régression n'est pas significative. Si la pente est jugée significative, on considère que la substance n'est pas stable dans les conditions et l'intervalle de temps considérés.

La deuxième méthode est une analyse de la variance à simple entrée (ANOVA). Elle permet de comparer les moyennes des résultats obtenus pour chaque échantillon et d'identifier la présence de différences significatives entre ces moyennes. Si les moyennes observées sont significativement différentes, alors on en conclut que la stabilité de la substance considérée n'est pas vérifiée tout au long de l'intervalle de temps retenu. Afin de compléter les informations fournies par cette méthode, l'écart type fusionné (s^*) des données est également indiqué. Il permet d'apprécier la dispersion des résultats. En toute rigueur, il ne peut être calculé que lorsque les données suivent une loi normale et que les variances sont homogènes. Il a néanmoins été calculé, à titre informatif pour tous les cas, avec une alerte en cas de non applicabilité stricte.

On rappelle cependant que ces tests requièrent qu'aient été remplies deux conditions : la normalité de la population des résultats et l'homogénéité des variances. Si au moins l'une de ces deux conditions n'est pas réunie, l'application du test de significativité de la pente de tendance et de l'ANOVA n'est pas possible. Il est alors nécessaire d'utiliser des statistiques non-paramétriques pour évaluer la stabilité des substances considérées. Lorsque le cas s'est présenté, dans cette étude, le test de Kruskal-Wallis a été appliqué. Ce test se base sur la comparaison des médianes des échantillons obtenus (et non pas sur les moyennes comme le fait l'ANOVA).

Le Tableau 4 redonne les principales caractéristiques des approches statistiques choisies.

	Approche 1	Approche 2	Approche 3
Normalité	Requise	Requise	Non requise
Homoscédasticité	Requise	Requise	Non requise
Test principal	Test de significativité de la pente de tendance	ANOVA	Test de Kruskal-Wallis
Principe	Test de Student basé sur la pente de la droite de régression	Comparaison des moyennes	Comparaison des médianes

Tableau 4 - Principales caractéristiques des tests statistiques employés

3 Résultats et discussion

Il est à noter qu'aucune substance ciblée dans cette étude n'a été quantifiée dans les échantillons non dopés, dont l'extraction a eu lieu à J0.

3.1 EXPLOITATION PAR « PERTE MAXIMALE ACCEPTABLE »

L'intégralité des résultats est présentée sous forme de graphiques en annexe. Avec une PMA à 20% pour l'ensemble des substances, le Tableau 5 récapitule les conclusions quant à la stabilité des substances dans les conditions de l'étude, pour chaque condition, mais également par température. En cohérence avec ce qui a été fait dans la synthèse documentaire^[1] c'est la stabilité à 3 jours qui a été évaluée (perte maximale acceptable de 20% après 3 jours, qui correspond à la durée maximale de transport des échantillons entre les DOM et la métropole lorsque l'analyse n'est pas réalisable sur place).

Dans ce travail, pour valider la stabilité à une température donnée, la stabilité sur les 2 matrices doit être vérifiée. Ainsi, par exemple, dans le cas du disulfoton à 4°C : il est stable 3 jours dans l'eau A (perte de moins de 20% après 3 jours), mais non stable 3 jours dans l'eau B. Aussi, finalement, il est déclaré « non stable 3 jours à 4°C ».

			perte maximale acceptable	
Substance	Matrice	Température	stabilité à 3 jours ?	
4,4' dichlorobenzophénone	A	5 °C	non	non
4,4' dichlorobenzophénone	B	5 °C	non	
4,4' dichlorobenzophénone	A	20°C	oui	non
4,4' dichlorobenzophénone	B	20°C	non	
Aclonifen	A	5 °C	oui	oui
Aclonifen	B	5 °C	oui	
Aclonifen	A	20°C	oui	oui
Aclonifen	B	20°C	oui	
Alphaméthrine	A	5 °C	oui	oui
Alphaméthrine	B	5 °C	oui	
Alphaméthrine	A	20°C	oui	oui
Alphaméthrine	B	20°C	oui	
Anthraquinone	A	5 °C	oui	oui
Anthraquinone	B	5 °C	oui	
Anthraquinone	A	20°C	oui	oui
Anthraquinone	B	20°C	oui	
Bifénox	A	5 °C	oui	oui
Bifénox	B	5 °C	oui	
Bifénox	A	20°C	oui	oui
Bifénox	B	20°C	oui	
Bifenthrine	A	5 °C	oui	oui
Bifenthrine	B	5 °C	oui	
Bifenthrine	A	20°C	oui	oui
Bifenthrine	B	20°C	oui	
Biphényle	A	5 °C	oui	non
Biphényle	B	5 °C	non	
Biphényle	A	20°C	non	non
Biphényle	B	20°C	non	
Bromopropylate	A	5 °C	oui	oui
Bromopropylate	B	5 °C	oui	
Bromopropylate	A	20°C	oui	oui
Bromopropylate	B	20°C	oui	
Cadusafos	A	5 °C	oui	oui
Cadusafos	B	5 °C	oui	
Cadusafos	A	20°C	oui	oui
Cadusafos	B	20°C	oui	
Captan	A	5 °C	non	non
Captan	B	5 °C	non	
Captan	A	20°C	non	non
Captan	B	20°C	non	
Carbophenothion	A	5 °C	oui	oui
Carbophenothion	B	5 °C	oui	
Carbophenothion	A	20°C	oui	oui
Carbophenothion	B	20°C	oui	
Chlorfenvinphos <i>cis</i>	A	5 °C	oui	oui
Chlorfenvinphos <i>cis</i>	B	5 °C	oui	
Chlorfenvinphos <i>cis</i>	A	20°C	oui	oui
Chlorfenvinphos <i>cis</i>	B	20°C	oui	
Chlorfenvinphos <i>trans</i>	A	5 °C	oui	oui
Chlorfenvinphos <i>trans</i>	B	5 °C	oui	
Chlorfenvinphos <i>trans</i>	A	20°C	oui	oui
Chlorfenvinphos <i>trans</i>	B	20°C	oui	

			perte maximale acceptable	
Substance	Matrice	Température	stabilité à 3 jours ?	
Chlorothalonil	A	5 °C	non	non
Chlorothalonil	B	5 °C	non	
Chlorothalonil	A	20°C	non	non
Chlorothalonil	B	20°C	non	
Chlorpyrifos	A	5 °C	oui	oui
Chlorpyrifos	B	5 °C	oui	
Chlorpyrifos	A	20°C	oui	oui
Chlorpyrifos	B	20°C	oui	
Chlorpyrifos méthyl	A	5 °C	oui	oui
Chlorpyrifos méthyl	B	5 °C	oui	
Chlorpyrifos méthyl	A	20°C	oui	oui
Chlorpyrifos méthyl	B	20°C	oui	
Clomazone	A	5 °C	oui	oui
Clomazone	B	5 °C	oui	
Clomazone	A	20°C	oui	oui
Clomazone	B	20°C	oui	
Cyperméthrine	A	5 °C	oui	oui
Cyperméthrine	B	5 °C	oui	
Cyperméthrine	A	20°C	non	non
Cyperméthrine	B	20°C	oui	
Deltaméthrine	A	5 °C	oui	oui
Deltaméthrine	B	5 °C	oui	
Deltaméthrine	A	20°C	non	non
Deltaméthrine	B	20°C	non	
Diazinon	A	5 °C	oui	oui
Diazinon	B	5 °C	oui	
Diazinon	A	20°C	oui	oui
Diazinon	B	20°C	oui	
Dichlorvos	A	5 °C	oui	non
Dichlorvos	B	5 °C	non	
Dichlorvos	A	20°C	non	non
Dichlorvos	B	20°C	non	
Diiflufenicanil	A	5 °C	oui	oui
Diiflufenicanil	B	5 °C	oui	
Diiflufenicanil	A	20°C	oui	oui
Diiflufenicanil	B	20°C	oui	
Dimétachlore	A	5 °C	oui	oui
Dimétachlore	B	5 °C	oui	
Dimétachlore	A	20°C	oui	oui
Dimétachlore	B	20°C	oui	
Disulfoton	A	5 °C	oui	non
Disulfoton	B	5 °C	non	
Disulfoton	A	20°C	non	non
Disulfoton	B	20°C	non	
Ethion	A	5 °C	oui	oui
Ethion	B	5 °C	oui	
Ethion	A	20°C	oui	oui
Ethion	B	20°C	oui	
Ethofumesate	A	5 °C	oui	oui
Ethofumesate	B	5 °C	oui	
Ethofumesate	A	20°C	oui	oui
Ethofumesate	B	20°C	oui	

			perte maximale acceptable	
Substance	Matrice	Température	stabilité à 3 jours ?	
Ethoprophos	A	5 °C	oui	oui
Ethoprophos	B	5 °C	oui	
Ethoprophos	A	20°C	oui	oui
Ethoprophos	B	20°C	oui	
Fenitrothion	A	5 °C	oui	oui
Fenitrothion	B	5 °C	oui	
Fenitrothion	A	20°C	oui	oui
Fenitrothion	B	20°C	oui	
Fenthion	A	5 °C	oui	oui
Fenthion	B	5 °C	oui	
Fenthion	A	20°C	oui	oui
Fenthion	B	20°C	oui	
Fipronil	A	5 °C	oui	oui
Fipronil	B	5 °C	oui	
Fipronil	A	20°C	oui	oui
Fipronil	B	20°C	oui	
Fluorchloridone	A	5 °C	oui	oui
Fluorchloridone	B	5 °C	oui	
Fluorchloridone	A	20°C	oui	oui
Fluorchloridone	B	20°C	oui	
Folpel	A	5 °C	non	non
Folpel	B	5 °C	non	
Folpel	A	20°C	non	non
Folpel	B	20°C	non	
Lambda cyhalothrine	A	5 °C	oui	oui
Lambda cyhalothrine	B	5 °C	oui	
Lambda cyhalothrine	A	20°C	oui	oui
Lambda cyhalothrine	B	20°C	oui	
Malathion	A	5 °C	oui	oui
Malathion	B	5 °C	oui	
Malathion	A	20°C	oui	non
Malathion	B	20°C	non	
Mefenacet	A	5 °C	oui	oui
Mefenacet	B	5 °C	oui	
Mefenacet	A	20°C	oui	oui
Mefenacet	B	20°C	oui	
Oxadiazon	A	5 °C	oui	oui
Oxadiazon	B	5 °C	oui	
Oxadiazon	A	20°C	oui	oui
Oxadiazon	B	20°C	oui	
Parathion éthyl	A	5 °C	oui	oui
Parathion éthyl	B	5 °C	oui	
Parathion éthyl	A	20°C	oui	oui
Parathion éthyl	B	20°C	oui	
Parathion méthyl	A	5 °C	oui	oui
Parathion méthyl	B	5 °C	oui	
Parathion méthyl	A	20°C	oui	oui
Parathion méthyl	B	20°C	oui	
Pendiméthaline	A	5 °C	oui	oui
Pendiméthaline	B	5 °C	oui	
Pendiméthaline	A	20°C	oui	oui
Pendiméthaline	B	20°C	oui	

Substance	Matrice	Température	PMA	
			stabilité à 3 jours ?	
Phosalone	A	5 °C	oui	oui
Phosalone	B	5 °C	oui	
Phosalone	A	20°C	oui	oui
Phosalone	B	20°C	oui	
Piperonyl butoxide	A	5 °C	oui	oui
Piperonyl butoxide	B	5 °C	oui	
Piperonyl butoxide	A	20°C	oui	oui
Piperonyl butoxide	B	20°C	oui	
Propoxur	A	5 °C	oui	oui
Propoxur	B	5 °C	oui	
Propoxur	A	20°C	oui	oui
Propoxur	B	20°C	oui	
Pyriméthanil	A	5 °C	oui	oui
Pyriméthanil	B	5 °C	oui	
Pyriméthanil	A	20°C	oui	oui
Pyriméthanil	B	20°C	oui	
Tau fluvalinate	A	5 °C	oui	oui
Tau fluvalinate	B	5 °C	oui	
Tau fluvalinate	A	20°C	oui	oui
Tau fluvalinate	B	20°C	oui	
Terbuphos	A	5 °C	oui	non
Terbuphos	B	5 °C	non	
Terbuphos	A	20°C	non	non
Terbuphos	B	20°C	non	
Trifluraline	A	5 °C	oui	oui
Trifluraline	B	5 °C	oui	
Trifluraline	A	20°C	oui	oui
Trifluraline	B	20°C	oui	

Tableau 5 : Stabilité des substances, selon les conditions de stockage, par exploitation par « perte maximale acceptable » de 20% après 3 jours

Par cette approche, 8 molécules apparaissent non stables 3 jours pour les 2 températures, il s'agit de la 4,4' dichlorobenzophénone, du biphenyle, du captan, du chlorothalonil, du dichlorvos, du disulfoton, du folpel et du terbuphos. Deux molécules semblent stables 3 jours à $5 \pm 3^\circ\text{C}$ mais instables à 20°C . Il s'agit de la cyperméthrine et de la deltaméthrine. Toutes les autres substances apparaissent stables 3 jours pour les 2 températures et les 2 matrices.

3.2 EXPLOITATION A L'AIDE D'OUTILS STATISTIQUES

3.2.1 Bilan des résultats obtenus par exploitation statistique

Dans ce travail, il a été décidé de prendre en compte la cohérence des différents tests statistiques pour statuer sur la stabilité ou l'instabilité d'une substance. Pour cela, le logigramme présenté sur la Figure 2 a été suivi.

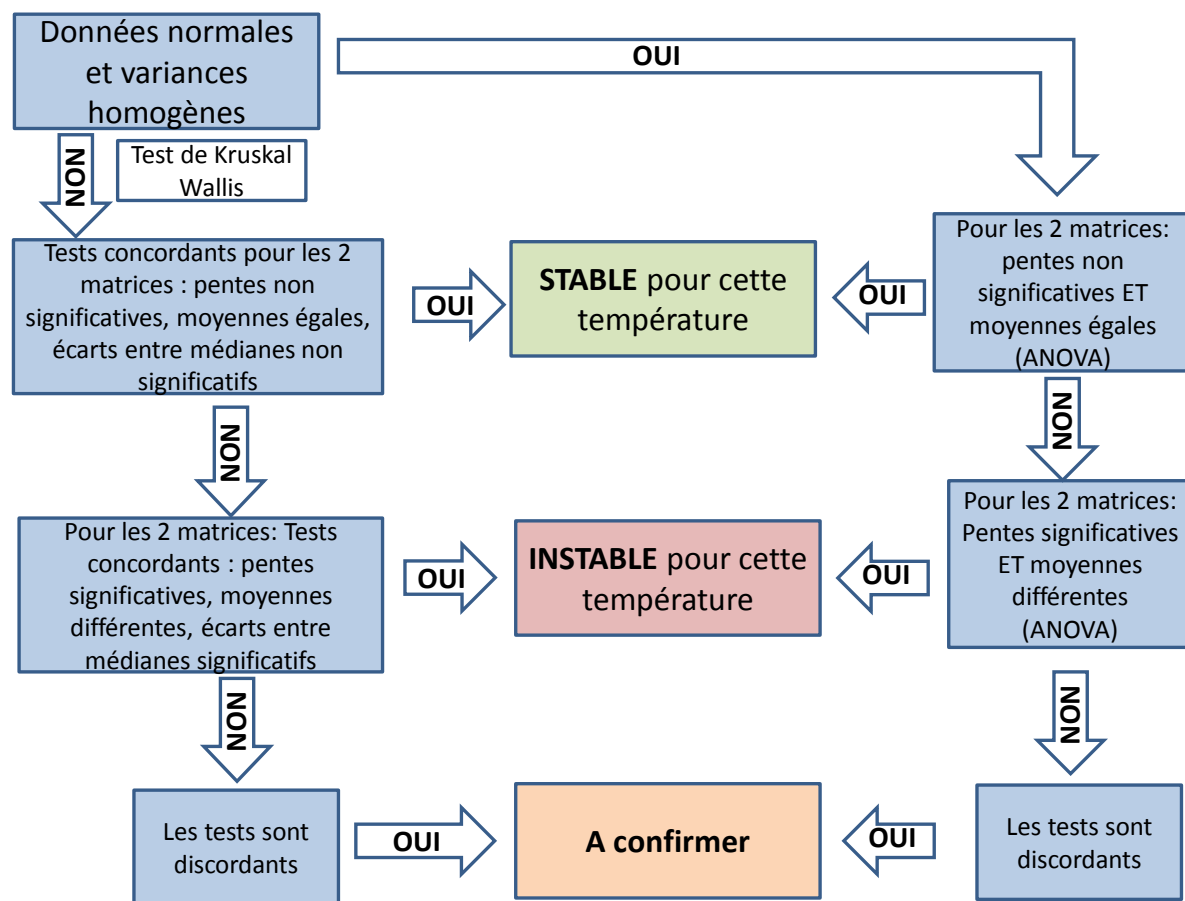


Figure 2 : logigramme suivi dans cette étude pour l'établissement des conclusions sur la stabilité pour chaque substance, pour une température donnée.

Le Tableau 6 résume les résultats obtenus pour chaque substance analysée dans chacune des deux matrices conservées à deux températures différentes. Il comprend :

- Le résultat du test de normalité de la population de résultats. Les cellules en jaune signalent un résultat négatif au test de normalité.
- Le résultat du test d'homoscédasticité. Les cellules en jaune signalent un résultat négatif au test d'homoscédasticité.
- Le caractère significatif ou non-significatif de la pente de la régression linéaire lorsque ce test a pu être mené. Les cellules en rouge indiquent une pente significative.
- La conclusion de l'ANOVA lorsque celle-ci a pu être menée. Les cellules en rouge indiquent que l'ANOVA conclut à des différences significatives entre les moyennes.
- L'écart type fusionné (s^*). Les cellules en bleu indiquent, qu'en toute rigueur le calcul de s^* dans ce cas n'est pas applicable car au moins une des conditions de normalité ou d'homoscédasticité n'est pas vérifiée.
- Le résultat du test de Kruskal Wallis lorsque celui-ci a été appliqué. Les cellules en rouge indiquent un écart significatif entre les médianes
- La conclusion sur la stabilité obtenue en suivant le logigramme présenté sur la Figure 2.

Substance	Matrice	Température	tests paramétriques				s* (%)	Kruskal - Wallis	conclusion (pente, ANOVA, kruskal Wallis)
			Normalité	Homoscédasticité	Pente significative ?	ANOVA			
4,4' dichlorobenzophénone	A	5 °C	Oui	Oui	Oui	Moyennes différentes	5		à confirmer
4,4' dichlorobenzophénone	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	4		
4,4' dichlorobenzophénone	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	11		à confirmer
4,4' dichlorobenzophénone	B	20°C	Oui	Oui	Oui	Moyennes différentes	8		
Aclonifen	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	6		à confirmer
Aclonifen	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	5		
Aclonifen	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	10		à confirmer
Aclonifen	B	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	7		
Alphaméthrine	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	11		stable
Alphaméthrine	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	11		
Alphaméthrine	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	17		à confirmer
Alphaméthrine	B	20°C	Oui	Oui	Oui	Moyennes différentes	10		
Anthraquinone	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	6		stable
Anthraquinone	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	5		
Anthraquinone	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	11		stable
Anthraquinone	B	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	7		
Bifénox	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	10		stable
Bifénox	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	16		
Bifénox	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	11		stable
Bifénox	B	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	9		
Bifenthrine	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	5		stable
Bifenthrine	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	3		
Bifenthrine	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	11		à confirmer
Bifenthrine	B	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	9		
Biphényle	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	6		à confirmer
Biphényle	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	28		
Biphényle	A	20°C	Non	Non	N/A	N/A	11	écart significatif	non stable
Biphényle	B	20°C	Oui	Non	N/A	N/A	8	écart significatif	
Bromopropylate	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	6		à confirmer
Bromopropylate	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	5		
Bromopropylate	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	11		stable
Bromopropylate	B	20°C	Oui	Non	N/A	N/A	8	écart non significatif	
Cadusafos	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	10		stable
Cadusafos	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	13		
Cadusafos	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	11		stable
Cadusafos	B	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	12		

Etude de stabilité de 46 pesticides dans des échantillons d'eau de surface

Substance	Matrice	Température	tests paramétriques				s* (%)	test non paramétrique	approche statistique
			Normalité	Homoscédasticité	Pente significative ?	ANOVA			
Captan	A	5 °C	Non	Non	N/A	N/A	47		non stable
Captan	B	5 °C	Non	Non	N/A	N/A	54		
Captan	A	20°C	Non	Oui	N/A	N/A	47		non stable
Captan	B	20°C	Non	Oui	N/A	N/A	54		
Carbophenothion	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	3		à confirmer
Carbophenothion	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	4		
Carbophenothion	A	20°C	Oui	Oui	Oui	Moyennes différentes	11		à confirmer
Carbophenothion	B	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	10		
Chlorfenvinphos <i>cis</i>	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	5		stable
Chlorfenvinphos <i>cis</i>	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	5		
Chlorfenvinphos <i>cis</i>	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	12		à confirmer
Chlorfenvinphos <i>cis</i>	B	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	9		
Chlorfenvinphos <i>trans</i>	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	6		à confirmer
Chlorfenvinphos <i>trans</i>	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	7		
Chlorfenvinphos <i>trans</i>	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	12		à confirmer
Chlorfenvinphos <i>trans</i>	B	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	14		
Chlorothalonil	A	5 °C	Non	Oui	N/A	N/A	5		non stable
Chlorothalonil	B	5 °C	Non	Oui	N/A	N/A	38		
Chlorothalonil	A	20°C	Non	Non	N/A	N/A	10		non stable
Chlorothalonil	B	20°C	Non	Non	N/A	N/A	39		
Chlorpyriphos	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	5		à confirmer
Chlorpyriphos	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	7		
Chlorpyriphos	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	10		stable
Chlorpyriphos	B	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	10		
Chlorpyriphos méthyl	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	5		stable
Chlorpyriphos méthyl	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	5		
Chlorpyriphos méthyl	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	9		stable
Chlorpyriphos méthyl	B	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	10		
Clomazone	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	3		à confirmer
Clomazone	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	4		
Clomazone	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	9		stable
Clomazone	B	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	7		
Cyperméthrine	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	10		stable
Cyperméthrine	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	11		
Cyperméthrine	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	18		à confirmer
Cyperméthrine	B	20°C	Oui	Oui	Oui	Moyennes égales	10		

Substance	Matrice	Température	tests paramétriques				s* (%)	test non paramétrique	approche statistique
			Normalité	Homoscédasticité	Pente significative ?	ANOVA			
Deltaméthrine	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	7		stable
Deltaméthrine	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	7		
Deltaméthrine	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	12		à confirmer
Deltaméthrine	B	20°C	Oui	Oui	Oui	Moyennes différentes	12		
Diazinon	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	8		stable
Diazinon	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	8		
Diazinon	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	13		stable
Diazinon	B	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	12		
Dichlorvos	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	7		à confirmer
Dichlorvos	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	7		
Dichlorvos	A	20°C	Oui	Oui	Oui	Moyennes différentes	6		non stable
Dichlorvos	B	20°C	Oui	Oui	Oui	Moyennes différentes	5		
Diflufenicanil	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	5		à confirmer
Diflufenicanil	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	6		
Diflufenicanil	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	9		stable
Diflufenicanil	B	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	8		
Dimétachlore	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	5		stable
Dimétachlore	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	5		
Dimétachlore	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	11		stable
Dimétachlore	B	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	7		
Disulfoton	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	10		à confirmer
Disulfoton	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	11		
Disulfoton	A	20°C	Oui	Oui	Oui	Moyennes différentes	15		non stable
Disulfoton	B	20°C	Oui	Non	N/A	N/A	15	écart significatif	
Ethion	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	8		stable
Ethion	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	8		
Ethion	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	12		stable
Ethion	B	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	12		
Ethofumesate	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	4		à confirmer
Ethofumesate	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	5		
Ethofumesate	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	13		stable
Ethofumesate	B	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	9		
Ethoprophos	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	9		à confirmer
Ethoprophos	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	7		
Ethoprophos	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	7		stable
Ethoprophos	B	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	11		

Etude de stabilité de 46 pesticides dans des échantillons d'eau de surface

Substance	Matrice	Température	tests paramétriques				s* (%)	test non paramétrique	approche statistique
			Normalité	Homoscédasticité	Pente significative ?	ANOVA			
Fenitrothion	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	6		stable
Fenitrothion	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	6		
Fenitrothion	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	11		stable
Fenitrothion	B	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	9		
Fenthion	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	4		à confirmer
Fenthion	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	4		
Fenthion	A	20°C	Oui	Oui	Oui	Moyennes différentes	9		non stable
Fenthion	B	20°C	Oui	Oui	Oui	Moyennes différentes	7		
Fipronil	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	8		stable
Fipronil	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	10		
Fipronil	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	11		stable
Fipronil	B	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	10		
Fluorchloridone	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	3		à confirmer
Fluorchloridone	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	3		
Fluorchloridone	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	9		à confirmer
Fluorchloridone	B	20°C	Oui	Non	N/A	N/A	7	écart non significatif	
Folpel	A	5 °C	Non	Oui	N/A	N/A	48		non stable
Folpel	B	5 °C	Non	Non	N/A	N/A	55		
Folpel	A	20°C	Non	Oui	N/A	N/A	48		non stable
Folpel	B	20°C	Non	Oui	N/A	N/A	55		
Lambda cyhalothrine	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	4		à confirmer
Lambda cyhalothrine	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	4		
Lambda cyhalothrine	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	13		à confirmer
Lambda cyhalothrine	B	20°C	Oui	Oui	Oui	Moyennes égales	10		
Malathion	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	7		stable
Malathion	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	10		
Malathion	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	11		stable
Malathion	B	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	11		
Mefenacet	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	8		stable
Mefenacet	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	4		
Mefenacet	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	11		à confirmer
Mefenacet	B	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	9		
Oxadiazon	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	2		à confirmer
Oxadiazon	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	3		
Oxadiazon	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	9		à confirmer
Oxadiazon	B	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	7		

			tests paramétriques					test non paramétrique	approche statistique
Substance	Matrice	Température	Normalité	Homoscédasticité	Pente significative ?	ANOVA	s* (%)	Kruskal - Wallis	conclusion (pente, ANOVA, kruskal Wallis)
Parathion éthyl	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	7		stable
Parathion éthyl	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	9		
Parathion éthyl	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	14		stable
Parathion éthyl	B	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	12		
Parathion méthyl	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	4		à confirmer
Parathion méthyl	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	5		
Parathion méthyl	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	9		stable
Parathion méthyl	B	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	10		
Pendiméthaline	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	5		à confirmer
Pendiméthaline	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	6		
Pendiméthaline	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	11		stable
Pendiméthaline	B	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	10		
Phosalone	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	9		stable
Phosalone	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	6		
Phosalone	A	20°C	Oui	Oui	Oui	Moyennes égales	14		à confirmer
Phosalone	B	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	11		
Piperonyl butoxide	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	8		stable
Piperonyl butoxide	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	7		
Piperonyl butoxide	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	12		stable
Piperonyl butoxide	B	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	11		
Propoxur	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	14		à confirmer
Propoxur	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	6		
Propoxur	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	7		stable
Propoxur	B	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	9		
Pyriméthanil	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	6		stable
Pyriméthanil	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	5		
Pyriméthanil	A	20°C	Oui	Non	N/A	N/A	13	écart non significatif	stable
Pyriméthanil	B	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	9		
Tau fluvalinate	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	10		stable
Tau fluvalinate	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	8		
Tau fluvalinate	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	15		à confirmer
Tau fluvalinate	B	20°C	Oui	Oui	Oui	Moyennes égales	12		
Terbuphos	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	10		à confirmer
Terbuphos	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes différentes	10		
Terbuphos	A	20°C	Oui	Oui	Oui	Moyennes différentes	12		à confirmer
Terbuphos	B	20°C	Oui	Non	N/A	N/A	11	écart significatif	
Trifluraline	A	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	5		stable
Trifluraline	B	5 °C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	5		
Trifluraline	A	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	8		stable
Trifluraline	B	20°C	Oui	Oui	Non	Moyennes égales	9		

Tableau 6 - Bilan des résultats obtenus pour chaque substance, chaque matrice et chaque température de conservatio par exploitation statistiquen (N/A = Test non applicable en raison d'une non-normalité des résultats et/ou d'une inhomogénéité des variances) dans s^ , les cases en bleu indiquent, qu'en toute rigueur s^* n'est pas calculable dans ce cas (voir 3.2)*

Il est à noter que les valeurs obtenues pour l'écart type fusionné s^* sont faibles. En effet, à quelques exceptions près (captan, folpel, chlorthalonil et biphényle dans certaines conditions), s^* est dans tous les cas, inférieur à 20%. Il est même inférieur ou égal à 15% pour 84% des conditions étudiées et inférieur ou égal à 10% dans 67% des conditions étudiées. Ces faibles valeurs pour s^* mettent en évidence la bonne maîtrise de la méthode analytique et la faible dispersion des résultats pour une condition donnée (substance, température, matrice).

3.2.2 Commentaires sur les tests de normalité et d'homoscédasticité

Comme évoqué précédemment, les tests de normalité et d'homoscédasticité sont des prérequis indispensables à l'application du test de significativité de la pente de tendance, de l'ANOVA et du calcul du délai critique d'analyse.

Quatre substances ont fourni des résultats conduisant à une non-normalité des résultats : il s'agit du biphényle (eau A conservée à 20°C), du captan, du chlorothalonil et du folpel (toutes conditions). Cela est dû à l'obtention, pour ces substances, de résultats non quantifiables, tant les pertes étaient importantes.

Par ailleurs, pour neuf substances se sont présentés un ou plusieurs cas où l'homogénéité des variances n'était pas assurée : disulfoton, terbuphos, biphényle, bromopropylate, captan, chlorothalonil, fluorchloridone, folpel et pyriméthanil. Pour six autres substances, en revanche, cette inhomogénéité des variances (associée à un cas de non-normalité pour le biphényle) proscrit l'application des tests statistiques envisagés et requiert l'application de statistiques non-paramétriques.

3.2.3 Substances instables pour toutes les conditions

Trois substances en particulier présentent des résultats remarquables en termes d'instabilité : il s'agit du captan, du chlorothalonil et du folpel. Pour ces trois substances, un simple examen visuel permet d'observer la diminution rapide de la concentration au cours du temps, toutes conditions confondues. L'exploitation statistique sur ces substances n'a pas été approfondie pour ces substances en raison de leur instabilité évidente.

Il est à noter que l'instabilité de ces trois substances est d'ores et déjà documentée par d'autres études (notamment lors des essais de stabilité réalisés préalablement à la campagne exceptionnelle de 2012, menés par le BRGM pour le folpel et le captan) ou indiquée par des bases de données (AGRITOX, base de données de l'ANSES^[4], pour le folpel et le chlorothalonil ; SIRIS^[5], « portail substances chimiques » de l'INERIS, pour le captan et le chlorothalonil). Par ailleurs, l'EFSA a déjà identifié plusieurs métabolites pour ces trois substances, notamment :

- Tétrahydrophtalimide (THPI) et acide tétrahydrophtalimique (THPAM) pour le captan^[6],
- 2,5,6-trichloro-4-hydroxyphtalonitrile (SDS-3701) et 3-carboxy-2,5,6-trichlorobenzamide (SDS-46851) pour le chlorothalonil^[7],
- Phtalimide et acide phtalique pour le folpel^[8].

Pour surveiller ces molécules, il faudrait soit trouver une stabilisation qui permette de suivre la molécule ciblée (certaines de ces substances semblant plus stables en milieu acide), soit envisager la surveillance de ces métabolites en remplacement de la molécule mère.

3.2.4 Substances stables pour toutes les conditions (températures et matrices)

Il s'agit des substances pour lesquelles, pour les 2 températures et les 2 matrices, le test de significativité de la pente de tendance et l'ANOVA renvoient des conclusions cohérentes une pente non significative et des moyennes non significativement différentes.

Cela permet d'établir une première liste de substances (14 substances) qui sont stables tout au long de la période considérée, indépendamment de la matrice et de la température de conservation : il s'agit de toutes les substances pour lesquelles, dans les quatre configurations

{matrice ; température} considérées, la pente n'est pas significative et l'ANOVA considère les moyennes égales, c'est-à-dire anthraquinone, bifénox, cadusafos, chlorpyriphos méthyl, diazinon, dimétachlore, éthion, fenithrothion, fipronil, malathion, parathion éthyl, piperonyl butoxide, pyriméthanil, trifluraline.

3.2.5 Substances stables à une seule température

Pour certaines substances la pente de la courbe de tendance n'est pas significative et l'ANOVA considère les moyennes égales, uniquement pour la basse température ($5\pm 3^{\circ}\text{C}$). C'est le cas de 8 substances : alphaséthane, bifenthrine, chlorfenvinphos cis, cyperméthrine, deltaméthrine, mefenacet, phosalone, tau fluvalinate. Pour ces substances, lorsque la température de 20°C est considérée, au moins une des conditions conclut à une instabilité (pente significative ou moyenne différentes), il n'est donc pas possible de conclure et la mention « à confirmer » est notée dans le Tableau 6 pour la température de 20°C .

En revanche, il y a également le cas de figure où la conclusion de l'exploitation statistique est « stable » à 20°C , mais « à confirmer » à 5°C . Les 9 substances concernées par ce cas de figure sont bromopropylate, chlorpyriphos, clomazone, diflufenicanil, ethofumésate, ethoprophos, parathion méthyl, pendiméthaline, propoxur. Cette conclusion n'est pas évidente et il serait nécessaire d'approfondir l'origine de ce constat. En effet, de façon intuitive, en prenant en compte que l'activité biologique est réduite à basse température, on considère que les substances organiques sont plus stables à basse température qu'à température élevée. Ainsi, dans ce travail, ces substances sont déclarées « stables à 5°C » par extension de la conclusion à 20°C (scénario du pire cas pour la stabilité).

Enfin, il y a également 4 substances qui sont clairement instables à 20°C et pour lesquelles des doutes persistent quant à leur stabilité à 5°C . C'est le cas du biphenyle, dichlorvos, disulfoton, et fenthion. Aucune hypothèse supplémentaire n'est faite pour ces substances à 5°C .

3.2.6 Autres cas de figure

Pour les 8 autres substances : 4,4' dichlorobenzophénone, acronifène, carbophenothion, chlorfenvinphos trans, fluorchloridone, lambda cyhalothrine, oxadiazon, et terbuthylphos, l'exploitation seule par des outils statistiques ne permet pas d'aller plus loin dans les interprétations.

3.3 BILAN, COMPARAISON DES APPROCHES

Le Tableau 7 regroupe les conclusions établies avec les différentes approches :

- La conclusion sur la stabilité de chaque substance, par température, par l'approche par « perte maximale acceptable »
- L'écart type fusionné s^*
- La conclusion sur la stabilité de chaque substance, par température par l'approche statistique
- La comparaison des conclusions obtenues par les approches « perte maximale acceptable » et statistique.

Dans ce travail, une comparaison des deux approches a été réalisée. Elle est synthétisée dans le Tableau 7. Pour cela, il a été considéré que les substances (bromopropylate, chlorpyriphos, clomazone, diflufenicanil, ethofumésate, ethoprophos, parathion méthyl, pendiméthaline, propoxur) citées en 3.2.5 sont stables pour les 2 températures. Cela est indiqué par * dans le

tableau. Dans ce travail, lorsque la conclusion de l'approche statistique est « à confirmer », la comparaison des approches reste « à confirmer ». Il n'est en effet pas possible de comparer d'avantage ces deux approches puisque qu'il s'agit de cas pour lesquels les tests statistiques ne sont pas concordant.

Substance	Matrice	Température	PMA	s* (%)	approche statistique	cohérence entre les exploitations "perte maximale acceptable" et statistique
			stabilité à 3 jours ?		conclusion (pente, ANOVA, kruskal Wallis)	
4,4' dichlorobenzophénone	A	5 °C	non	5	à confirmer	à confirmer
4,4' dichlorobenzophénone	B	5 °C		4		
4,4' dichlorobenzophénone	A	20°C	non	11	à confirmer	à confirmer
4,4' dichlorobenzophénone	B	20°C		8		
Aclonifen	A	5 °C	oui	6	à confirmer	à confirmer
Aclonifen	B	5 °C		5		
Aclonifen	A	20°C	oui	10	à confirmer	à confirmer
Aclonifen	B	20°C		7		
Alphaméthrine	A	5 °C	oui	11	stable	oui
Alphaméthrine	B	5 °C		11		
Alphaméthrine	A	20°C	oui	17	à confirmer	à confirmer
Alphaméthrine	B	20°C		10		
Antraquinone	A	5 °C	oui	6	stable	oui
Antraquinone	B	5 °C		5		
Antraquinone	A	20°C	oui	11	stable	oui
Antraquinone	B	20°C		7		
Bifénox	A	5 °C	oui	10	stable	oui
Bifénox	B	5 °C		16		
Bifénox	A	20°C	oui	11	stable	oui
Bifénox	B	20°C		9		
Bifenthrine	A	5 °C	oui	5	stable	oui
Bifenthrine	B	5 °C		3		
Bifenthrine	A	20°C	oui	11	à confirmer	à confirmer
Bifenthrine	B	20°C		9		
Biphényle	A	5 °C	non	6	à confirmer	à confirmer
Biphényle	B	5 °C		28		
Biphényle	A	20°C	non	11	non stable	oui
Biphényle	B	20°C		8		
Bromopropylate	A	5 °C	oui	6	à confirmer	à confirmer
Bromopropylate	B	5 °C		5		
Bromopropylate	A	20°C	oui	11	stable	oui
Bromopropylate	B	20°C		8		
Cadusafos	A	5 °C	oui	10	stable	oui
Cadusafos	B	5 °C		13		
Cadusafos	A	20°C	oui	11	stable	oui
Cadusafos	B	20°C		12		
Captan	A	5 °C	non	47	non stable	oui
Captan	B	5 °C		54		
Captan	A	20°C	non	47	non stable	oui
Captan	B	20°C		54		
Carbophenothion	A	5 °C	oui	3	à confirmer	à confirmer
Carbophenothion	B	5 °C		4		
Carbophenothion	A	20°C	oui	11	à confirmer	à confirmer
Carbophenothion	B	20°C		10		
Chlorfenvinphos <i>cis</i>	A	5 °C	oui	5	stable	oui
Chlorfenvinphos <i>cis</i>	B	5 °C		5		
Chlorfenvinphos <i>cis</i>	A	20°C	oui	12	à confirmer	à confirmer
Chlorfenvinphos <i>cis</i>	B	20°C		9		
Chlorfenvinphos <i>trans</i>	A	5 °C	oui	6	à confirmer	à confirmer
Chlorfenvinphos <i>trans</i>	B	5 °C		7		
Chlorfenvinphos <i>trans</i>	A	20°C	oui	12	à confirmer	à confirmer
Chlorfenvinphos <i>trans</i>	B	20°C		14		

Substance	Matrice	Température	PMA stabilité à 3 jours ?	s* (%)	approche statistique conclusion (pente, ANOVA, kruskal Wallis)	cohérence entre les exploitations "perte maximale acceptable" et statistique
Chlorothalonil	A	5 °C	non	5	non stable	oui
Chlorothalonil	B	5 °C		38		
Chlorothalonil	A	20°C	non	10	non stable	oui
Chlorothalonil	B	20°C		39		
Chlorpyriphos	A	5 °C	oui	5	à confirmer	oui *
Chlorpyriphos	B	5 °C		7		
Chlorpyriphos	A	20°C	oui	10	stable	oui
Chlorpyriphos	B	20°C		10		
Chlorpyriphos méthyl	A	5 °C	oui	5	stable	oui
Chlorpyriphos méthyl	B	5 °C		5		
Chlorpyriphos méthyl	A	20°C	oui	9	stable	oui
Chlorpyriphos méthyl	B	20°C		10		
Clomazone	A	5 °C	oui	3	à confirmer	oui *
Clomazone	B	5 °C		4		
Clomazone	A	20°C	oui	9	stable	oui
Clomazone	B	20°C		7		
Cyperméthrine	A	5 °C	oui	10	stable	oui
Cyperméthrine	B	5 °C		11		
Cyperméthrine	A	20°C	non	18	à confirmer	à confirmer
Cyperméthrine	B	20°C		10		
Deltaméthrine	A	5 °C	oui	7	stable	oui
Deltaméthrine	B	5 °C		7		
Deltaméthrine	A	20°C	non	12	à confirmer	à confirmer
Deltaméthrine	B	20°C		12		
Diazinon	A	5 °C	oui	8	stable	oui
Diazinon	B	5 °C		8		
Diazinon	A	20°C	oui	13	stable	oui
Diazinon	B	20°C		12		
Dichlorvos	A	5 °C	non	7	à confirmer	à confirmer
Dichlorvos	B	5 °C		7		
Dichlorvos	A	20°C	non	6	non stable	oui
Dichlorvos	B	20°C		5		
Diflufenicanil	A	5 °C	oui	5	à confirmer	à confirmer
Diflufenicanil	B	5 °C		6		
Diflufenicanil	A	20°C	oui	9	stable	oui
Diflufenicanil	B	20°C		8		
Dimétachlore	A	5 °C	oui	5	stable	oui
Dimétachlore	B	5 °C		5		
Dimétachlore	A	20°C	oui	11	stable	oui
Dimétachlore	B	20°C		7		
Disulfoton	A	5 °C	non	10	à confirmer	à confirmer
Disulfoton	B	5 °C		11		
Disulfoton	A	20°C	non	15	non stable	oui
Disulfoton	B	20°C		15		
Ethion	A	5 °C	oui	8	stable	oui
Ethion	B	5 °C		8		
Ethion	A	20°C	oui	12	stable	oui
Ethion	B	20°C		12		
Ethofumesate	A	5 °C	oui	4	à confirmer	oui *
Ethofumesate	B	5 °C		5		
Ethofumesate	A	20°C	oui	13	stable	oui
Ethofumesate	B	20°C		9		

Substance	Matrice	Température	PMA	s* (%)	approche statistique	cohérence entre les exploitations "perte maximale acceptable" et statistique
			stabilité à 3 jours ?		conclusion (pente, ANOVA, kruskal Wallis)	
Ethoprophos	A	5 °C	oui	9	à confirmer	oui *
Ethoprophos	B	5 °C		7		
Ethoprophos	A	20°C	oui	7	stable	oui
Ethoprophos	B	20°C		11		
Fenitrothion	A	5 °C	oui	6	stable	oui
Fenitrothion	B	5 °C		6		
Fenitrothion	A	20°C	oui	11	stable	oui
Fenitrothion	B	20°C		9		
Fenthion	A	5 °C	oui	4	à confirmer	à confirmer
Fenthion	B	5 °C		4		
Fenthion	A	20°C	oui	9	non stable	non
Fenthion	B	20°C		7		
Fipronil	A	5 °C	oui	8	stable	oui
Fipronil	B	5 °C		10		
Fipronil	A	20°C	oui	11	stable	oui
Fipronil	B	20°C		10		
Fluorchloridone	A	5 °C	oui	3	à confirmer	à confirmer
Fluorchloridone	B	5 °C		3		
Fluorchloridone	A	20°C	oui	9	à confirmer	à confirmer
Fluorchloridone	B	20°C		7		
Folpel	A	5 °C	non	48	non stable	oui
Folpel	B	5 °C		55		
Folpel	A	20°C	non	48	non stable	oui
Folpel	B	20°C		55		
Lambda cyhalothrine	A	5 °C	oui	4	à confirmer	à confirmer
Lambda cyhalothrine	B	5 °C		4		
Lambda cyhalothrine	A	20°C	oui	13	à confirmer	à confirmer
Lambda cyhalothrine	B	20°C		10		
Malathion	A	5 °C	oui	7	stable	oui
Malathion	B	5 °C		10		
Malathion	A	20°C	non	11	stable	non
Malathion	B	20°C		11		
Mefenacet	A	5 °C	oui	8	stable	oui
Mefenacet	B	5 °C		4		
Mefenacet	A	20°C	oui	11	à confirmer	à confirmer
Mefenacet	B	20°C		9		
Oxadiazon	A	5 °C	oui	2	à confirmer	à confirmer
Oxadiazon	B	5 °C		3		
Oxadiazon	A	20°C	oui	9	à confirmer	à confirmer
Oxadiazon	B	20°C		7		
Parathion éthyl	A	5 °C	oui	7	stable	oui
Parathion éthyl	B	5 °C		9		
Parathion éthyl	A	20°C	oui	14	stable	oui
Parathion éthyl	B	20°C		12		
Parathion méthyl	A	5 °C	oui	4	à confirmer	oui *
Parathion méthyl	B	5 °C		5		
Parathion méthyl	A	20°C	oui	9	stable	oui
Parathion méthyl	B	20°C		10		
Pendiméthaline	A	5 °C	oui	5	à confirmer	oui *
Pendiméthaline	B	5 °C		6		
Pendiméthaline	A	20°C	oui	11	stable	oui
Pendiméthaline	B	20°C		10		

Substance	Matrice	Température	PMA	s* (%)	approche statistique conclusion (pente, ANOVA, kruskal Wallis)	cohérence entre les exploitations "perte maximale acceptable" et statistique
			stabilité à 3 jours ?			
Phosalone	A	5 °C	oui	9	stable	oui
Phosalone	B	5 °C		6		
Phosalone	A	20°C	oui	14	à confirmer	à confirmer
Phosalone	B	20°C		11		
Piperonyl butoxide	A	5 °C	oui	8	stable	oui
Piperonyl butoxide	B	5 °C		7		
Piperonyl butoxide	A	20°C	oui	12	stable	oui
Piperonyl butoxide	B	20°C		11		
Propoxur	A	5 °C	oui	14	à confirmer	oui *
Propoxur	B	5 °C		6		
Propoxur	A	20°C	oui	7	stable	oui
Propoxur	B	20°C		9		
Piriméthanil	A	5 °C	oui	6	stable	oui
Piriméthanil	B	5 °C		5		
Piriméthanil	A	20°C	oui	13	stable	oui
Piriméthanil	B	20°C		9		
Tau fluvalinate	A	5 °C	oui	10	stable	oui
Tau fluvalinate	B	5 °C		8		
Tau fluvalinate	A	20°C	oui	15	à confirmer	à confirmer
Tau fluvalinate	B	20°C		12		
Terbuphos	A	5 °C	non	10	à confirmer	à confirmer
Terbuphos	B	5 °C		10		
Terbuphos	A	20°C	non	12	à confirmer	à confirmer
Terbuphos	B	20°C		11		
Trifluraline	A	5 °C	oui	5	stable	oui
Trifluraline	B	5 °C		5		
Trifluraline	A	20°C	oui	8	stable	oui
Trifluraline	B	20°C		9		

Tableau 7 : bilan des conclusions obtenues selon les différentes approches

La comparaison des approches statistiques et par « perte maximale acceptable » met en évidence une bonne cohérence des conclusions. En effet, sur les 46 pesticides étudiés, et les 2 concentrations testées par pesticides (soit 92 configurations), on compte 64 cohérences entre les 2 approches, 30 configurations restent à confirmer car il n'était pas possible de conclure avec l'approche statistique employée dans ce travail. Il faut noter qu'il y a 2 configurations pour lesquelles les 2 approches ne sont pas cohérentes :

- Fenthion à 20°C, qui ressort instable par l'étude statistique alors qu'il paraît stable 3 jours par l'exploitation de la « perte maximale acceptable ». Cet exemple met en lumière les différences entre les hypothèses faites pour les deux approches. En effet, même s'il y a effectivement une diminution de la concentration au cours du temps (ce qui est démontré par les tests statistiques), cette perte est jugée comme acceptable, avec les hypothèses de ce travail, puisqu'elle est de moins de 20% après 3 jours. Cela montre la différence entre « l'objectif quantitatif » qui est pris en compte dans l'approche par « perte maximale acceptable » et l'étude de « significativité statistique » qui est prise en compte dans l'approche statistique.
- Malathion à 20°C, qui ressort stable par l'étude statistique (pentes non significatives moyennes égales par ANOVA), alors que la perte est de moins de 20% après 3 jours.

3.4 COMPARAISON DES RESULTATS AVEC LES CONCLUSIONS DE LA SYNTHÈSE DOCUMENTAIRE^[1]

Il est important de noter que ce travail apporte des informations concernant la stabilité des substances étudiées. Néanmoins, dans le cadre de la synthèse bibliographique^[1], la généralisation des conclusions obtenues dans ce travail à d'autres matrices ou d'autres températures est prématurée. En effet, dans la synthèse bibliographique^[1], pour statuer de façon certaine sur la stabilité d'une substance, plusieurs études sont nécessaires, mettant en particulier œuvre des matrices aussi diverses que possible.

Ce travail confirme que la pendiméthaline et la trifluraline sont stables dans les conditions de l'étude, pour les 2 températures. L'approche par « perte maximale acceptable » de 20% après 3 jours confirme également que les 2 formes du chlorfenvinphos (cis et trans) sont stables pour les 2 températures. L'instabilité du captan et du folpel dans 2 eaux de surface, y compris lorsque les échantillons sont conservés à $5\pm 3^{\circ}\text{C}$ a été observée dans ce travail.

Pour les autres substances, les informations supplémentaires apportées par ce travail seront prises en compte lors de la mise à jour de la synthèse documentaire^[1].

4 Conclusion

Cette étude avait pour objectif de mener des essais de stabilité en laboratoire sur des molécules organiques, afin

- d'apporter des informations sur la stabilité sur des substances organiques pour lesquelles les données bibliographiques et normatives sont manquantes ou contradictoires, notamment dans le cadre de l'action AQUAREF portant sur la stabilité : « Délais de mise en analyse de paramètres surveillés dans les eaux naturelles continentales: synthèse documentaire et premières recommandations opérationnelles »^[1]. Il s'agissait, en particulier, d'acquérir des données pour une mise à jour ultérieure de cette synthèse documentaire, tout en ciblant des substances orientées vers une problématique DOM.
- de mettre en application les recommandations du « guide méthodologique pour la réalisation d'études de stabilité de paramètres chimiques et physico-chimiques au cours de la chaîne de mesure »^[2] en cours de préparation au sein d'AQUAREF (pilote LNE).

Une liste de 46 substances organiques a été définie, prenant à la fois en compte les demandes formulées par les Offices de l'Eau et les DEAL, les conclusions de la synthèse documentaire^[1] (l'intérêt étant de travailler sur des substances pour lesquelles les données manquent ou sont contradictoires), ainsi que les possibilités analytiques des laboratoires du BRGM.

Les résultats de cette étude permettent d'apporter des précisions sur la stabilité des substances considérées en prenant en compte trois facteurs : délai d'analyse, température de conservation de l'échantillon, présence de MES dans l'échantillon. La démarche méthodologique de ce travail a consisté à appliquer et comparer différentes approches, dans le but notamment d'identifier l'approche la plus opérationnelle. Les hypothèses pour chaque approche sont les suivantes :

- l'exploitation par « perte maximale acceptable » établit une hypothèse d'objectif quantitatif. C'est-à-dire qu'une perte de 20% après 3 jours est jugée comme acceptable, en cohérence avec la synthèse documentaire^[1]. Ce délai correspond en effet à la durée de transport maximale entre les DOM et la métropole dans le cas d'un échantillonnage dans les DOM et d'une analyse en métropole.
- L'exploitation statistique porte sur la significativité statistique des données. Pour cette approche, 3 tests statistiques ont été mis en œuvre : le test de significativité de la pente, l'ANOVA et le test de Kruskal Wallis. Il est à noter que ces tests statistiques sont faciles à mettre en œuvre en utilisant excel.

Par l'approche de la « perte maximale acceptable », 8 molécules apparaissent non stable 3 jours pour les 2 températures, il s'agit de 4,4' dichlorobenzophénone, biphényle, captan, chlorothalonil, dichlorvos, disulfoton, folpel et terbuphos. Deux molécules semblent stables 3 jours à $5 \pm 3^\circ\text{C}$ mais instables à 20°C . Il s'agit de cyperméthrine et deltaméthrine. Toutes les autres substances apparaissent stables 3 jours pour les 2 températures et les 2 matrices.

Pour l'approche statistique, les résultats des tests statistiques ne sont pas systématiquement concordants, c'est le cas pour 37 des 92 conditions (paramètre/température) étudiées. Dans ce cas, il n'a donc pas été possible de conclure sur la stabilité ou l'instabilité des substances par utilisation des outils statistiques. L'emploi de ces tests statistique devra être discuté de façon plus approfondie à l'occasion de futures études afin de vérifier si un des tests se révèle plus

pertinent ou robuste que l'autre ou si d'autres tests sont à mettre en œuvre, en complément ou en remplacement.

Lorsque cela a été possible, les conclusions apportées par les deux approches ont été comparées et cela met en évidence une bonne cohérence. En effet, sur 92 configurations étudiées (pesticide/température), on compte 60 cohérences entre les 2 approches, 30 configurations restent à confirmer car il n'était pas possible de conclure avec l'approche statistique employée dans ce travail. Il faut noter qu'il y a 2 configurations pour lesquelles les 2 approches ne sont pas cohérentes. Il s'agit du malathion à 20°C et du fenthion à 20°C. Ce second exemple, met en lumière les différences entre les hypothèses faites pour les deux approches : la diminution de la concentration au cours du temps mise en évidence par les tests statistiques est jugée comme acceptable, avec les hypothèses de ce travail, puisqu'elle est de moins de 20% après 3 jours. Cela montre la différence entre « l'objectif quantitatif » qui est pris en compte dans l'approche par « perte maximale acceptable » et l'étude de « significativité statistique » qui est prise en compte dans l'approche statistique.

Cette étude montre la faisabilité d'un protocole expérimental d'évaluation de la stabilité de substances organiques relativement simple, suivant les recommandations provisoires du « Guide pour la réalisation d'études de stabilité »^[2]. L'application large d'un tel protocole permettra une meilleure comparabilité des conclusions de futures études de stabilité.

En ce qui concerne le protocole expérimental, cette étude confirme la nécessité de travailler avec triplicats et avec plusieurs matrices. Pour les prochaines études de stabilité, il serait intéressant de tester l'influence du paramètre « concentration ».

D'un point méthodologique, plusieurs points seront à discuter pour de prochaines études et pour la rédaction du « Guide pour la réalisation d'études de stabilité »^[2]. En effet, par exemple, le choix de la valeur de 20% pour l'approche par « perte maximale acceptable » pourrait être discuté dans de futures réflexions sur le sujet. La perte acceptable pourrait être déterminée de façon plus précise en fonction de l'incertitude de mesure du laboratoire, par exemple comme étant égale à la moitié ou au tiers de l'incertitude élargie du laboratoire. De plus, il apparaît utile de définir des critères de qualité pour une telle étude de stabilité. Un premier critère de qualité pourrait porter sur la dispersion des données au cours de l'étude. Ainsi, dans ce travail, c'est l'écart type fusionné qui a été calculé. Egalement, dans cette étude, les concentrations mesurées pour chaque pas de temps ont été normalisées à la moyenne à J_0 , mais une attention particulière devrait être portée à la justesse des mesures réalisées à J_0 . Pour cela, il faudrait comparer la concentration mesurée à J_0 avec la concentration cible et établir un second critère de qualité qui porterait sur cette justesse à J_0 . Enfin, pour l'approche par « perte maximale acceptable », les droites de régression ont été forcées à passer par (0,0), dans la représentation choisie. Il sera nécessaire d'établir si ce choix est à conserver pour de futures études. Il pourrait alors être demandé de réaliser plus de réplicats à J_0 .

De telles études de stabilité apporteront des informations supplémentaires au travail bibliographique^[1]. Il est nécessaire de poursuivre les investigations sur les nombreuses substances pour lesquelles les données sont manquantes ou contradictoires afin de conclure de façon certaine sur la stabilité des substances.

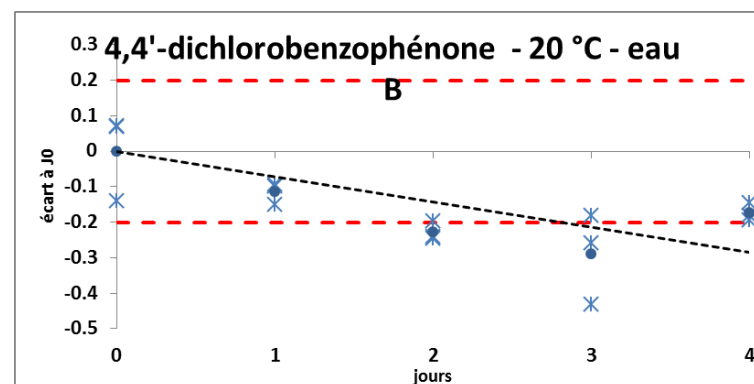
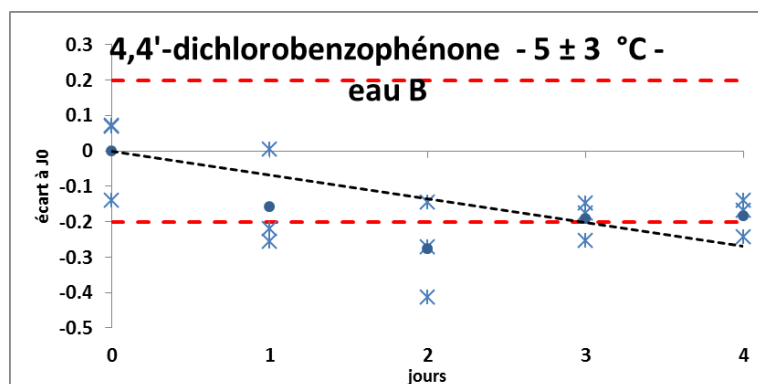
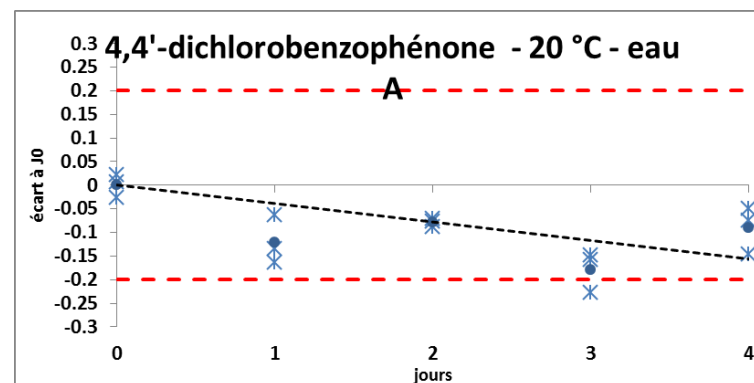
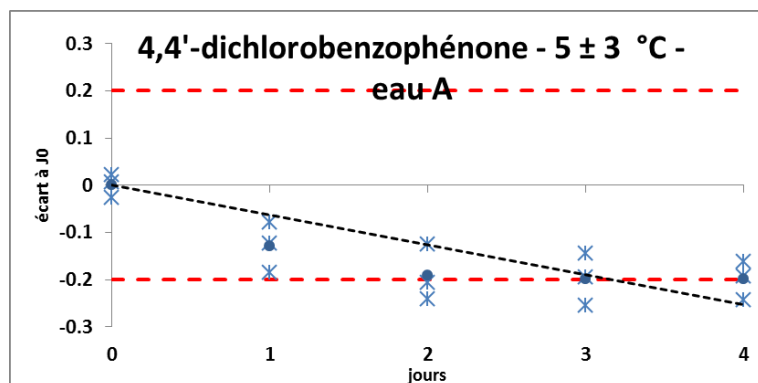
5 Bibliographie

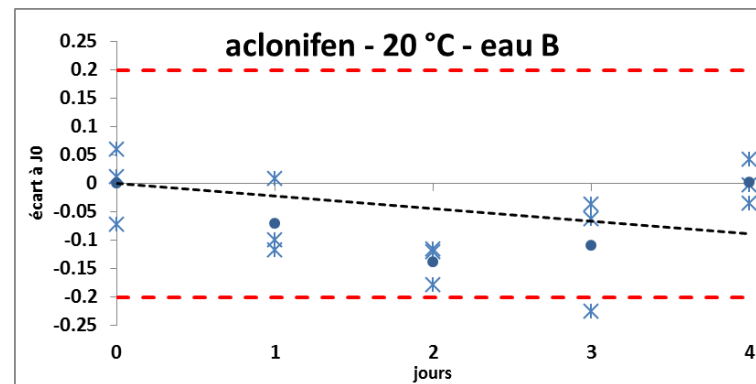
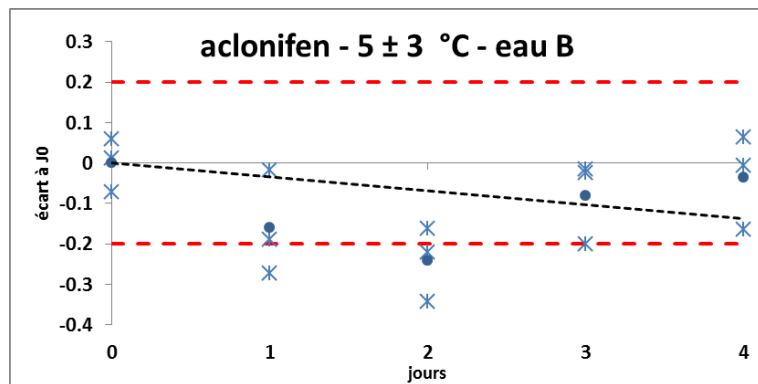
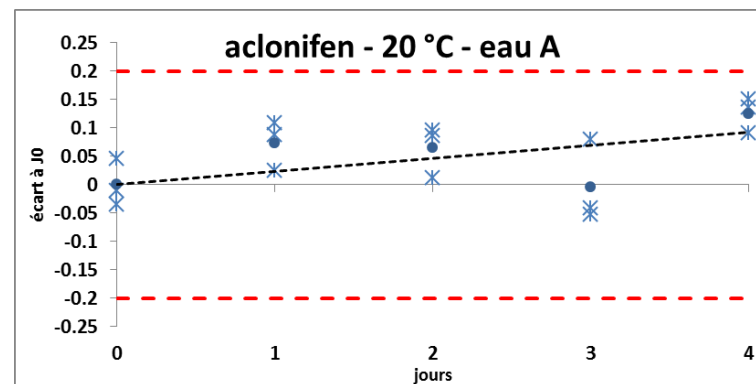
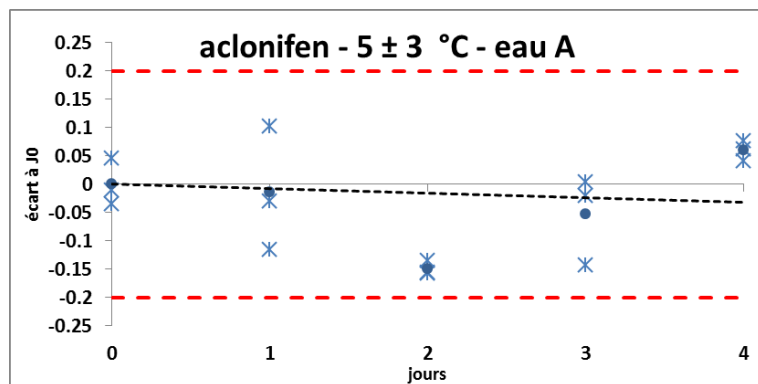
- [1] MOREAU P. (2016) – Délais de mise en analyse de paramètres surveillés dans les eaux naturelles continentales : synthèse documentaire et premières recommandations opérationnelles. Rapport final. BRGM/RP-65507-FR
- [2] S.LARDY-FONTAN et al. – Guide méthodologique pour la réalisation d'études de stabilité de paramètres chimiques et physico-chimiques au cours de la chaîne de mesure. – Rapport AQUAREF 2014
- [3] FD T 90-230 Qualité de l'eau — Caractérisation des méthodes d'analyses — Guide pour la sélection d'une matrice représentative d'un domaine d'application
- [4] <http://www.agritox.anses.fr/>
- [5] http://www.ineris.fr/siris-pesticides/bdd_siris_pesticides
- [6] Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance captan, *EFSA Scientific Report* (2009) 296, 1-90
- [7] European Food Safety Authority; Modification of the existing MRLs for chlorothalonil in barley and several food commodities of animal origin. *EFSA Journal* 2010; 8(3):1524
- [8] Peer review of the pesticide risk assessment of the active substance folpet, *EFSA Scientific Report* (2009) 297, 1-80

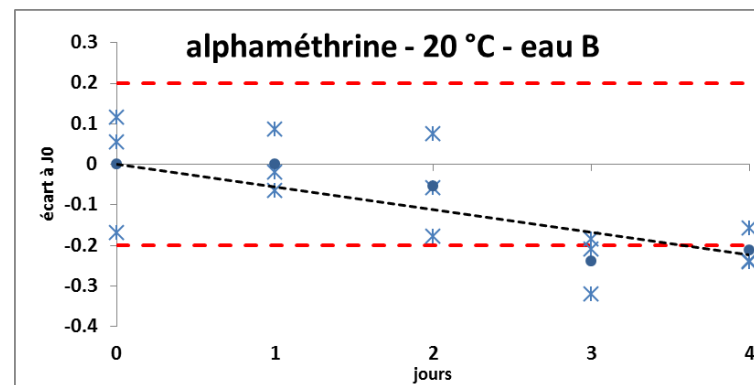
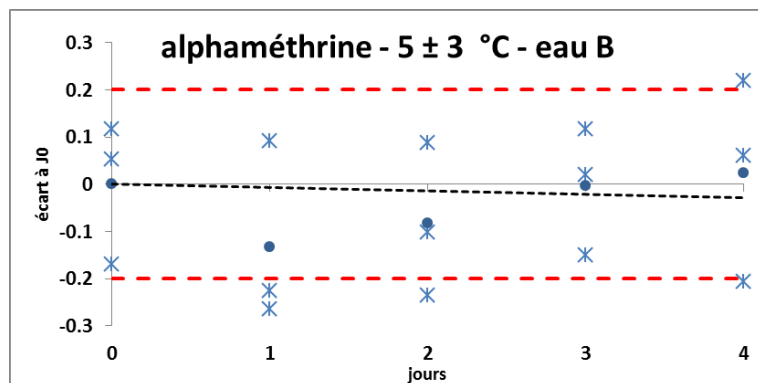
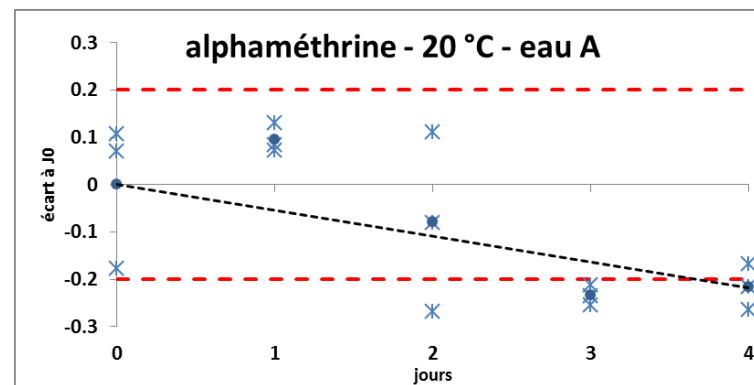
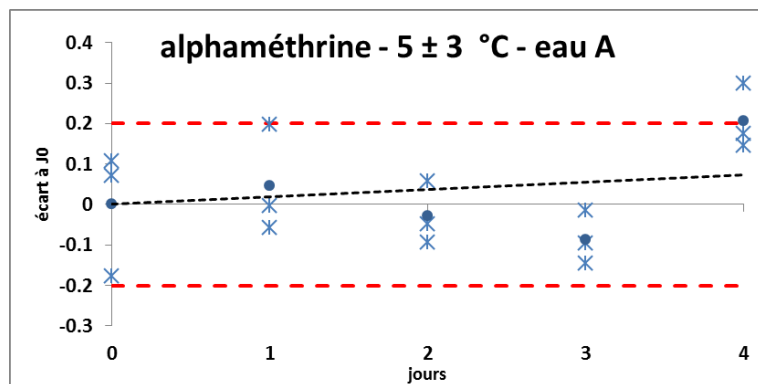
Annexe 1

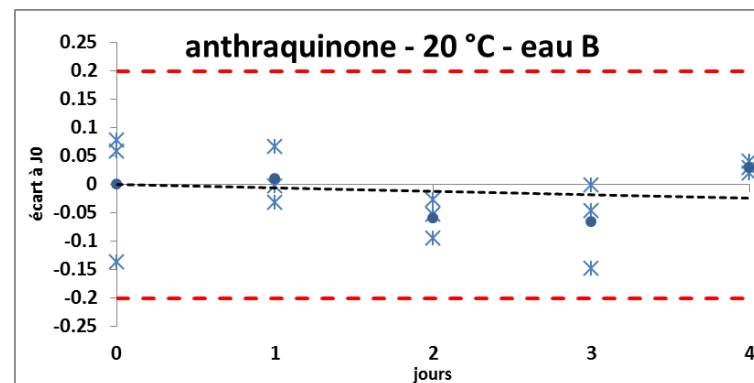
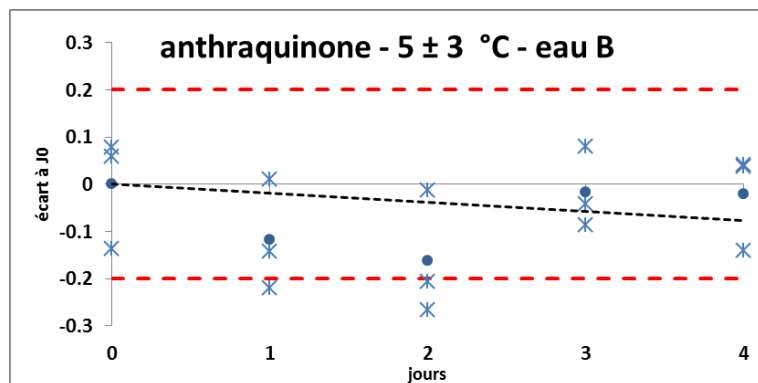
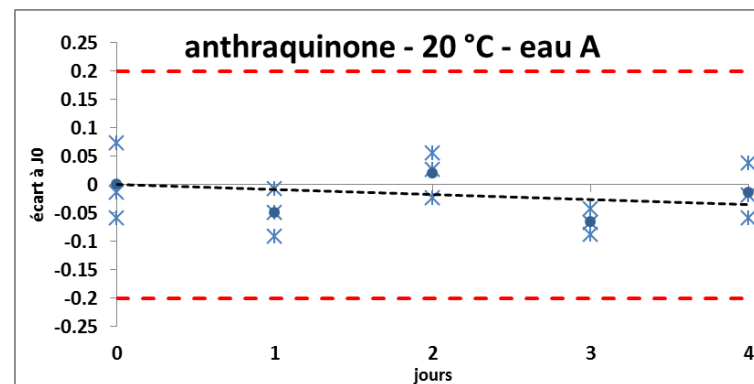
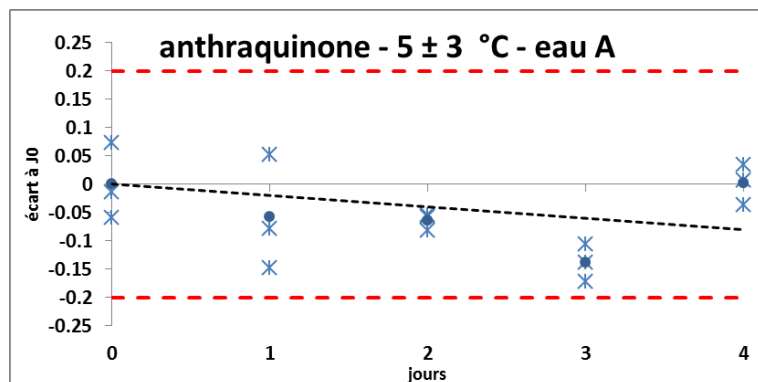
Représentation graphique des résultats

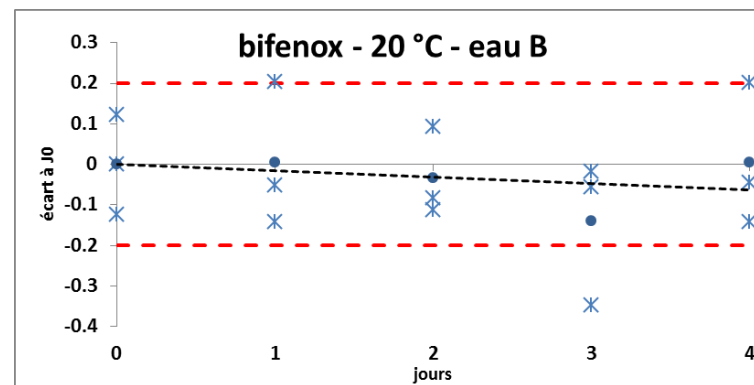
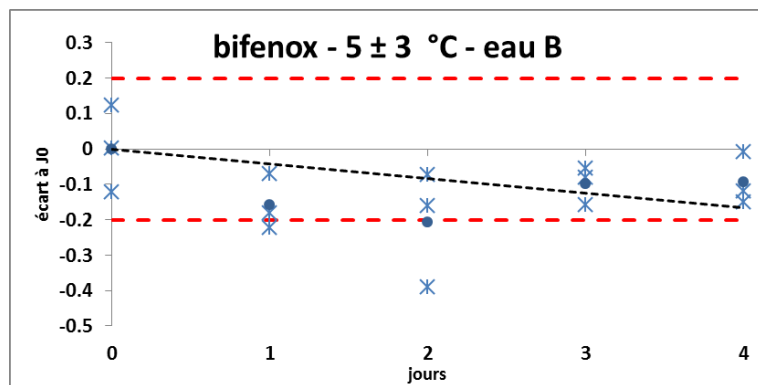
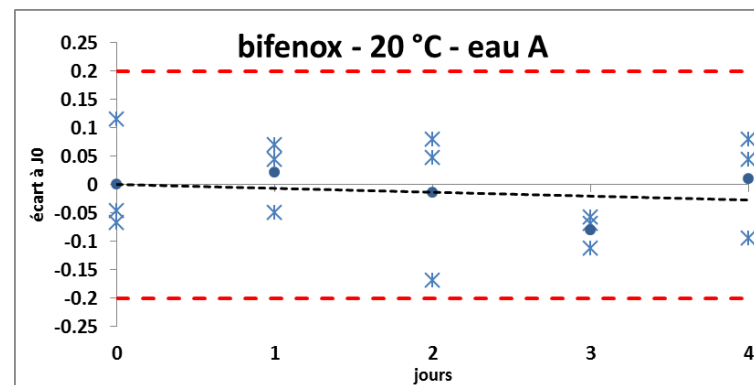
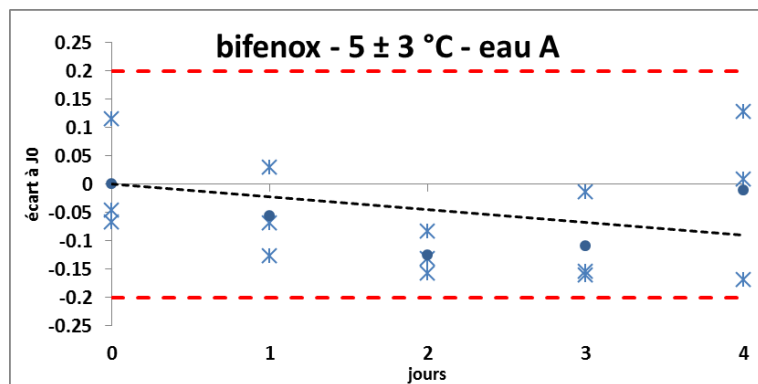
Les croix bleues correspondent aux triplicats, les points bleus à la moyenne des triplicats. La droite en tirets noirs correspond à la droite de régression linéaire passant par 0. Les droites en tirets rouges correspondent aux droites $y = -0.2$ et $y = 0.2$, variations maximales acceptables.

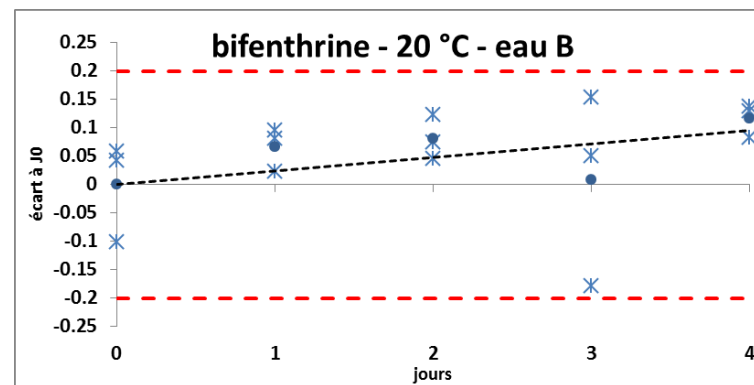
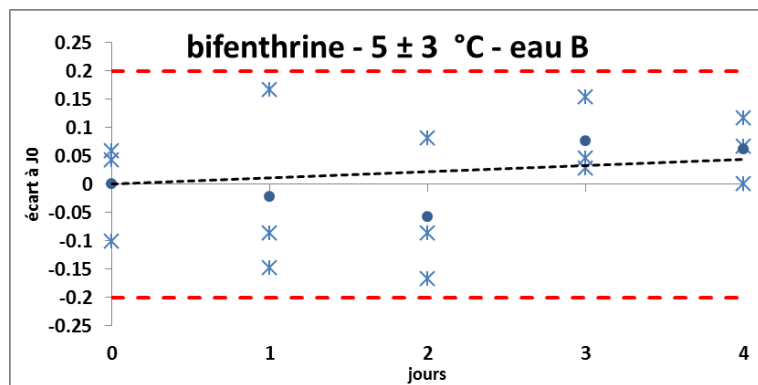
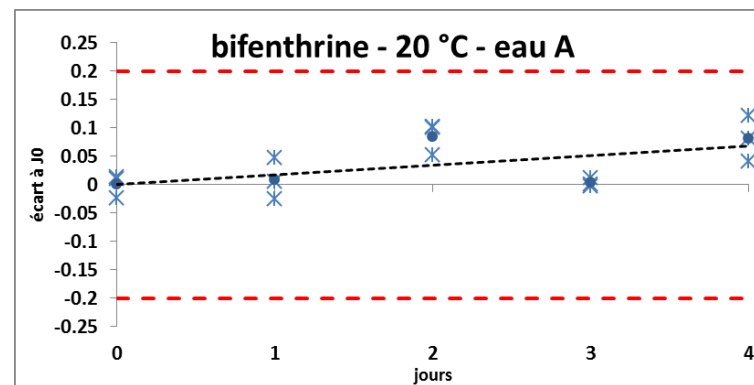
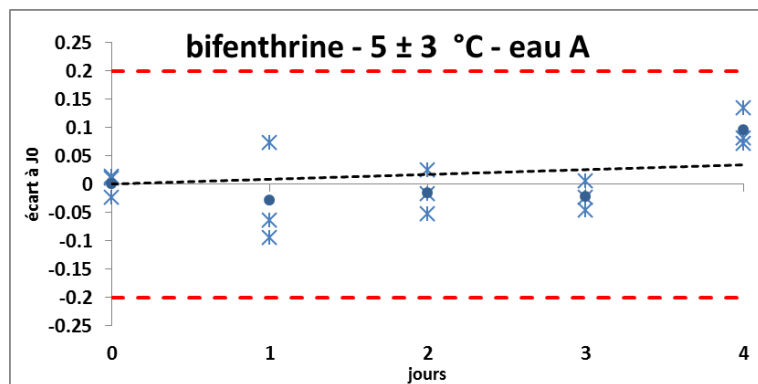


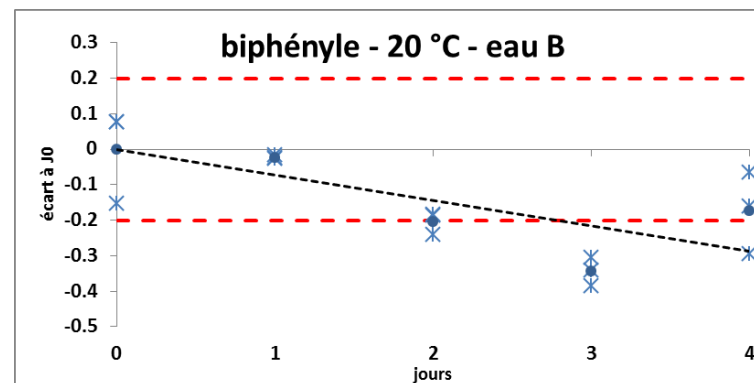
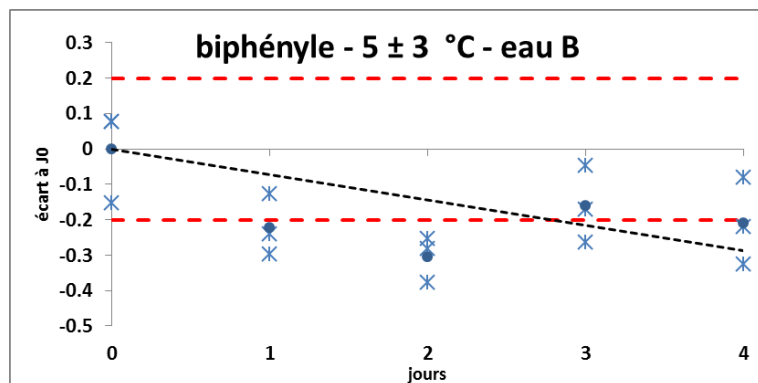
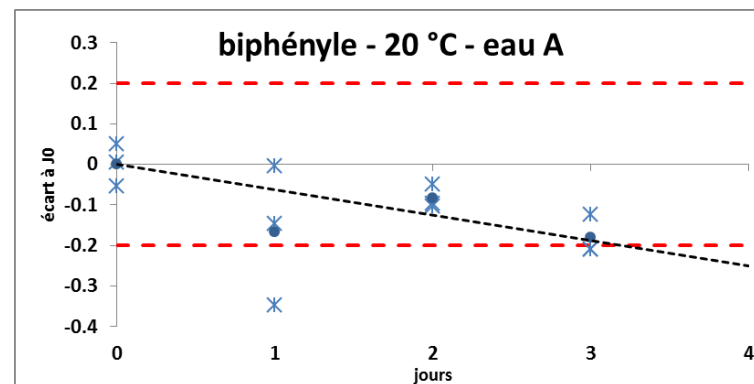
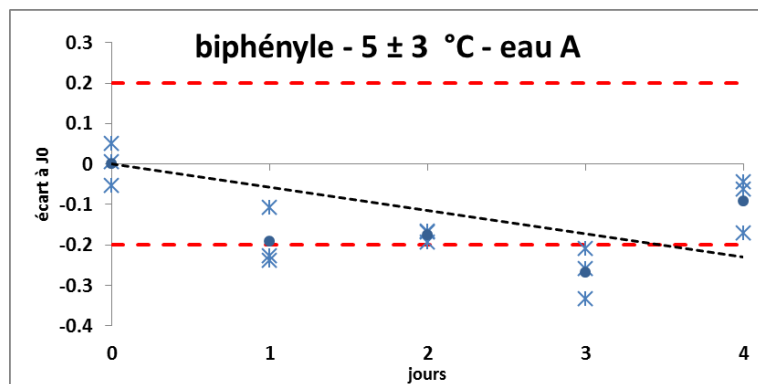


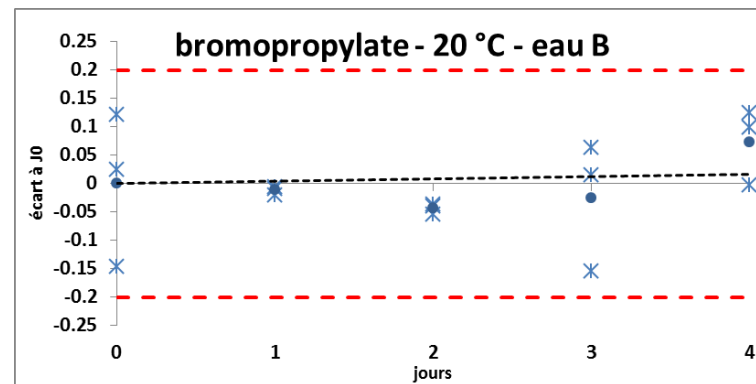
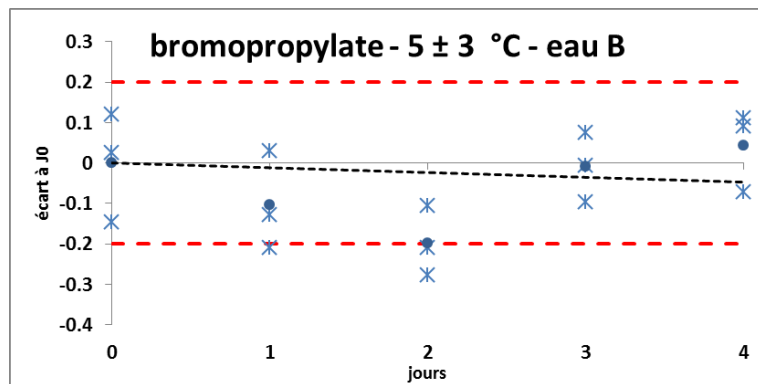
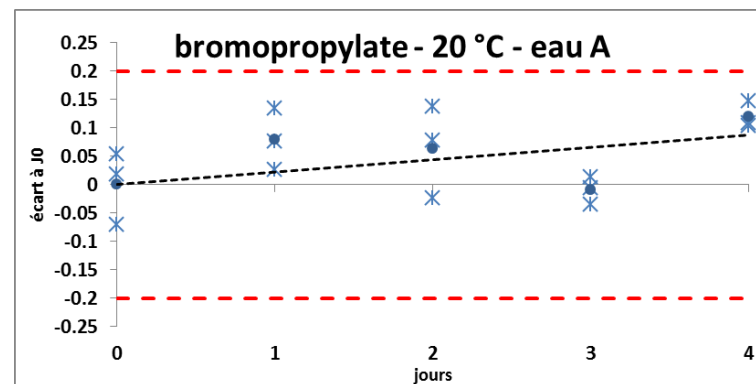
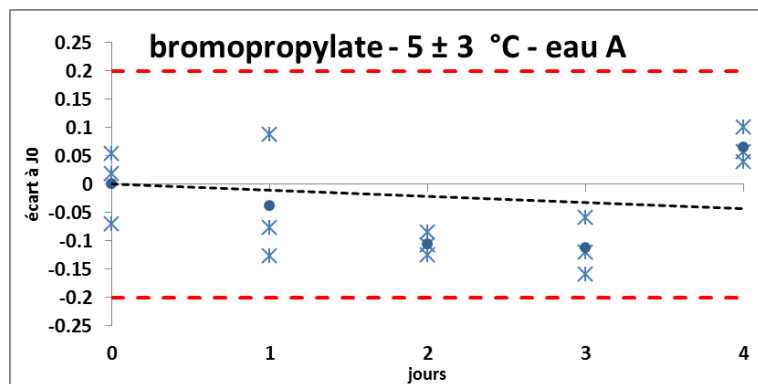


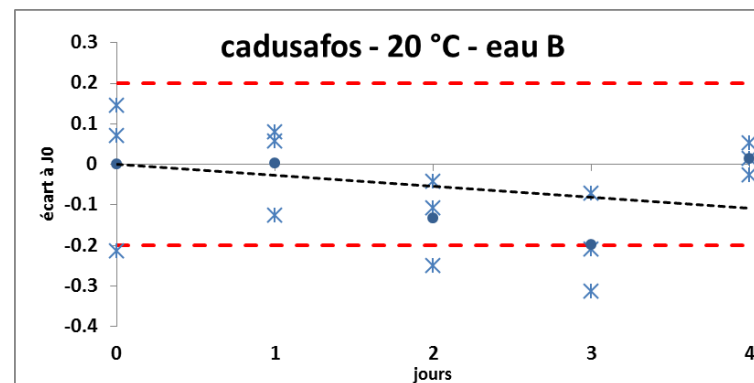
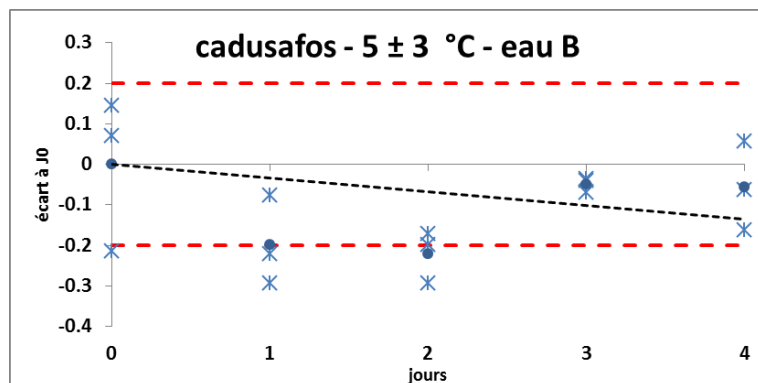
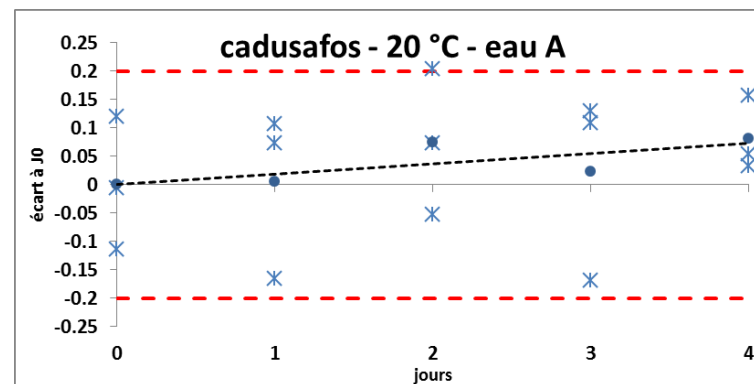
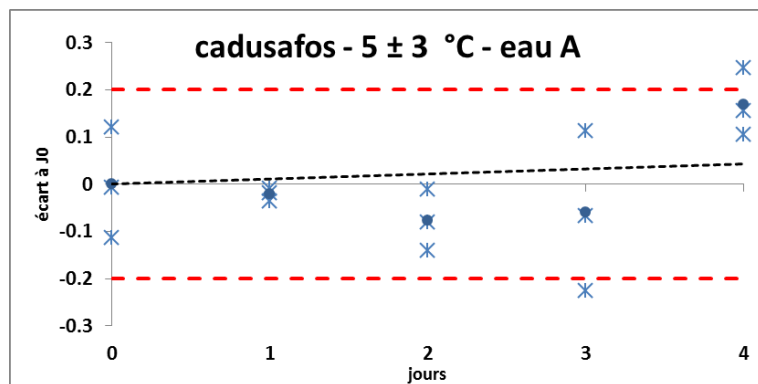


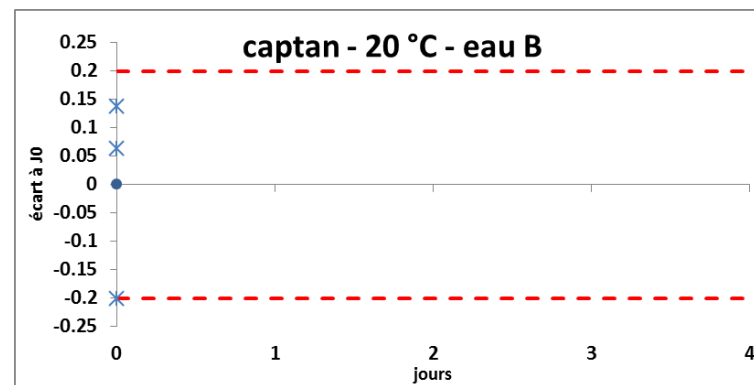
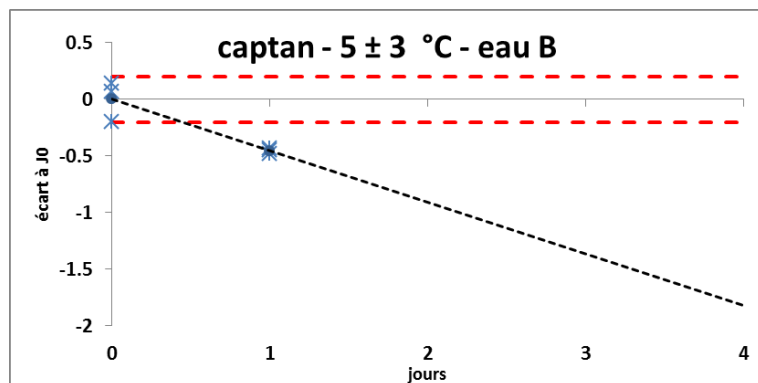
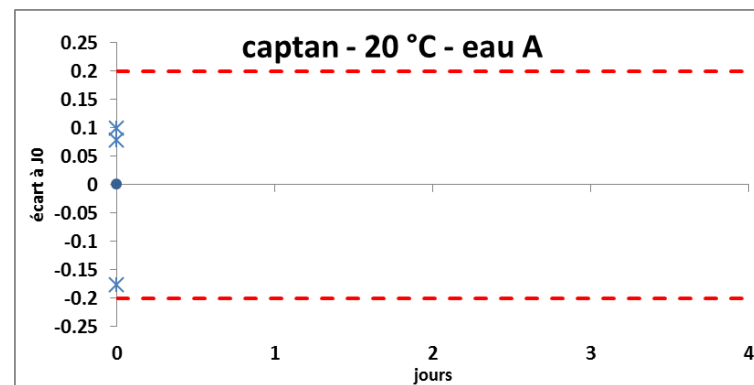
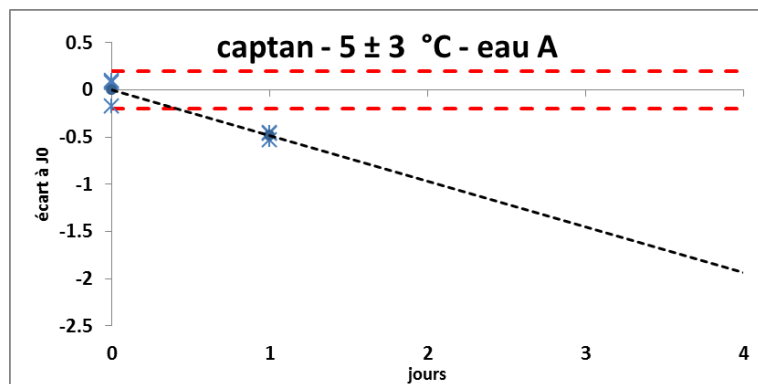


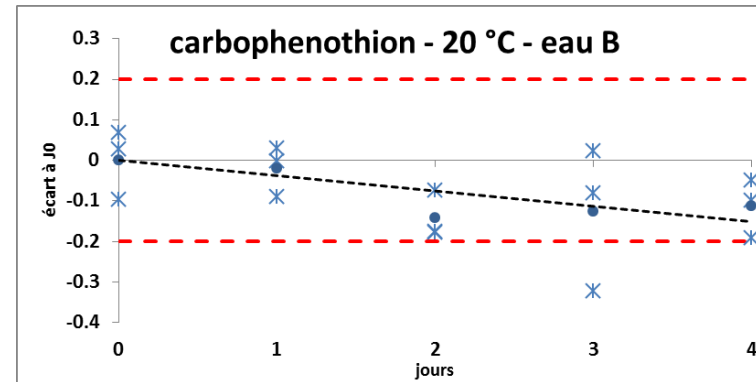
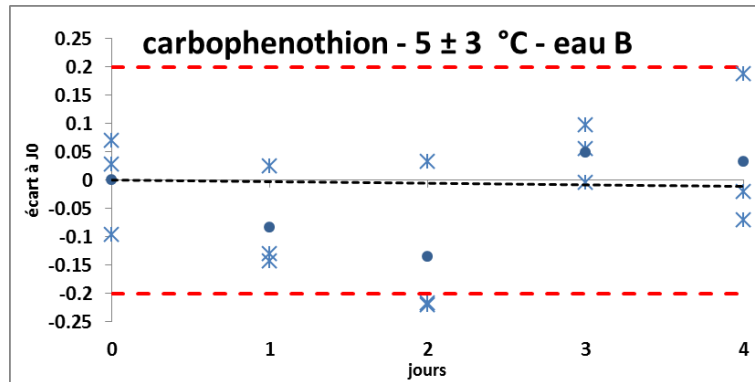
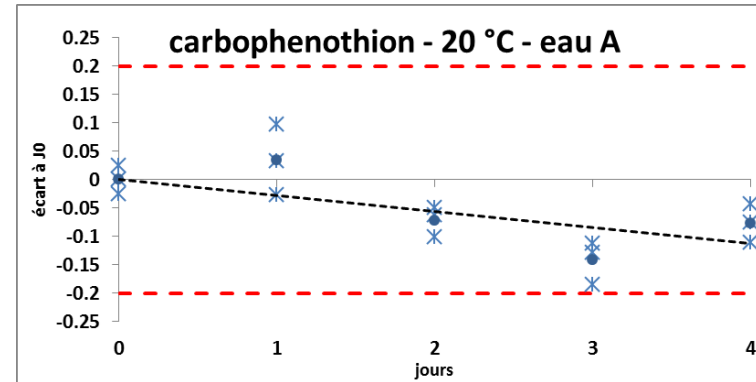
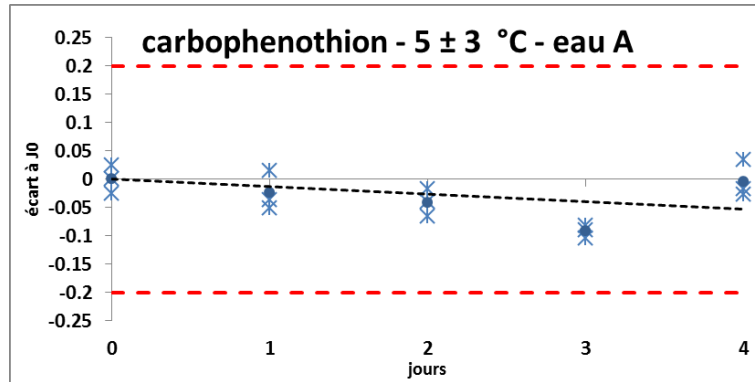


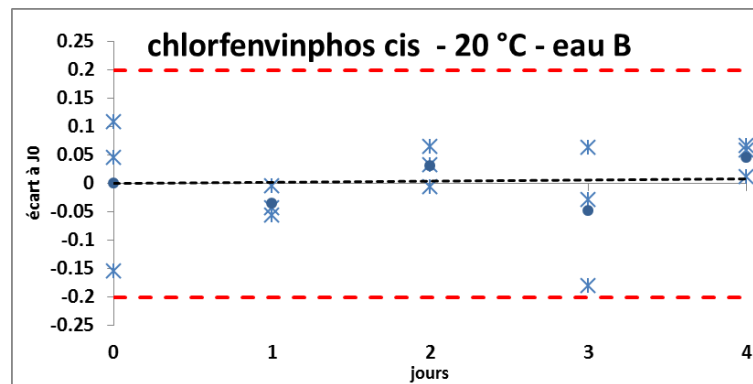
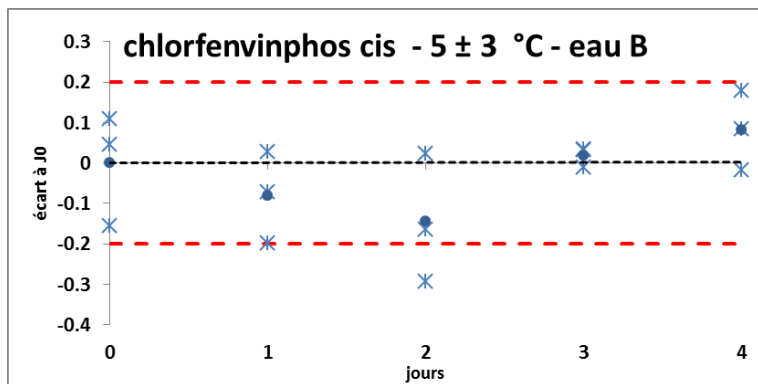
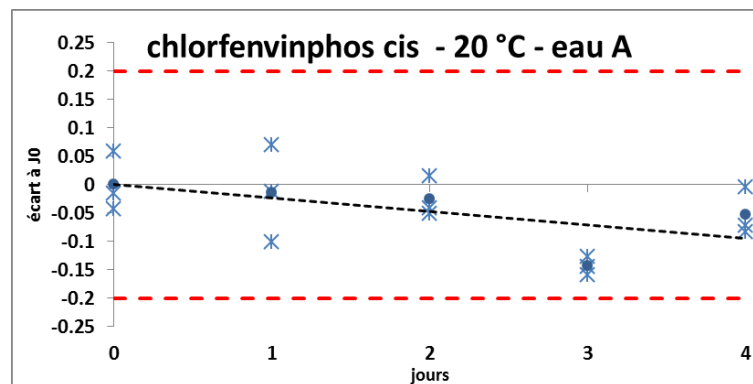
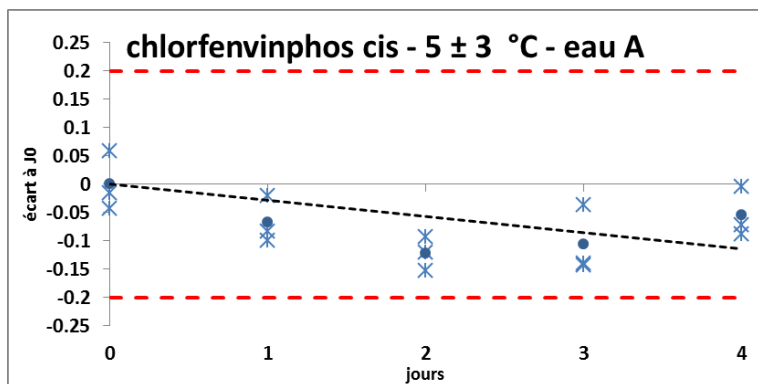


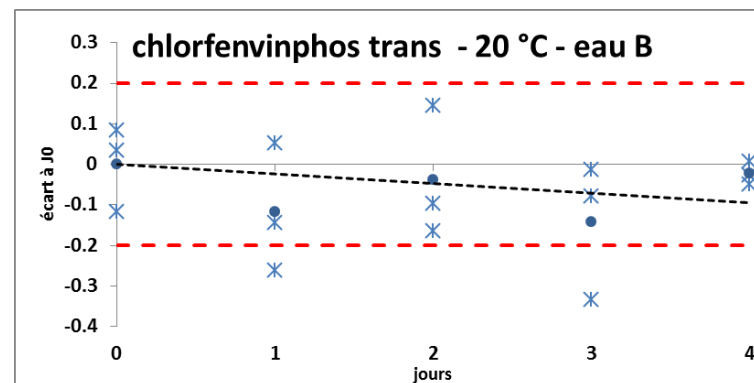
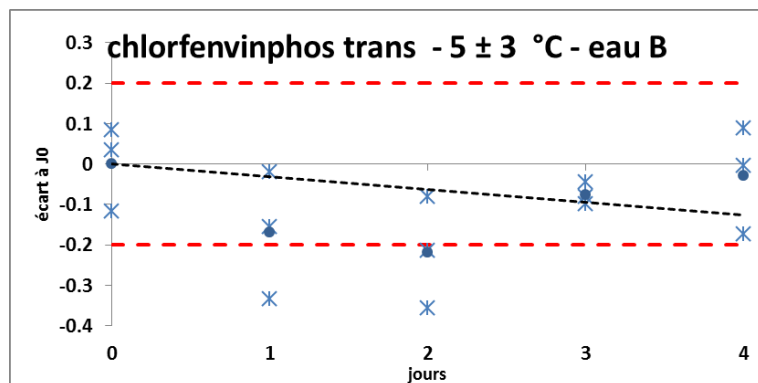
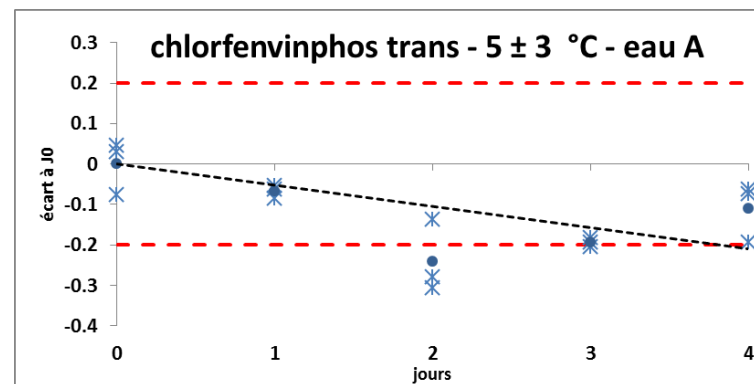
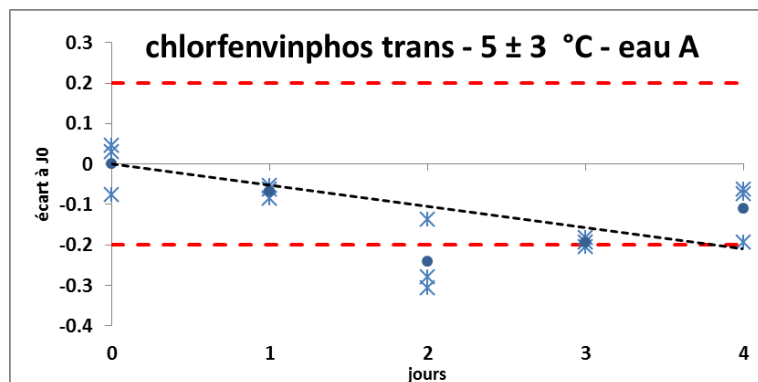


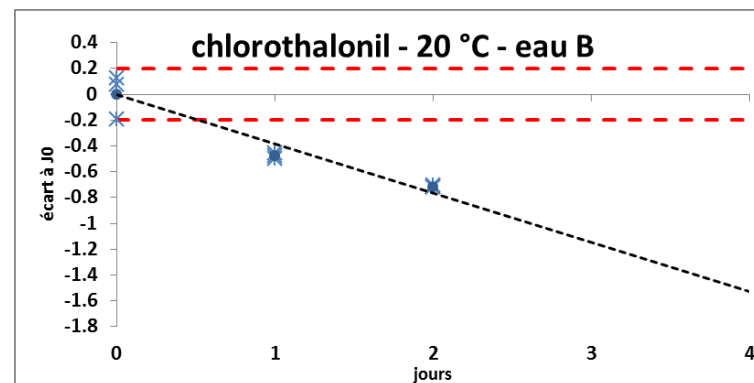
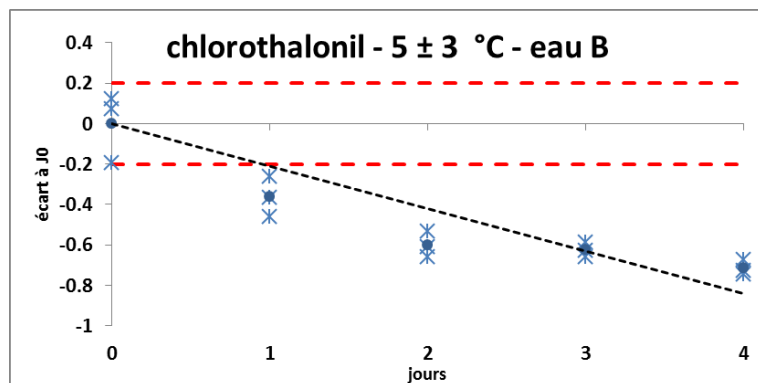
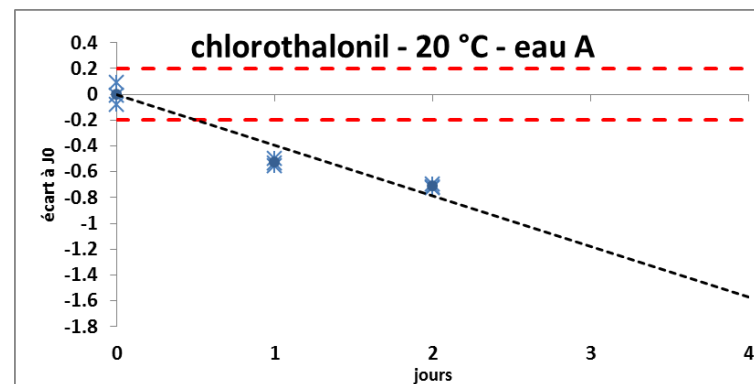
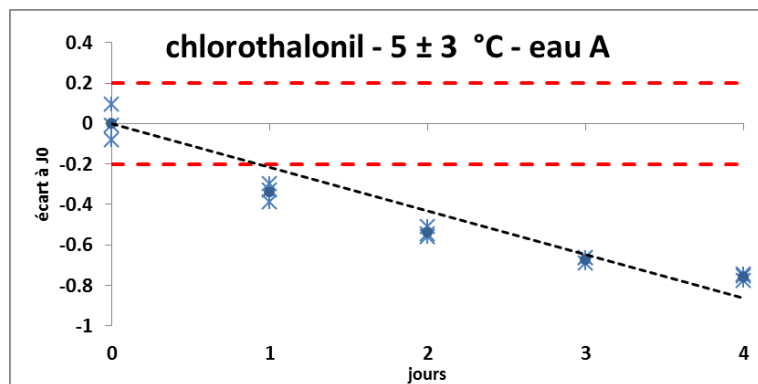


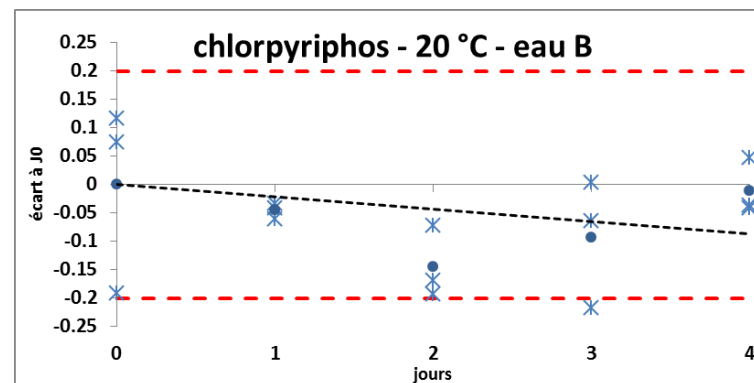
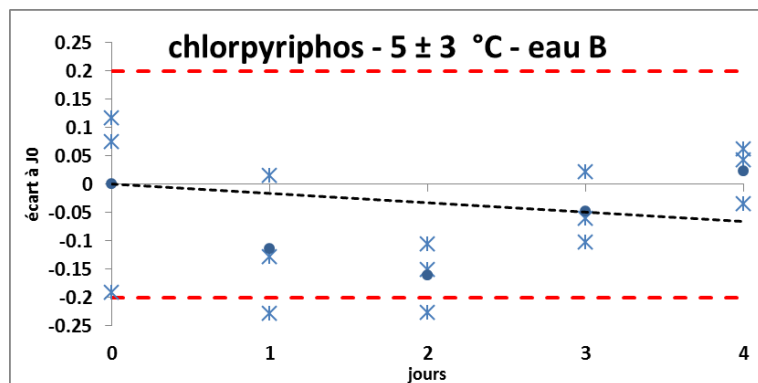
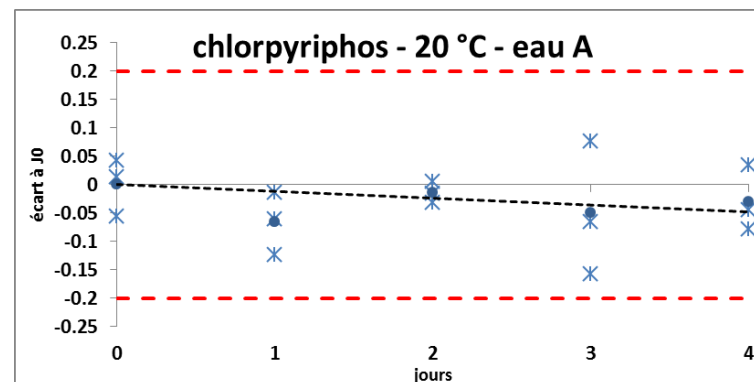
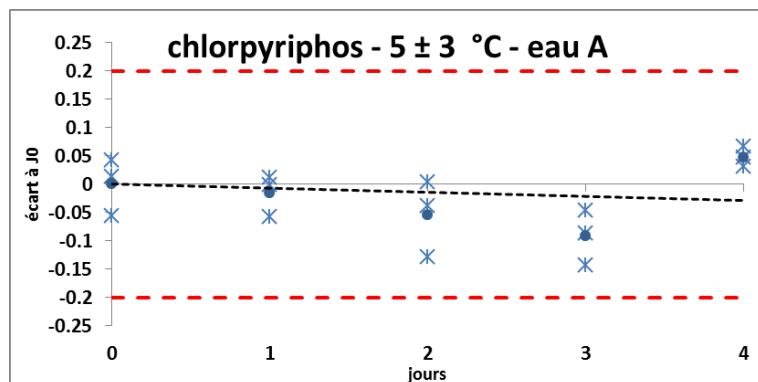


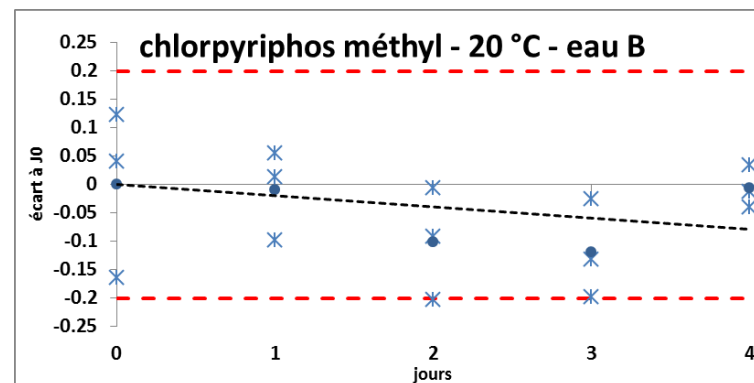
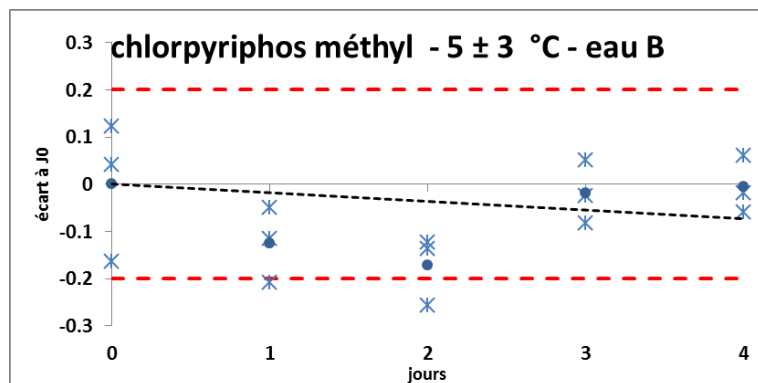
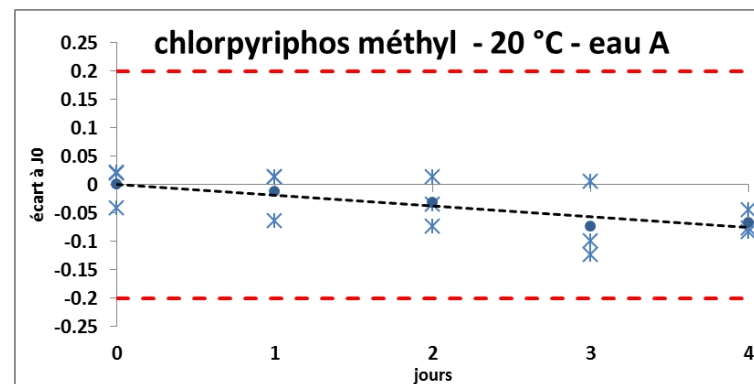
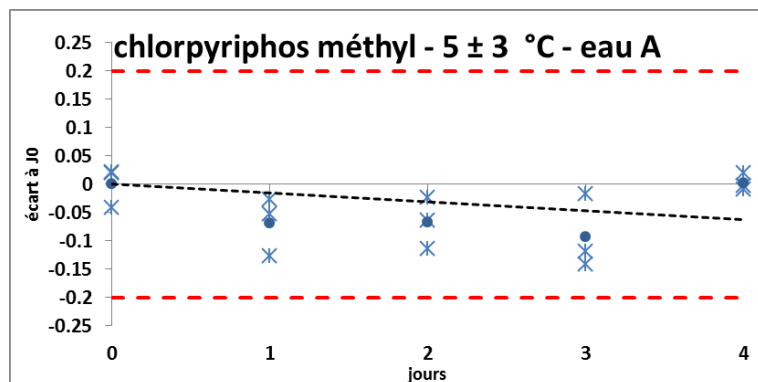


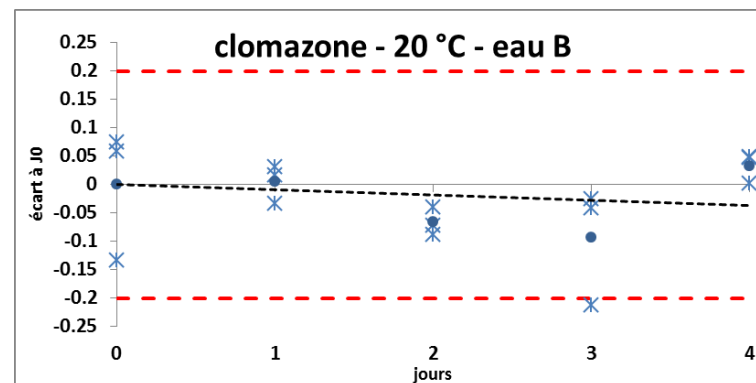
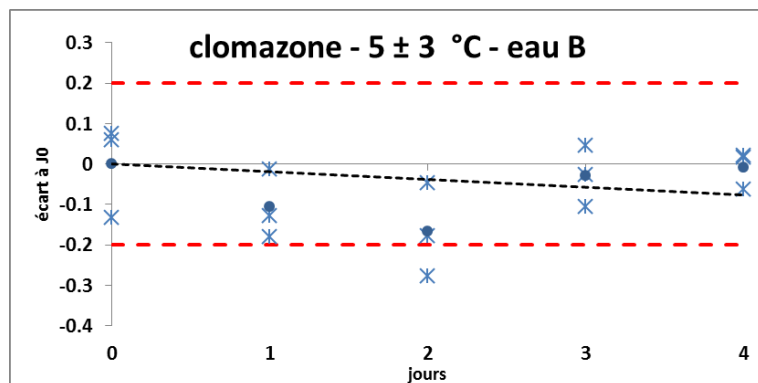
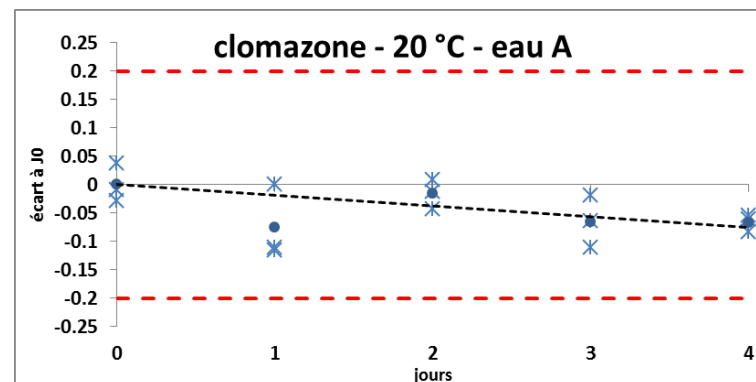
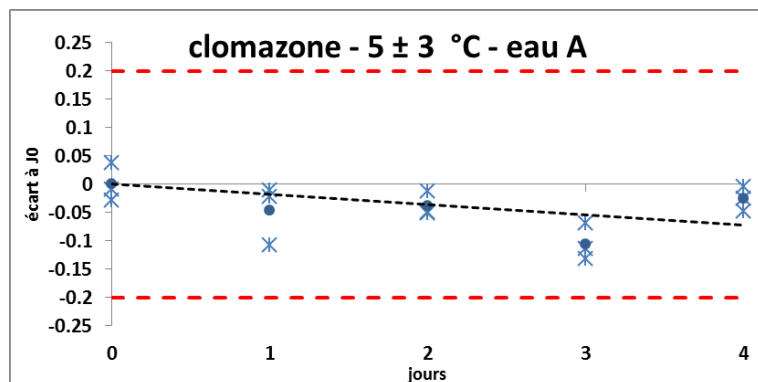


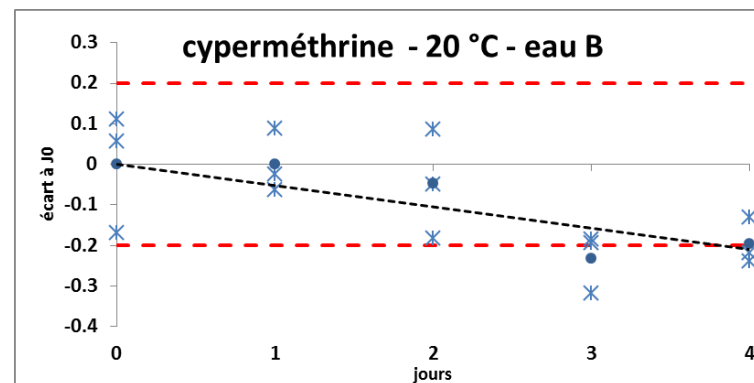
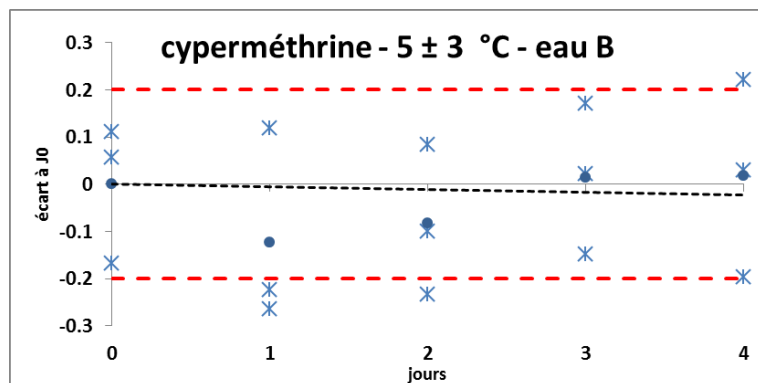
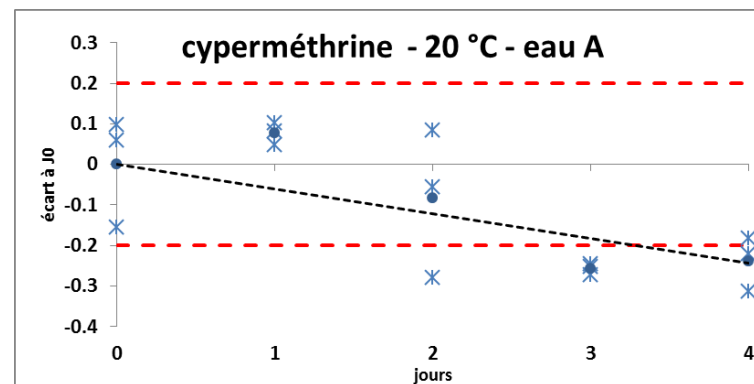
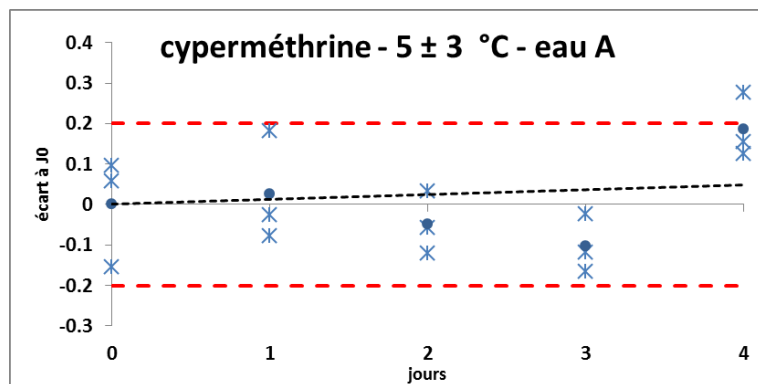


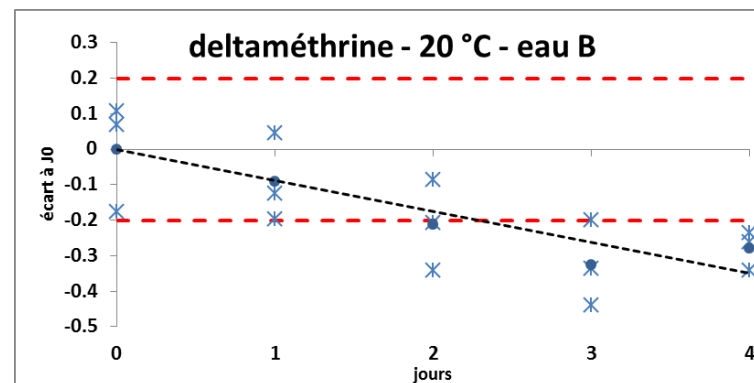
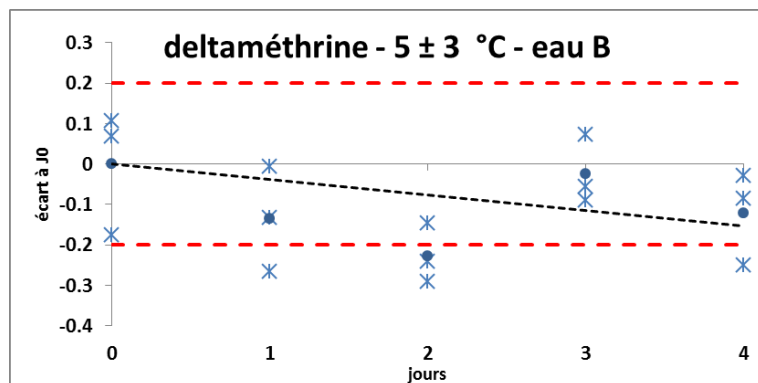
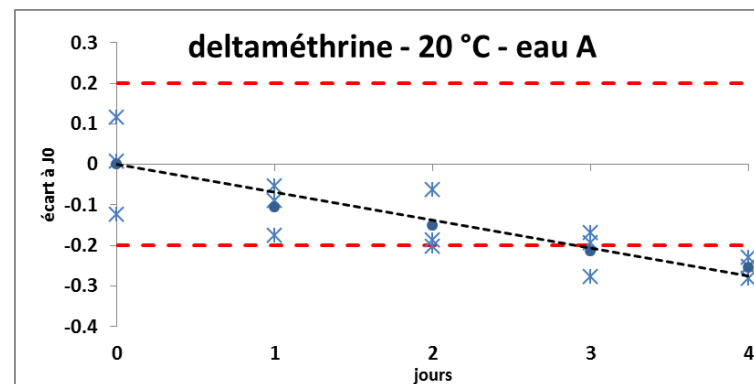
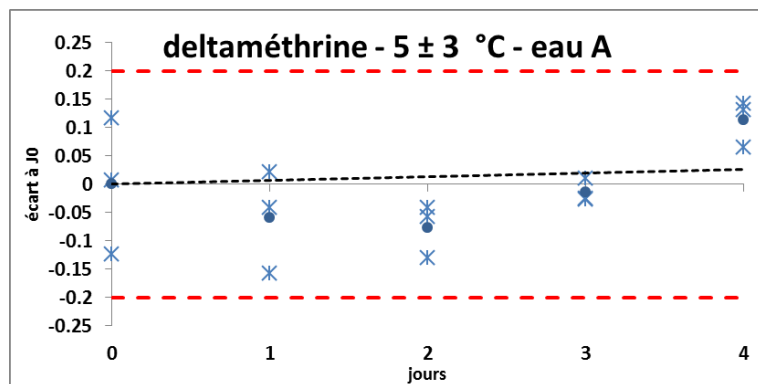


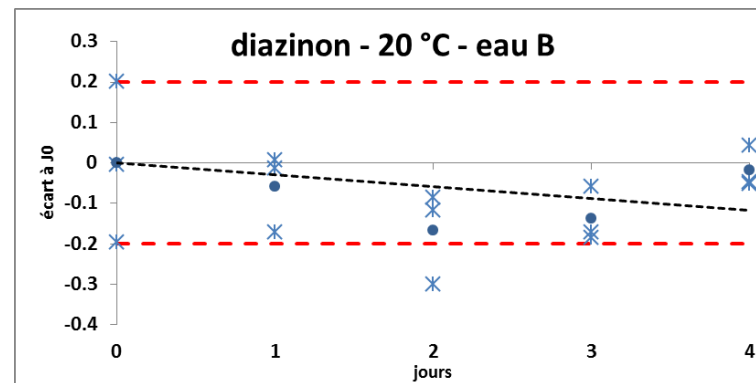
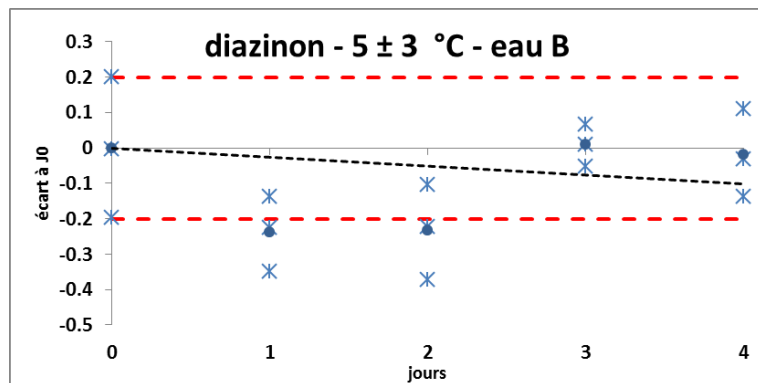
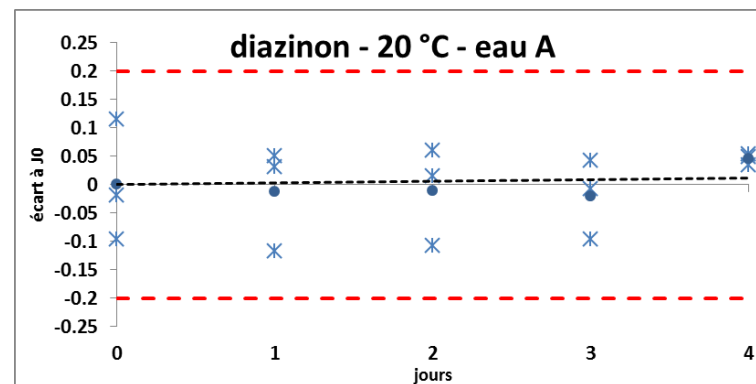
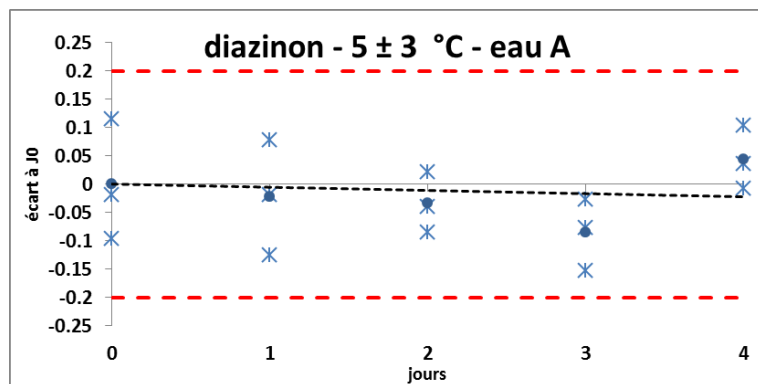


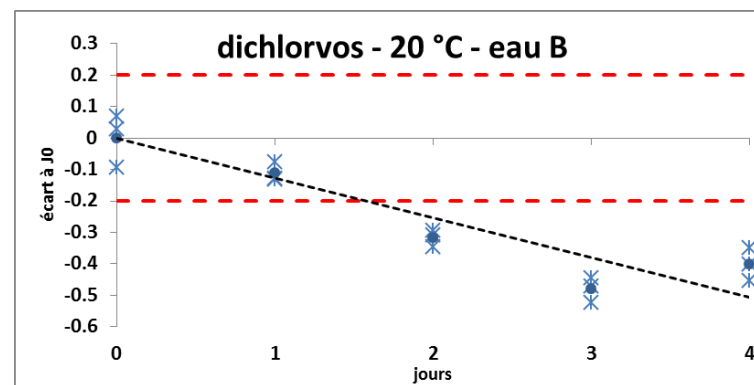
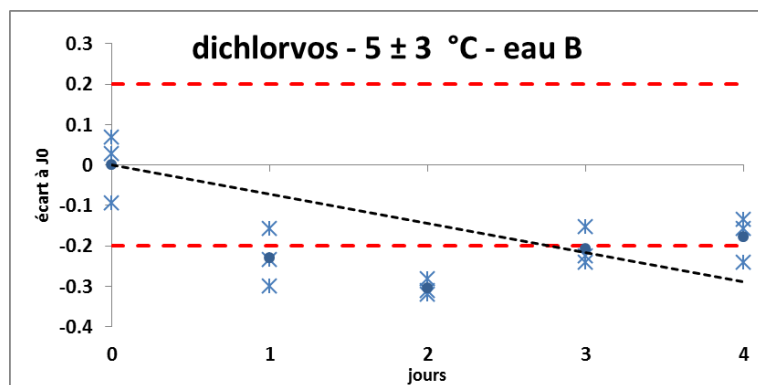
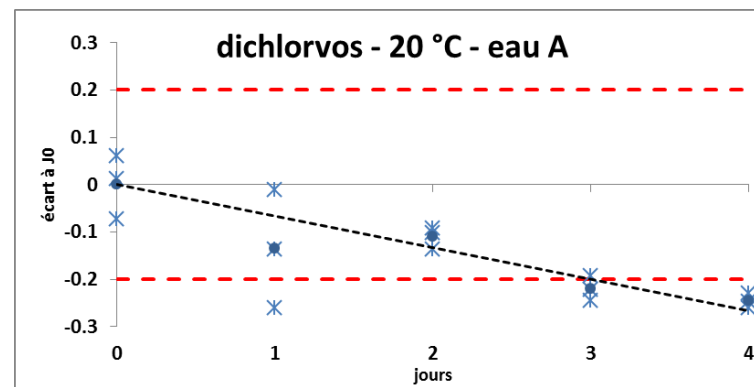
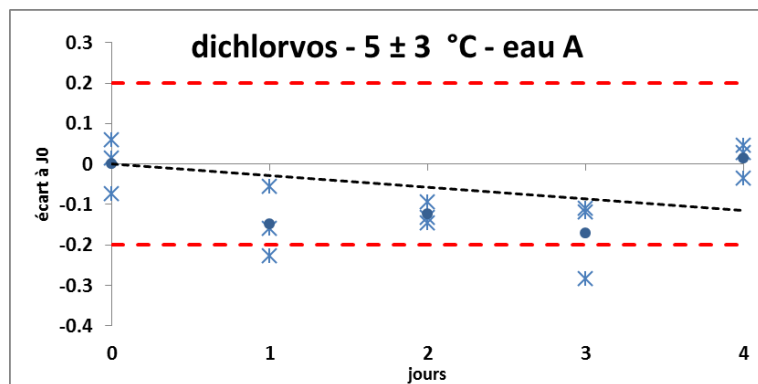


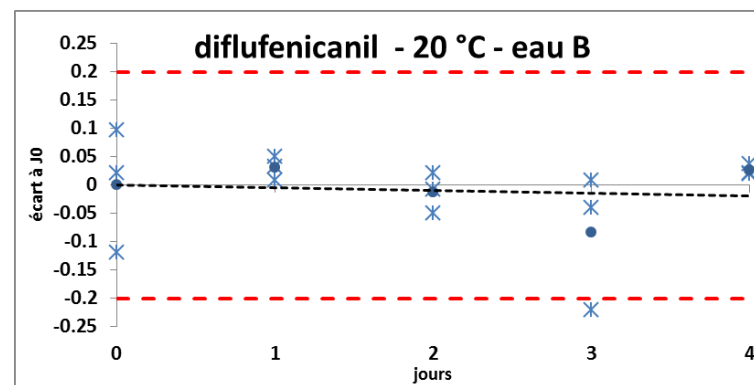
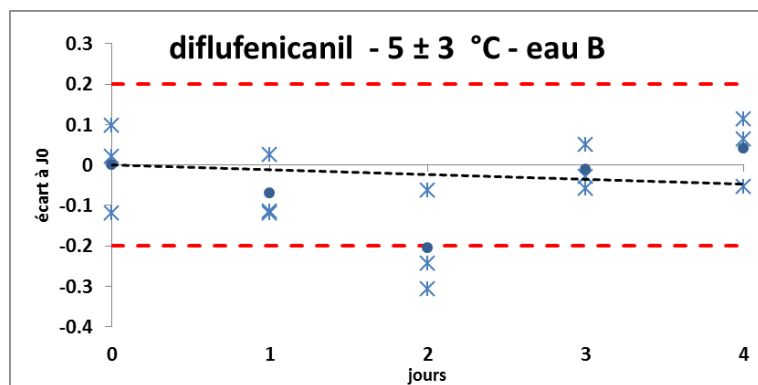
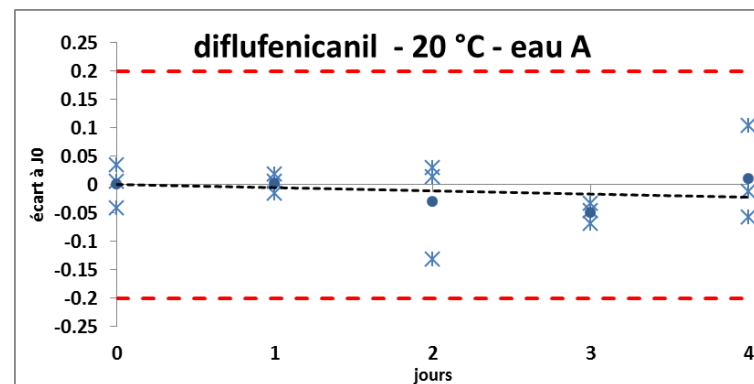
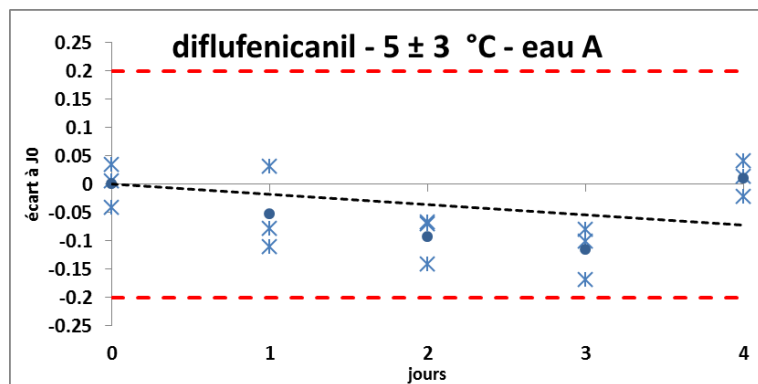


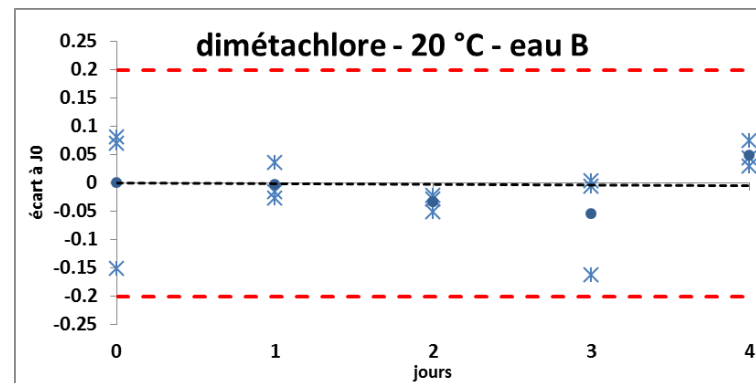
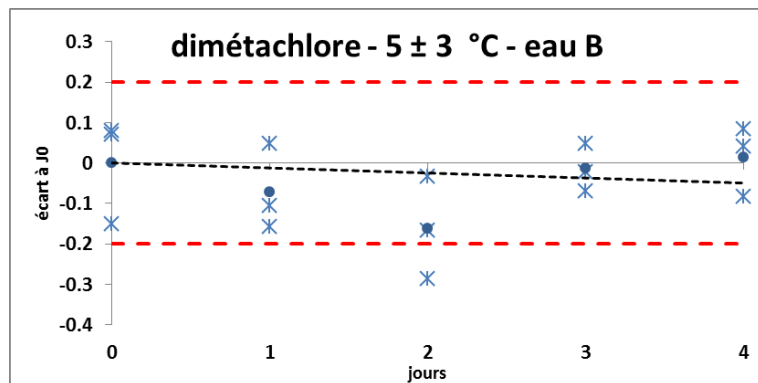
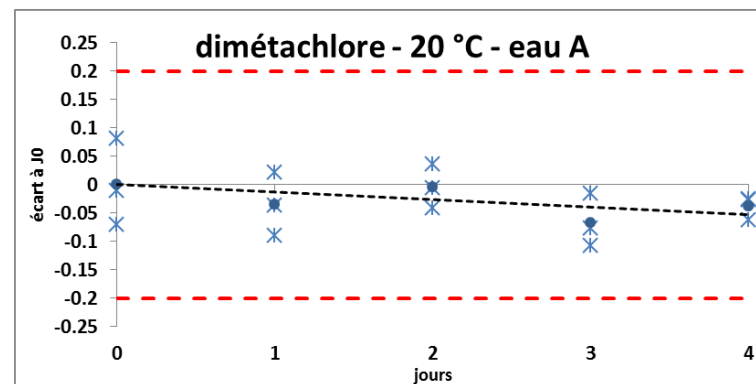
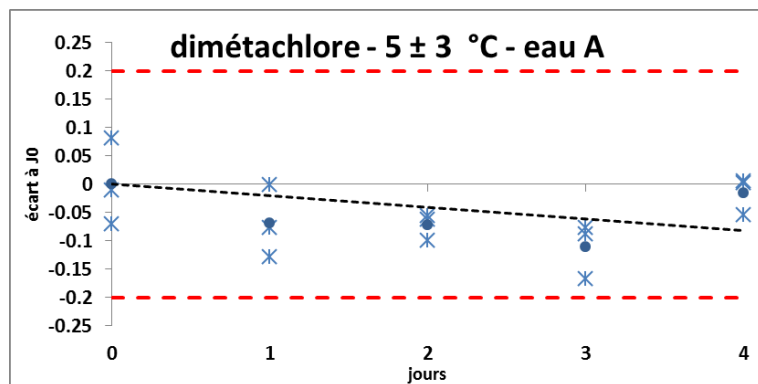


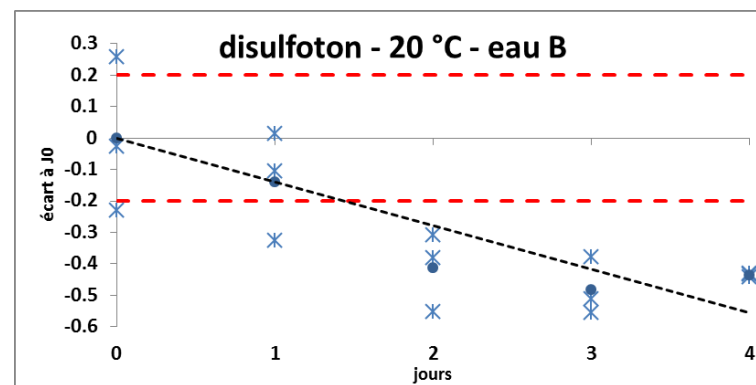
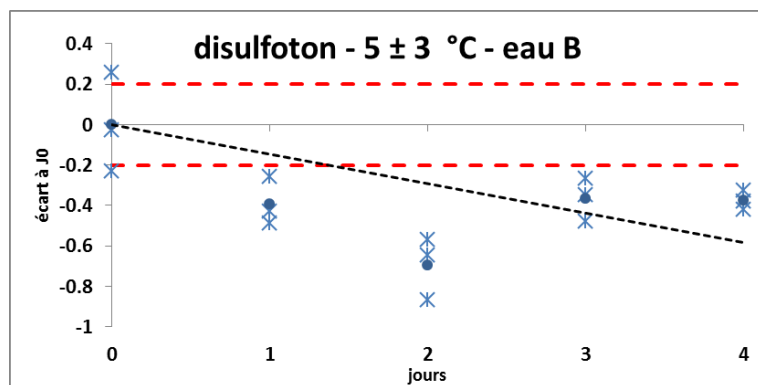
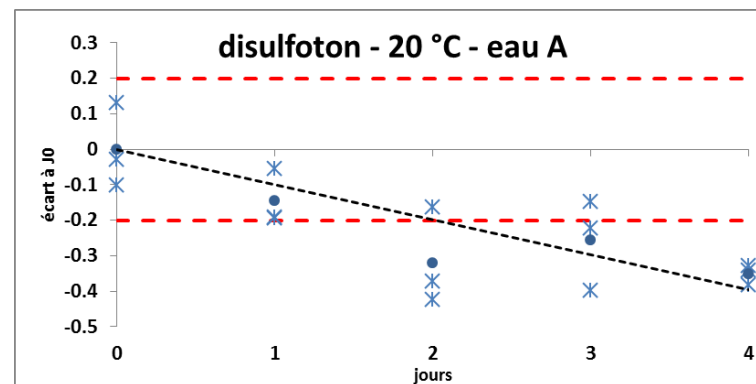
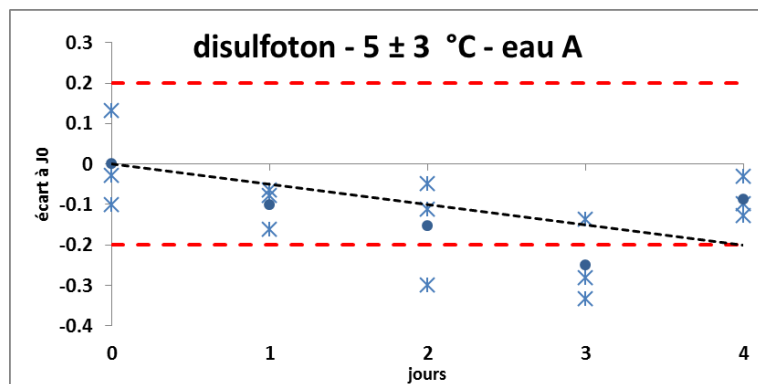


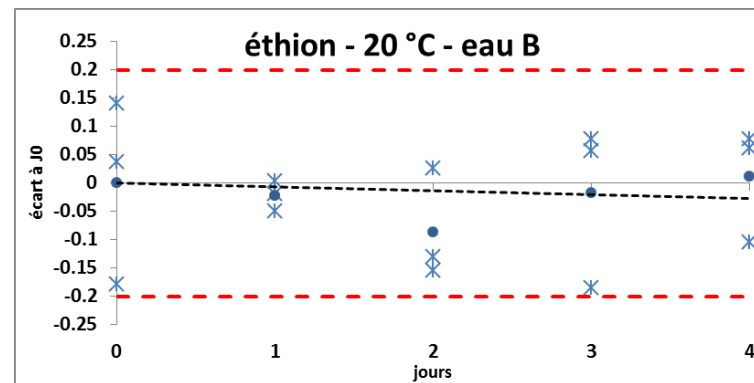
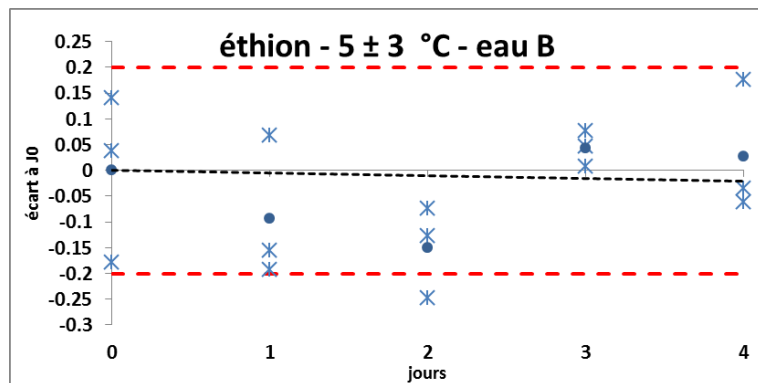
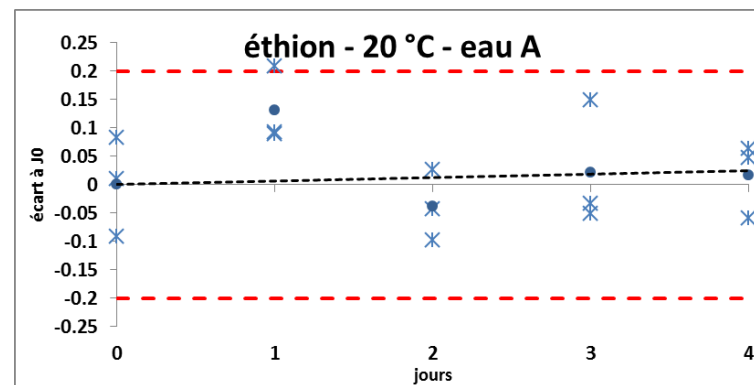
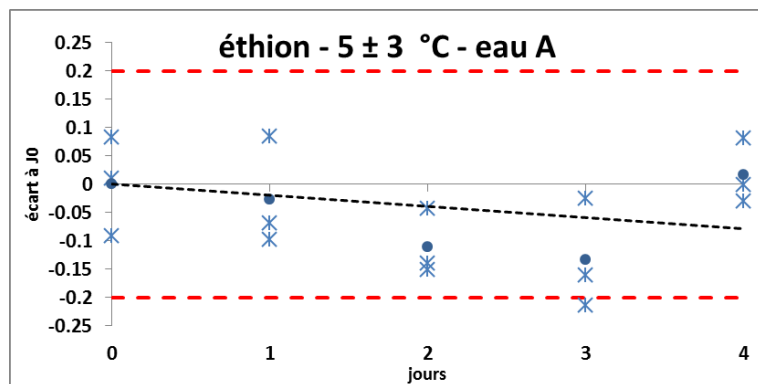


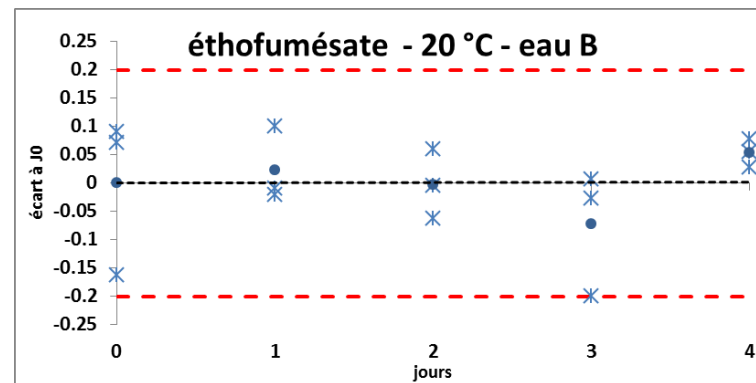
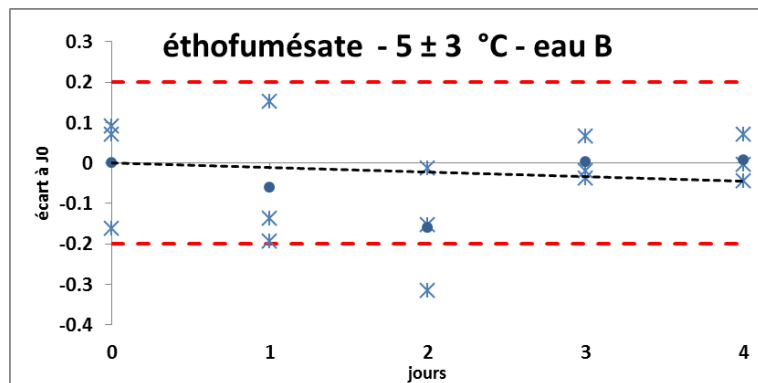
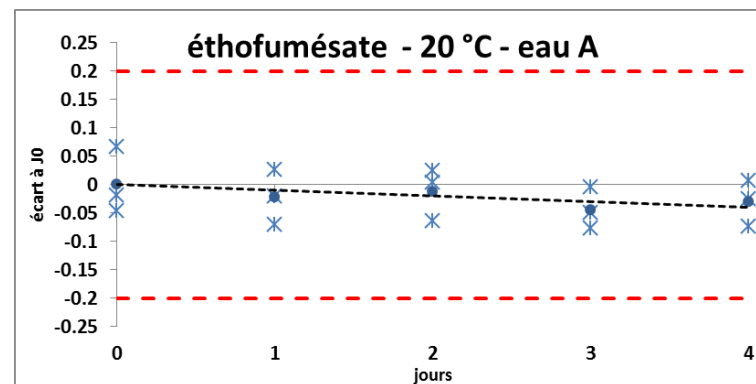
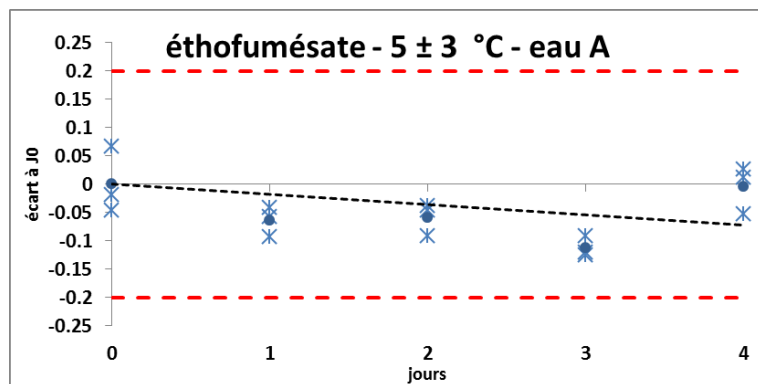


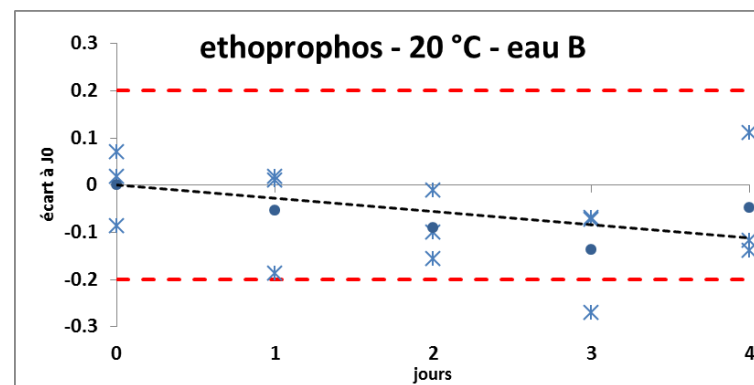
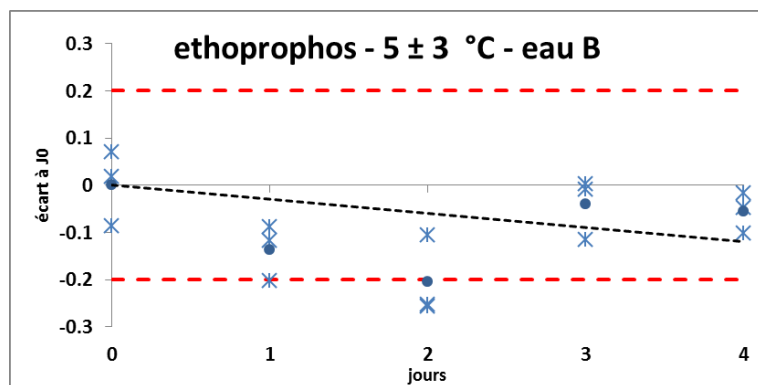
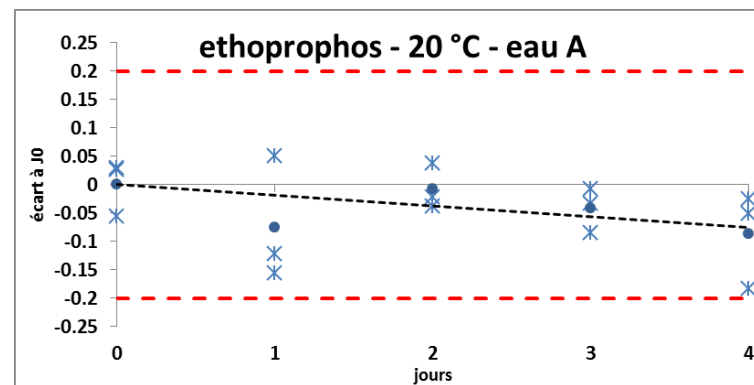
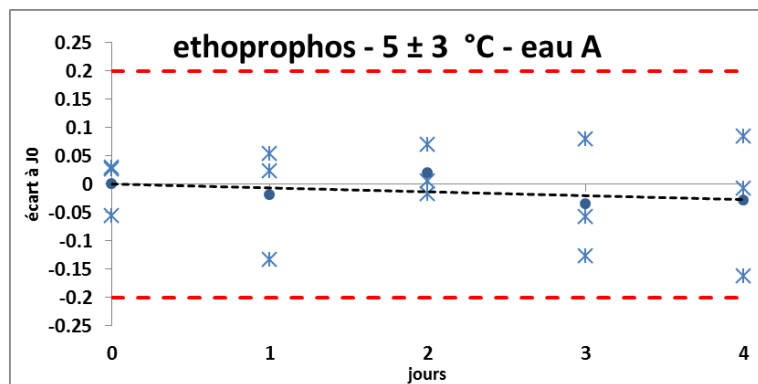


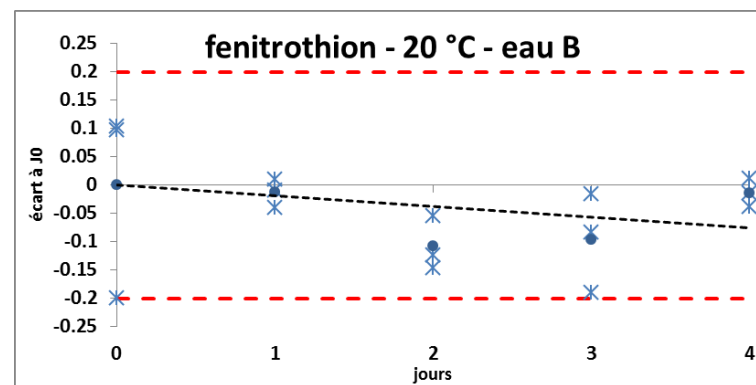
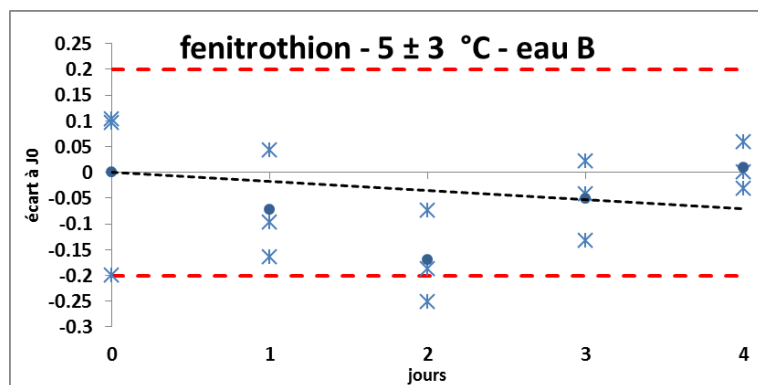
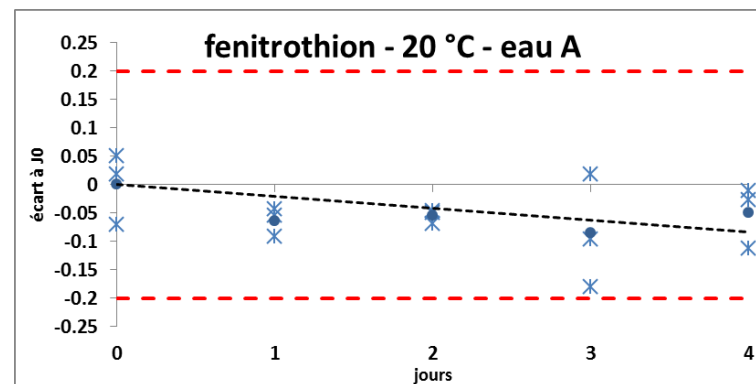
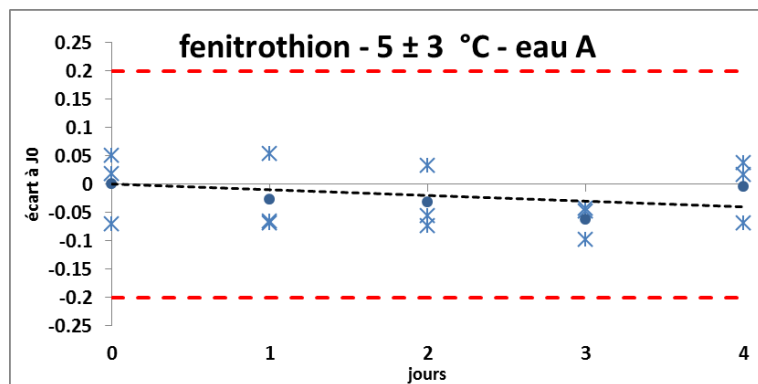


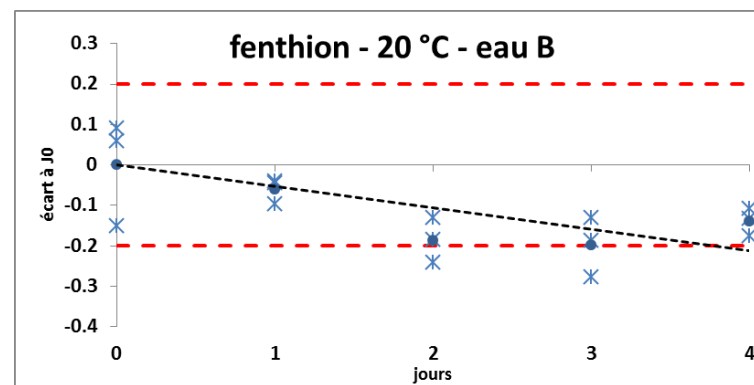
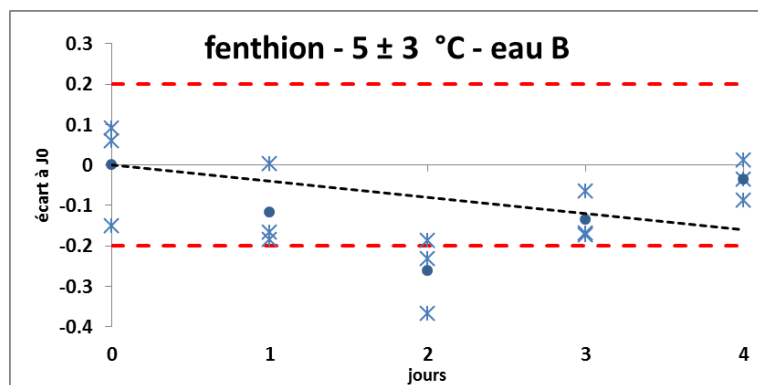
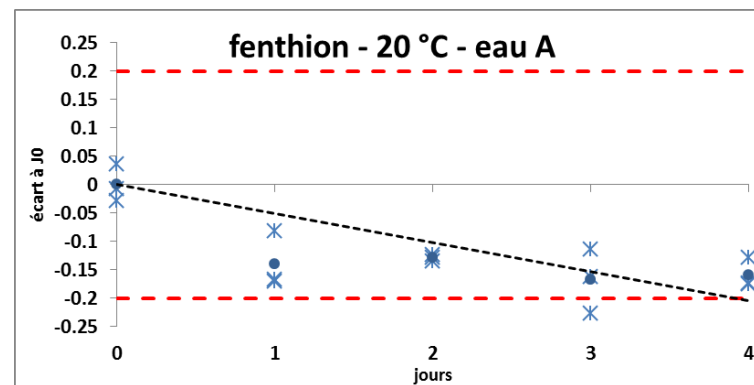
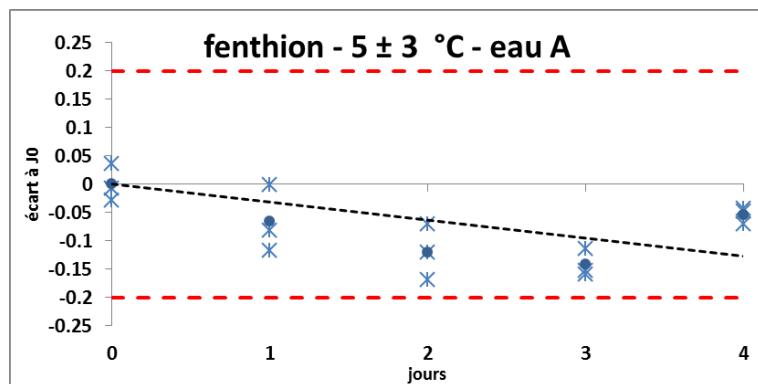


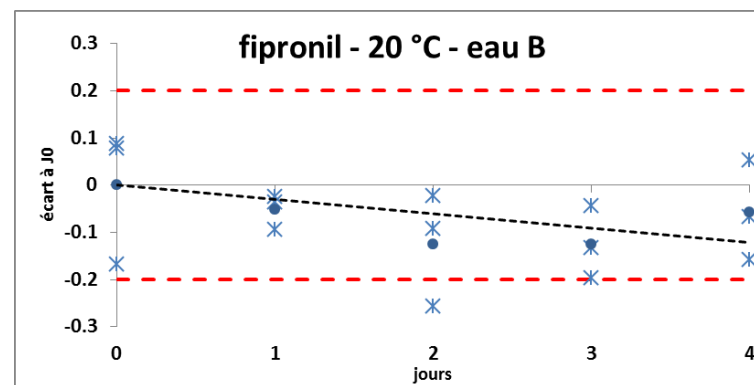
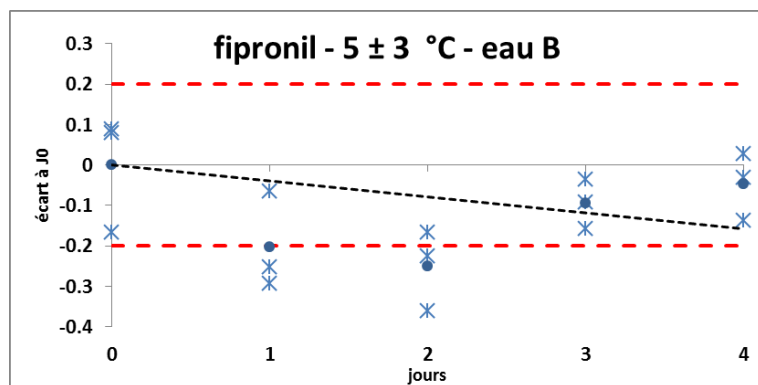
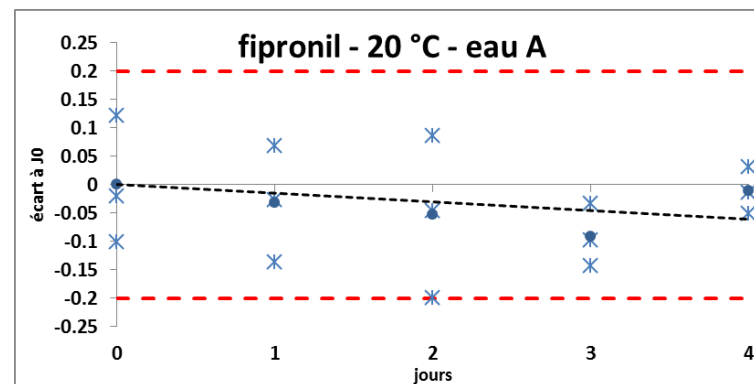
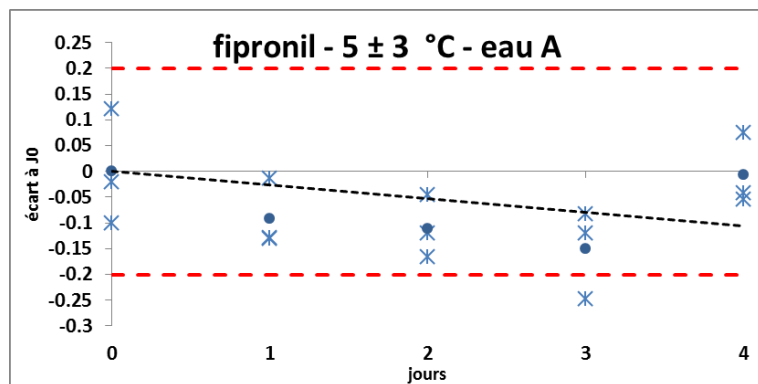


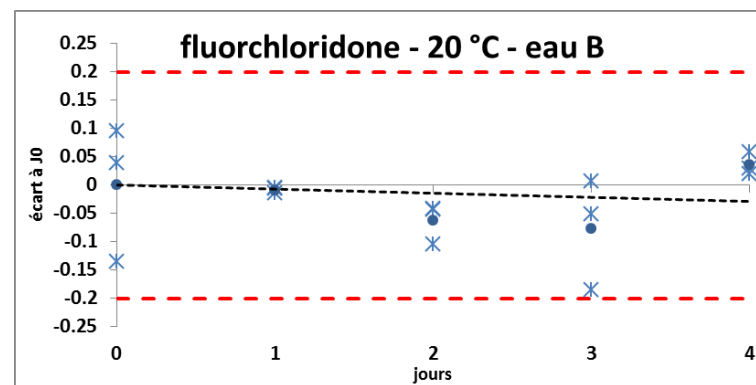
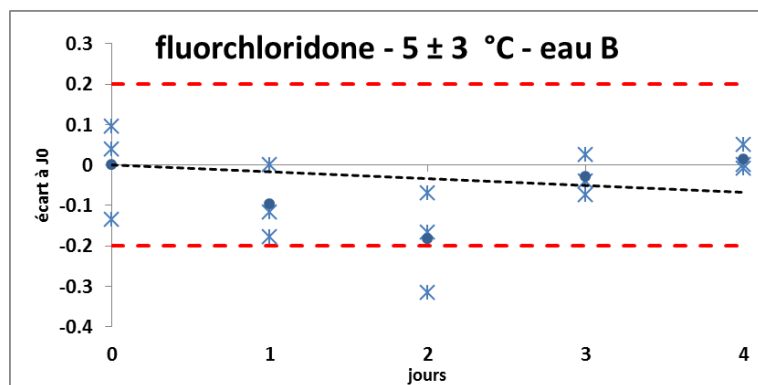
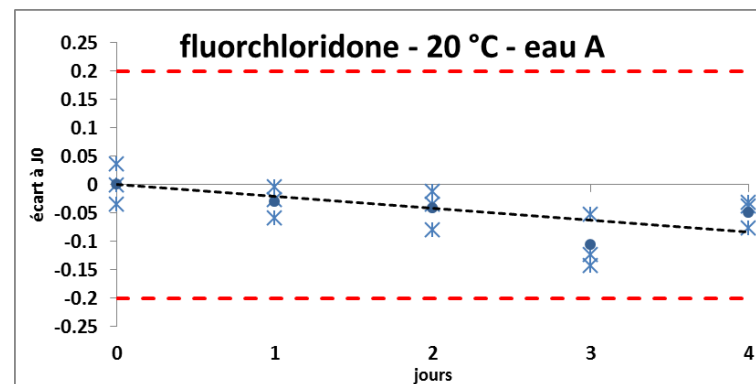
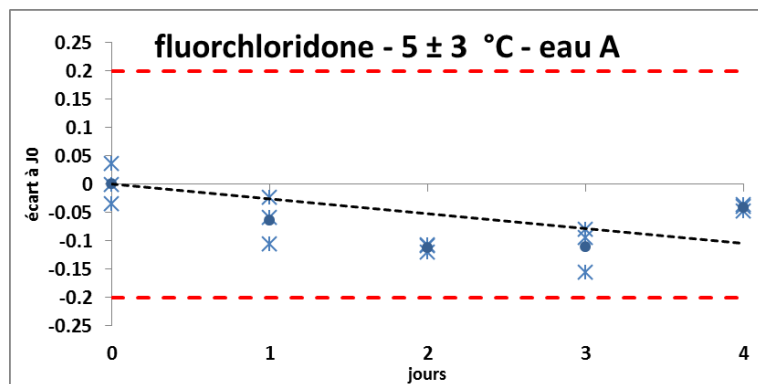


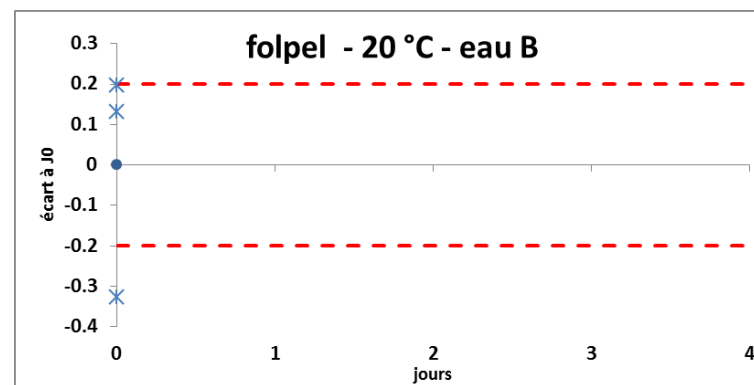
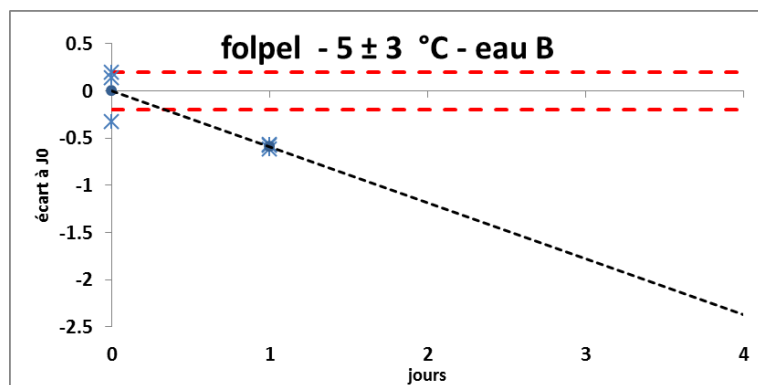
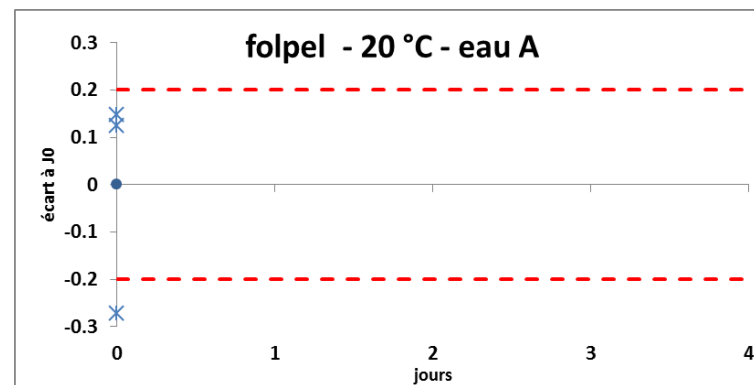
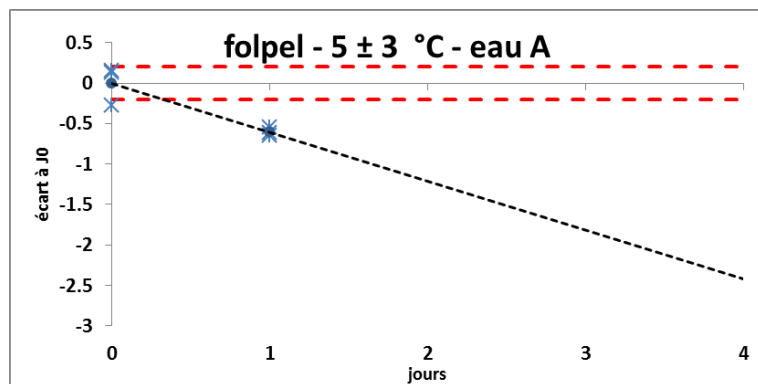


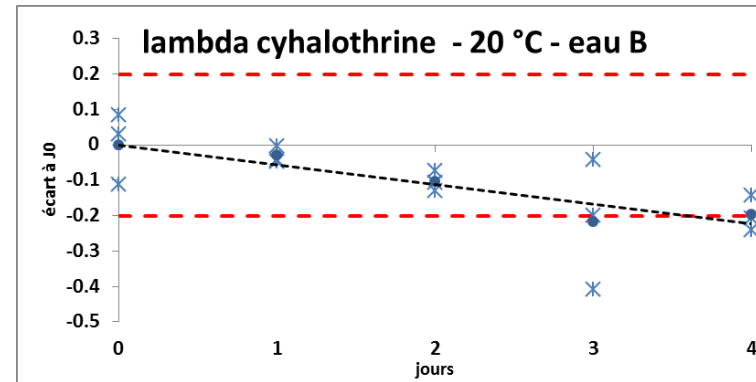
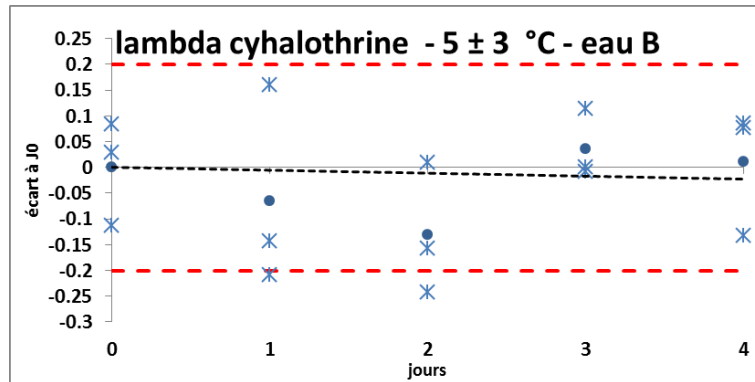
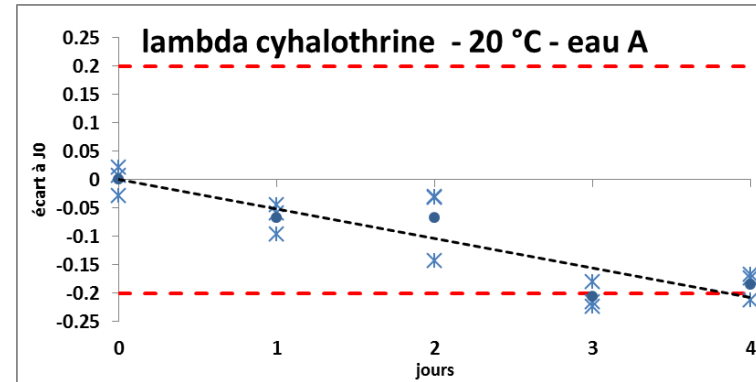
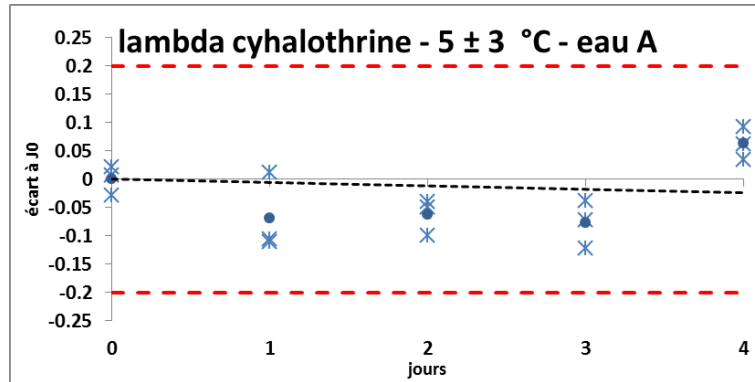


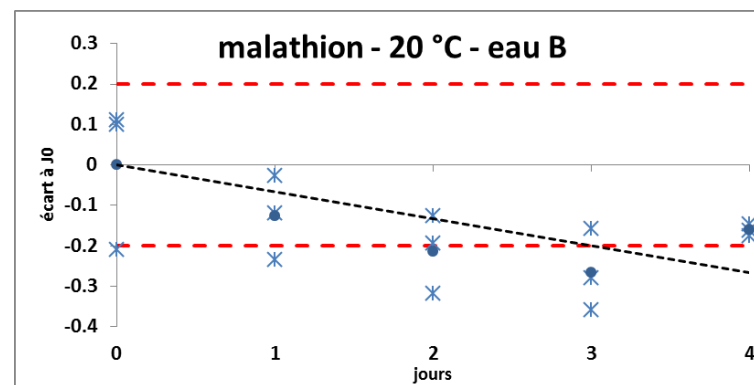
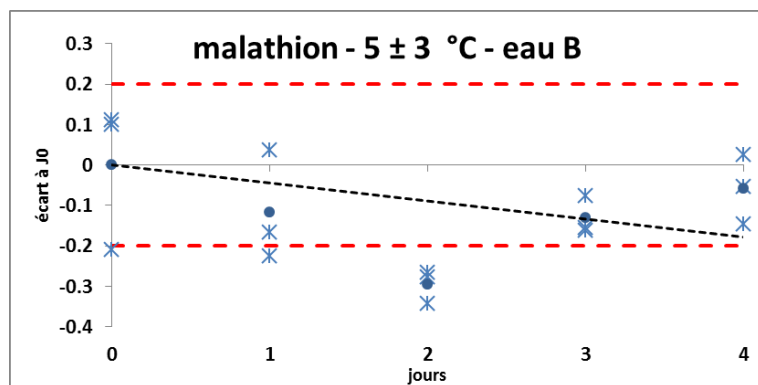
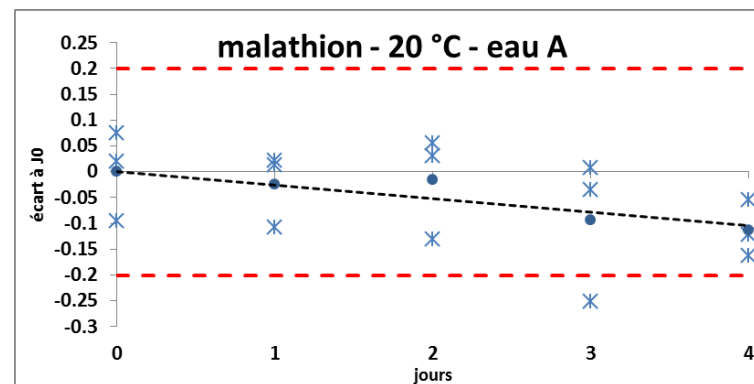
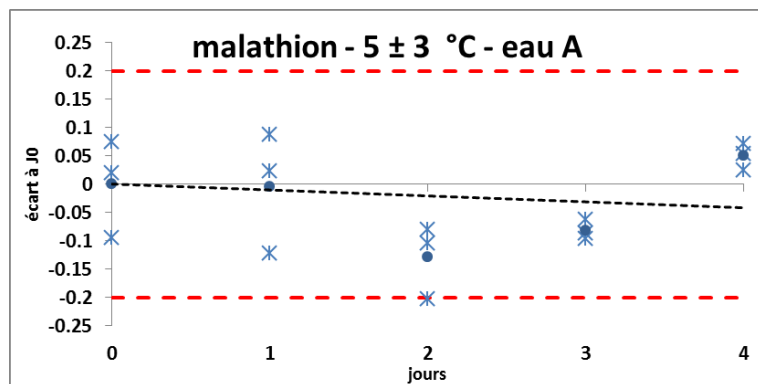


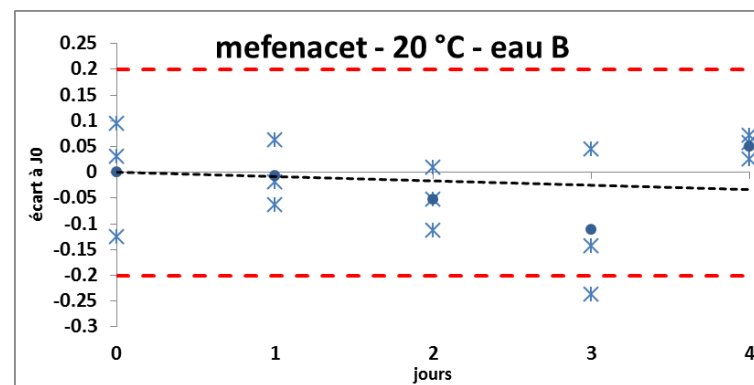
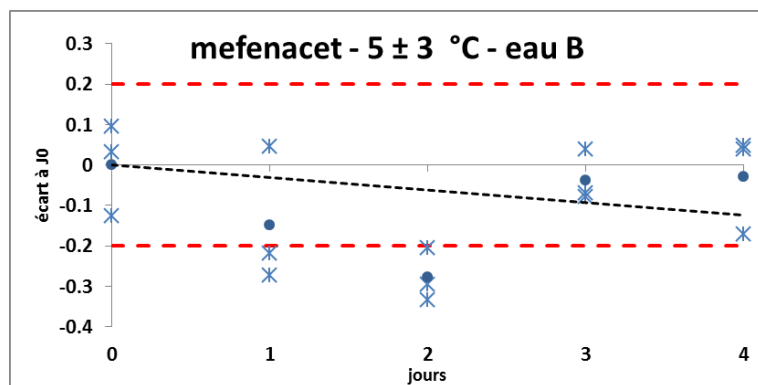
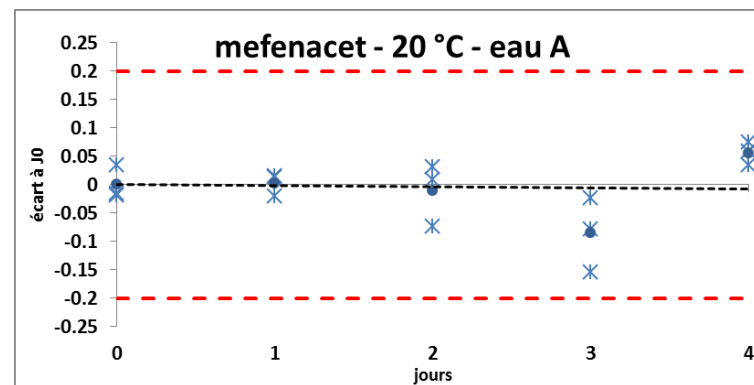
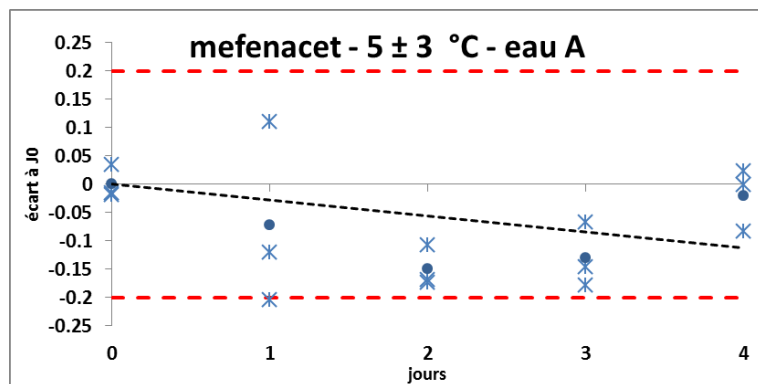


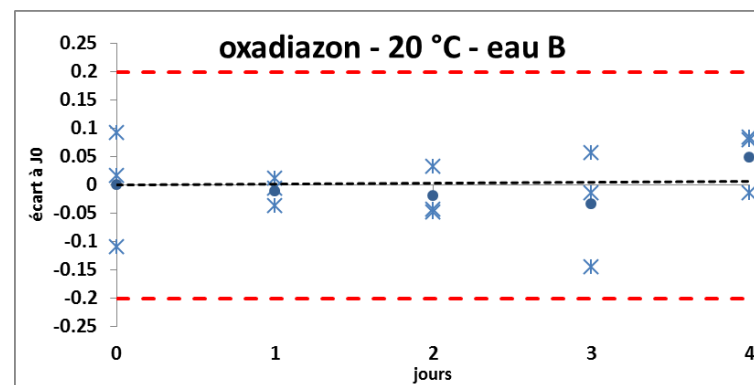
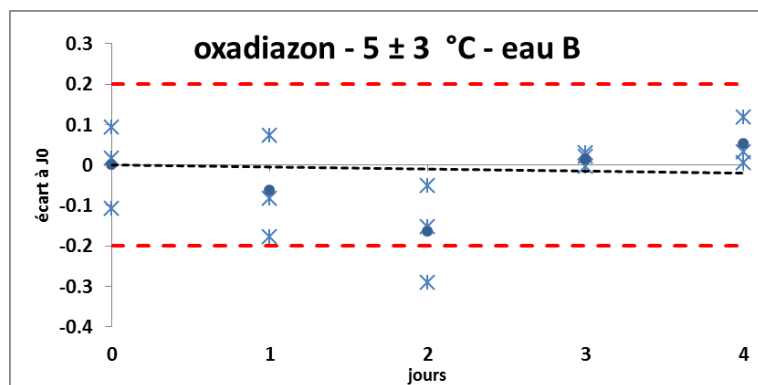
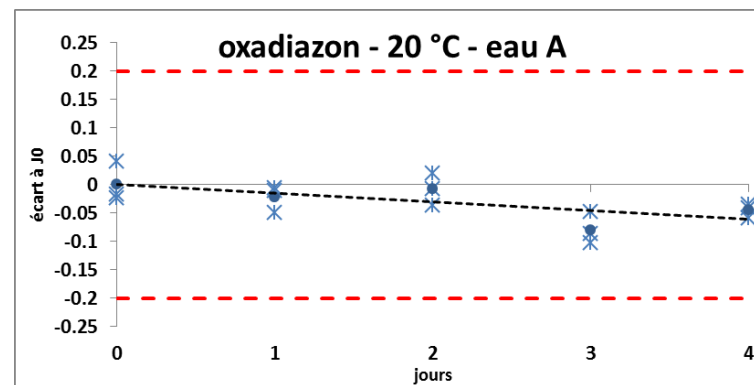
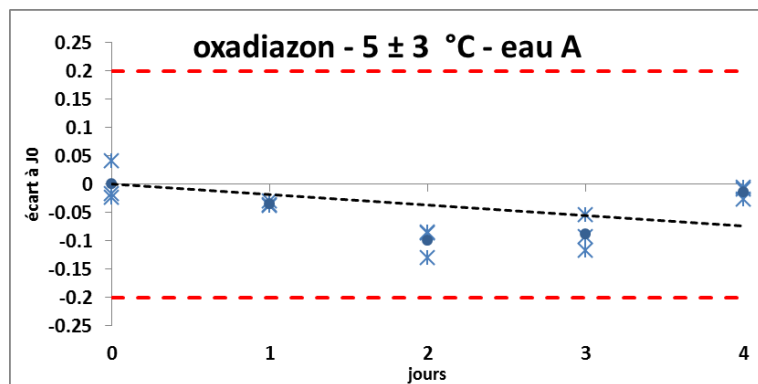


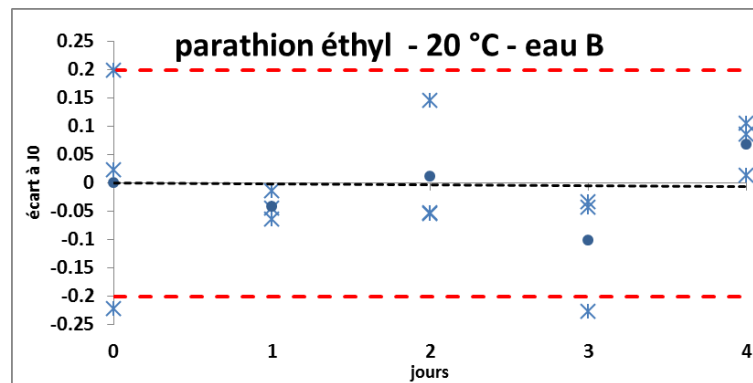
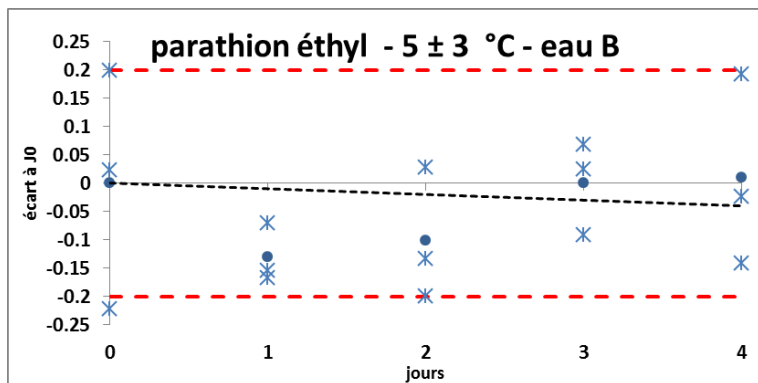
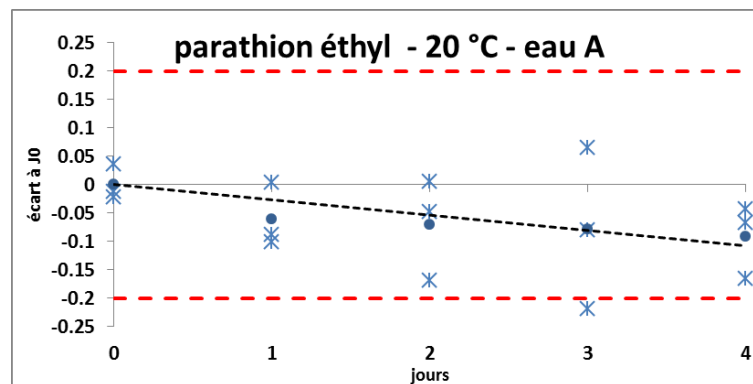
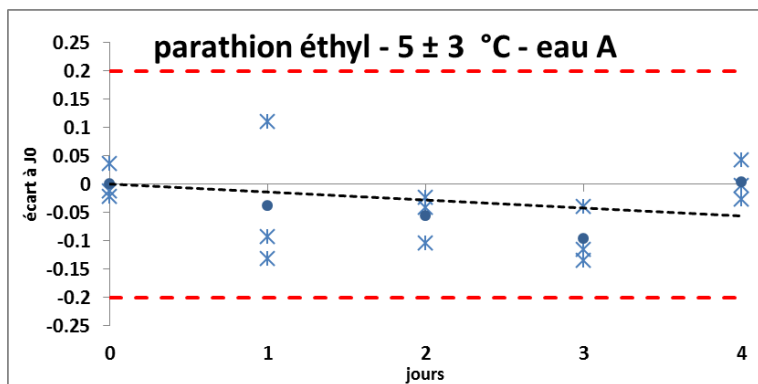


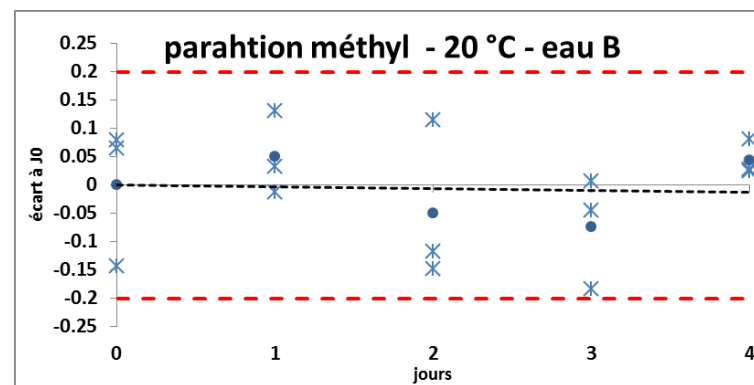
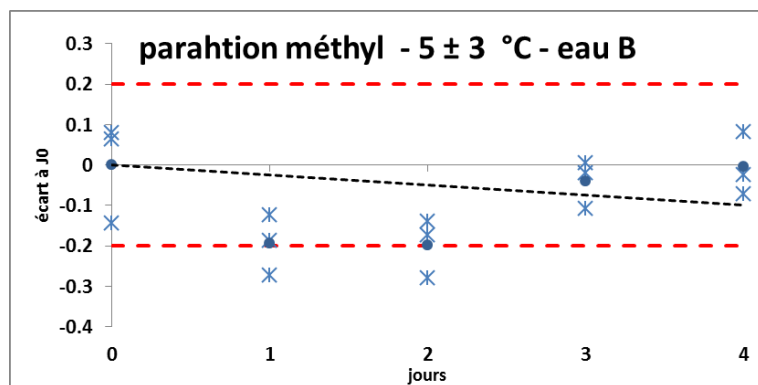
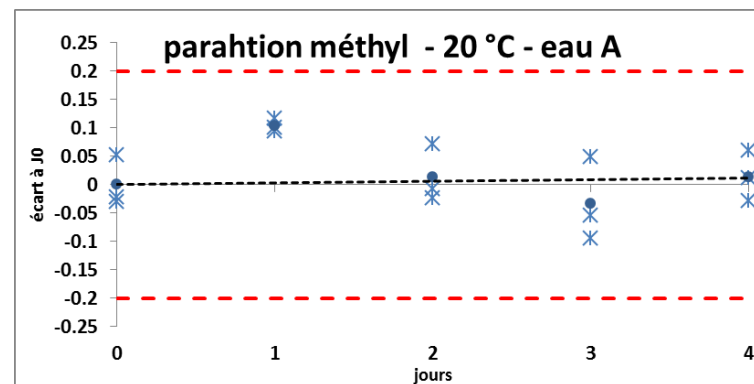
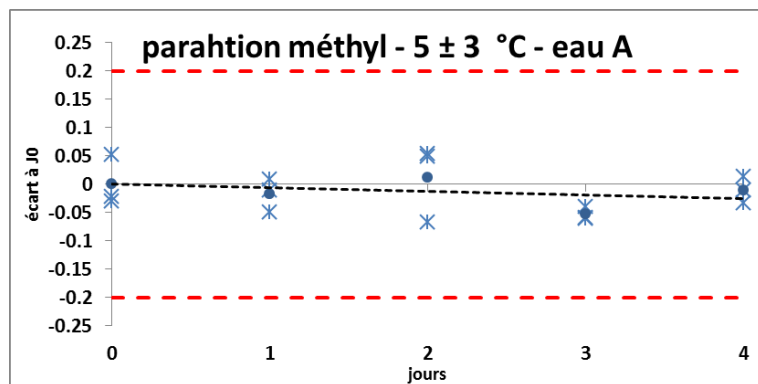


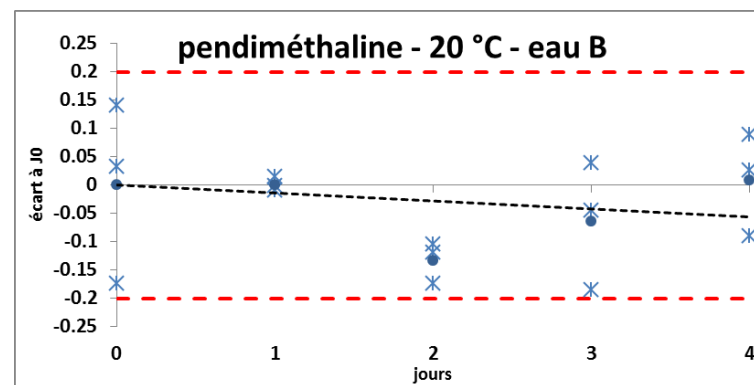
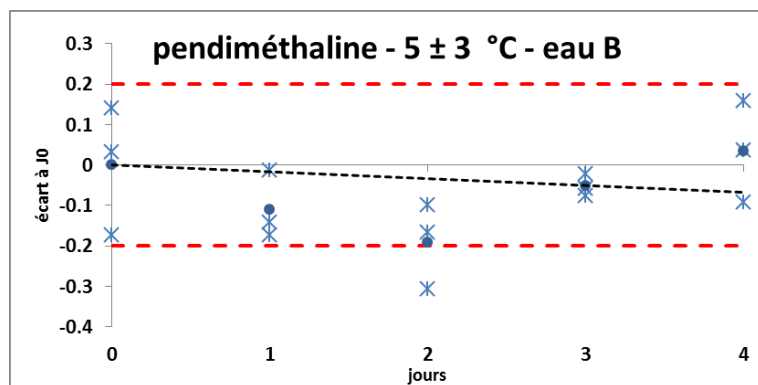
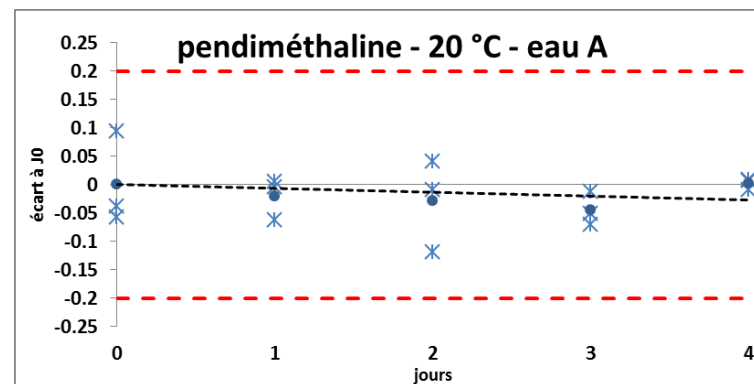
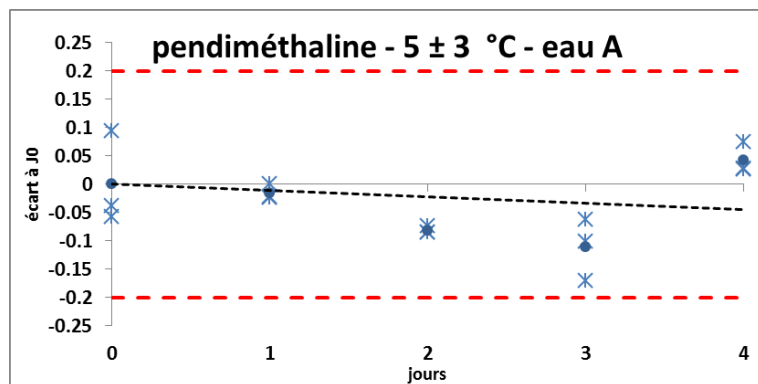


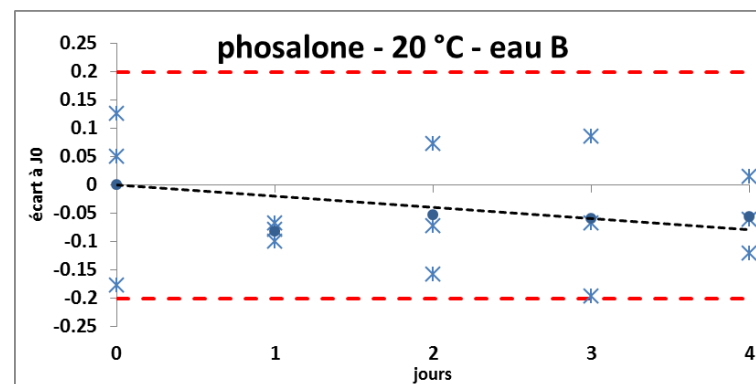
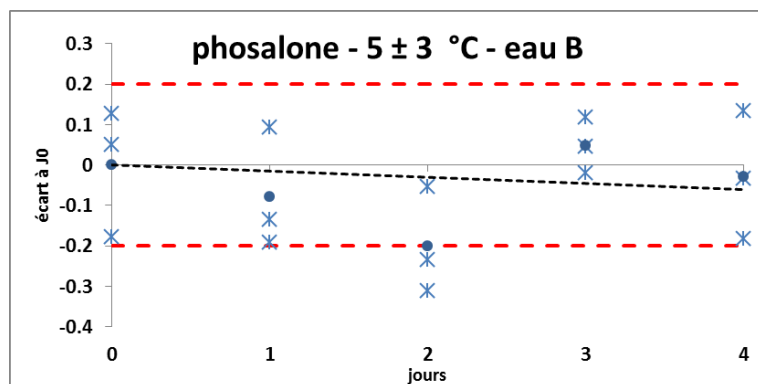
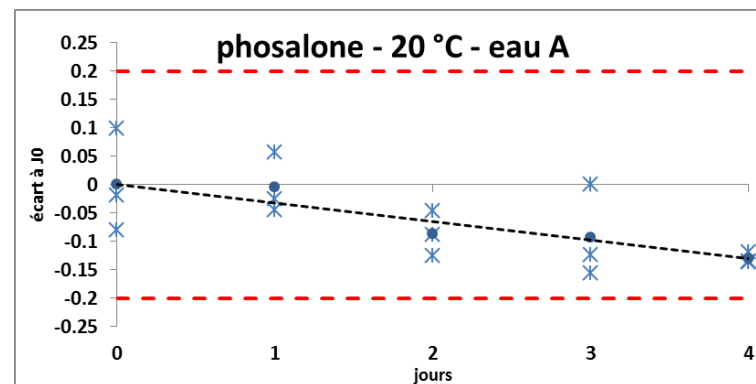
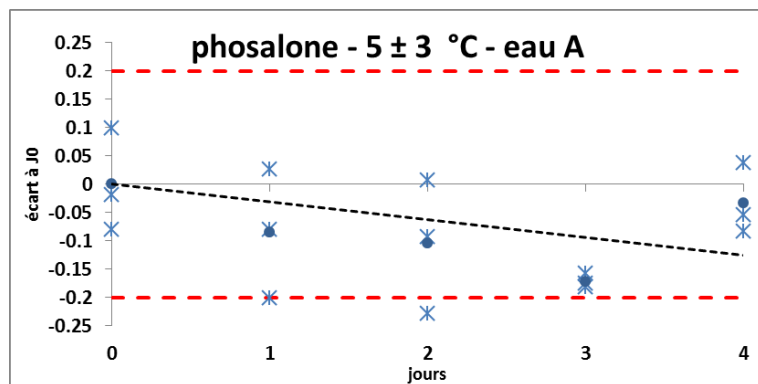


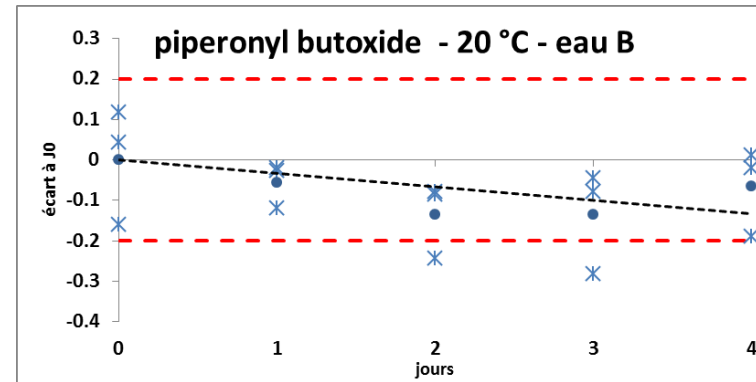
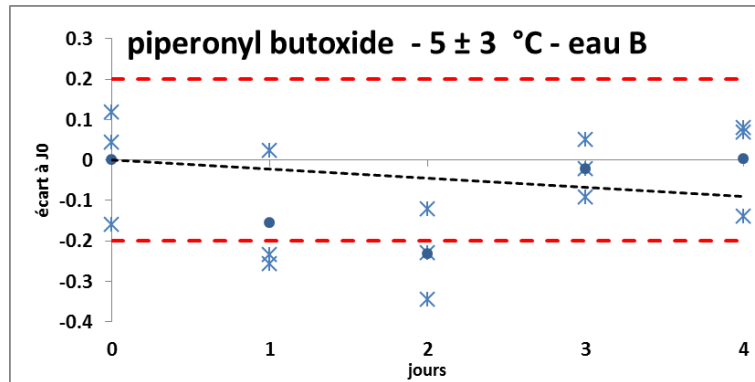
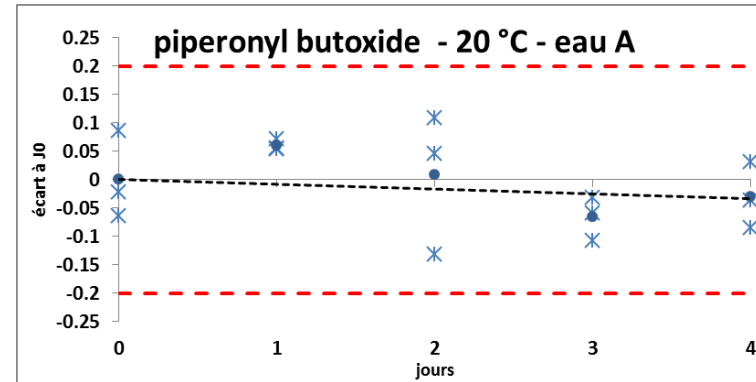
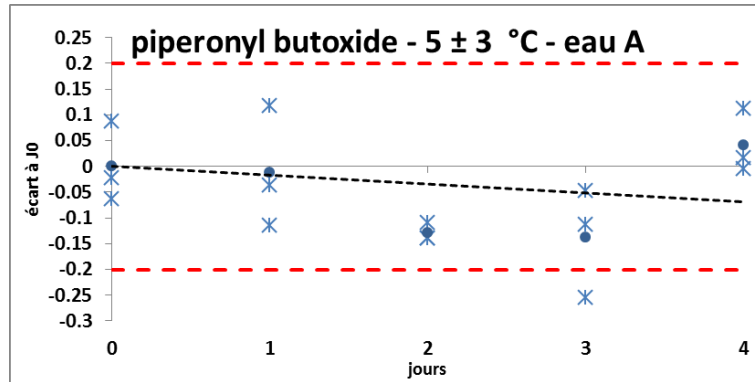


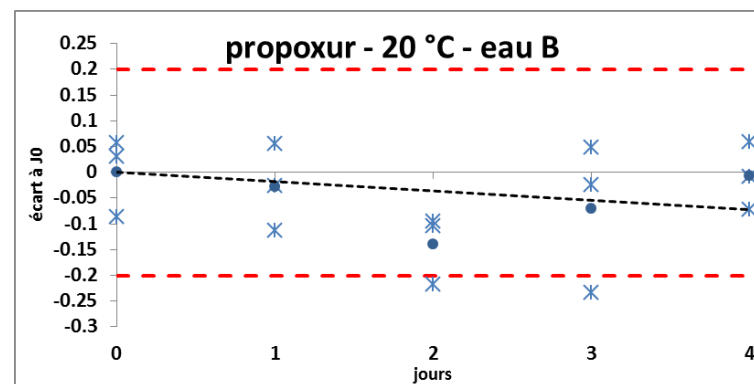
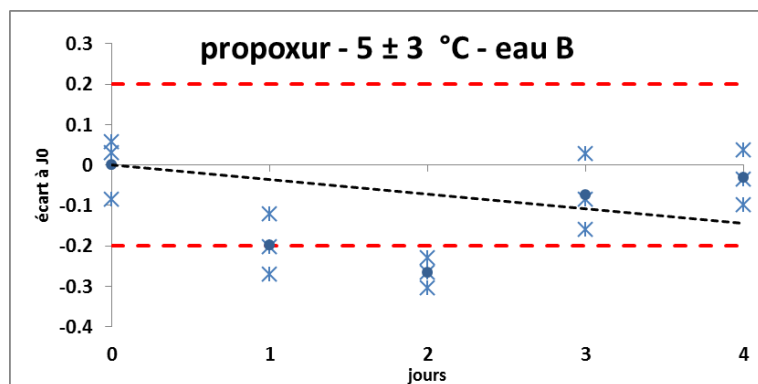
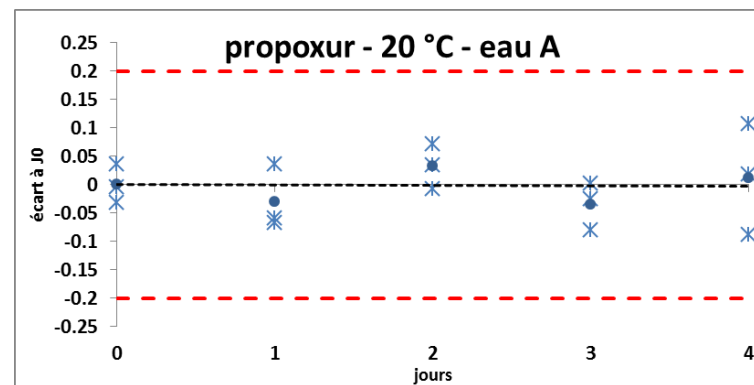
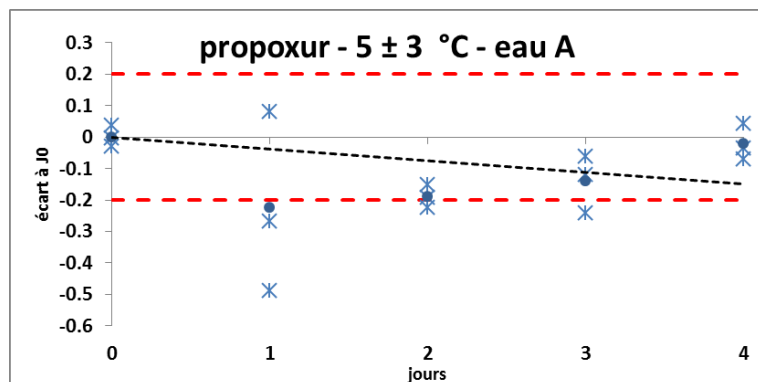


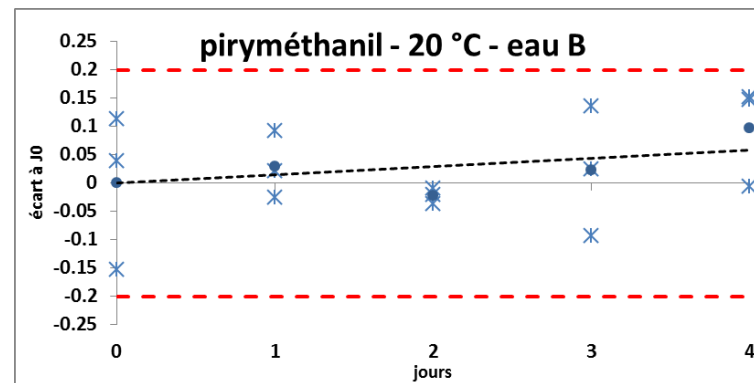
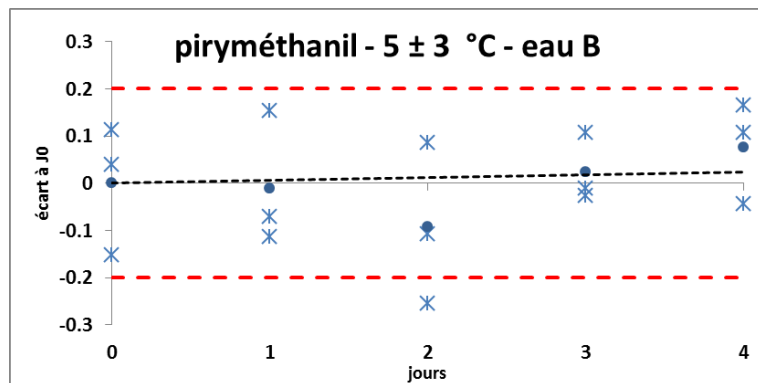
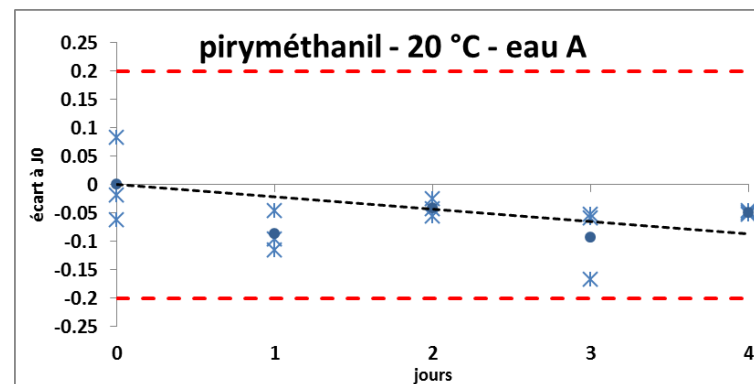
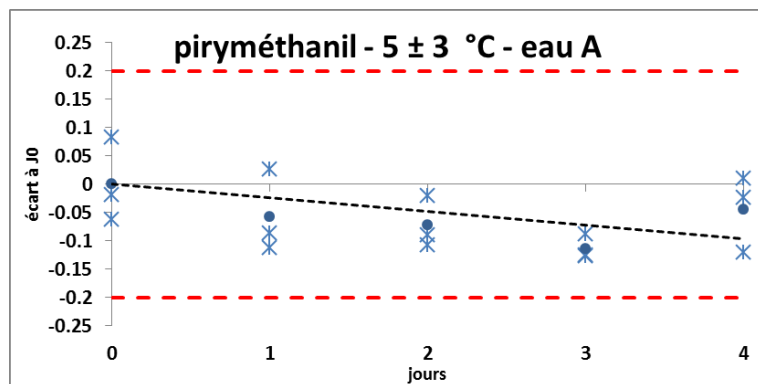


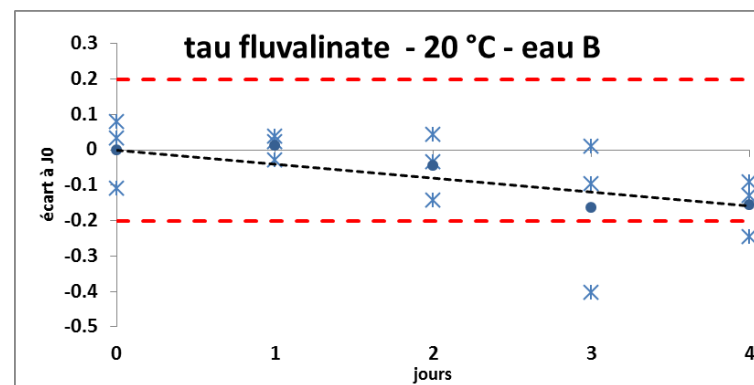
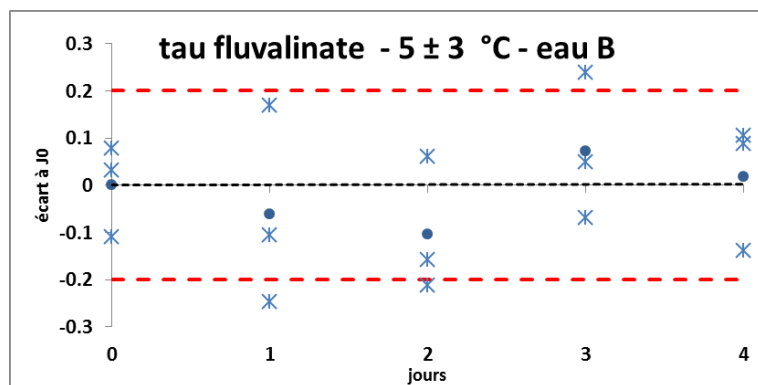
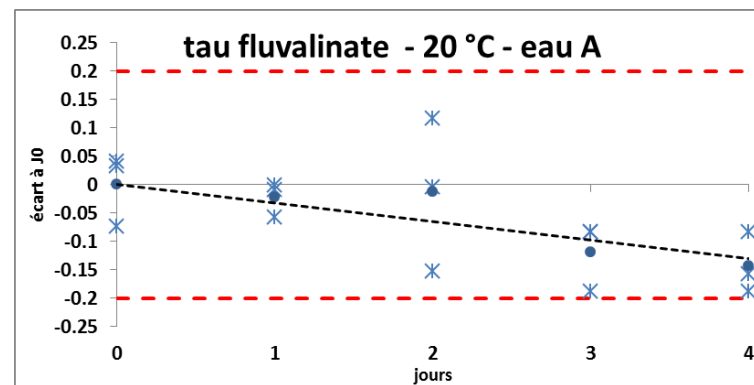
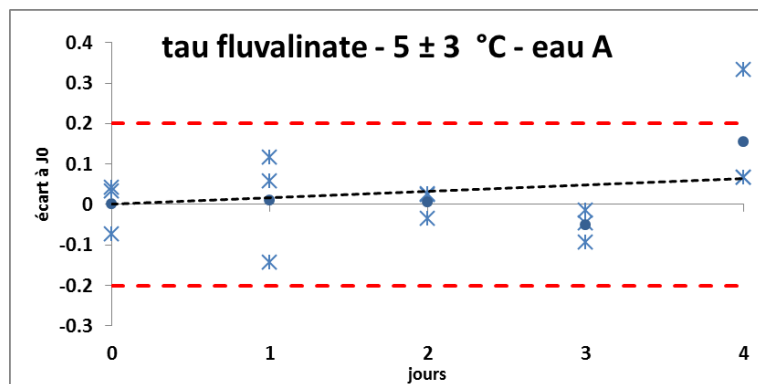


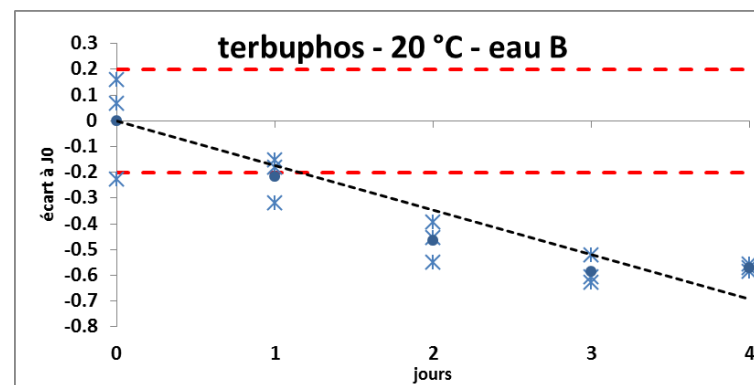
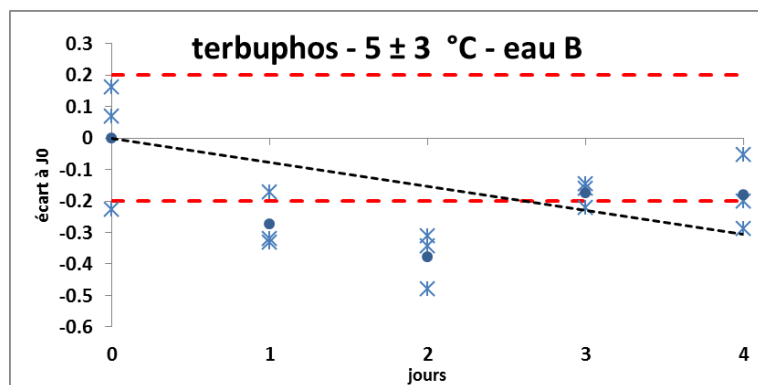
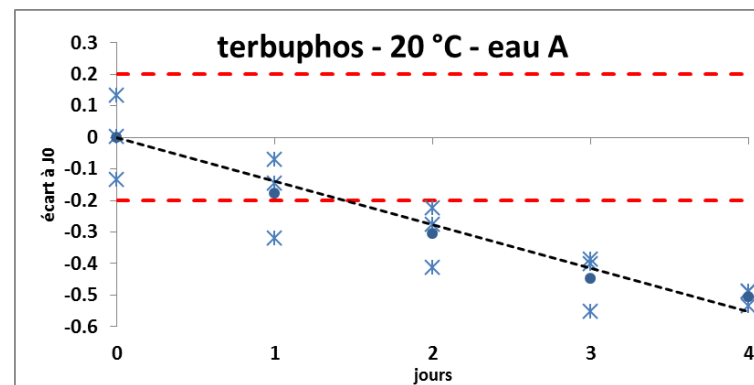
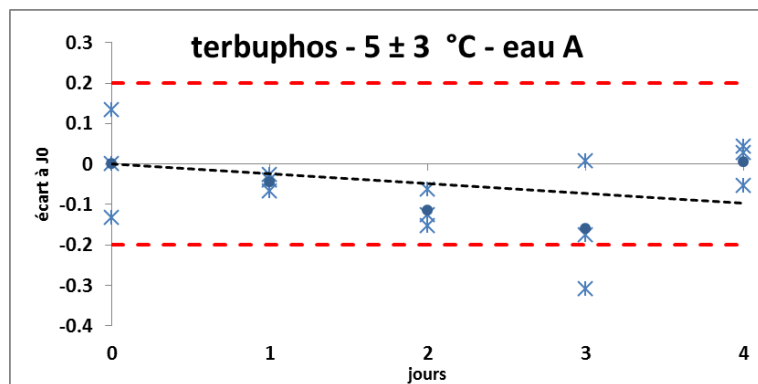


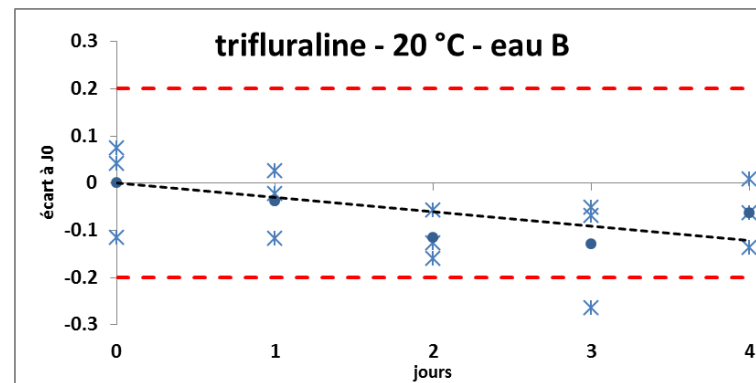
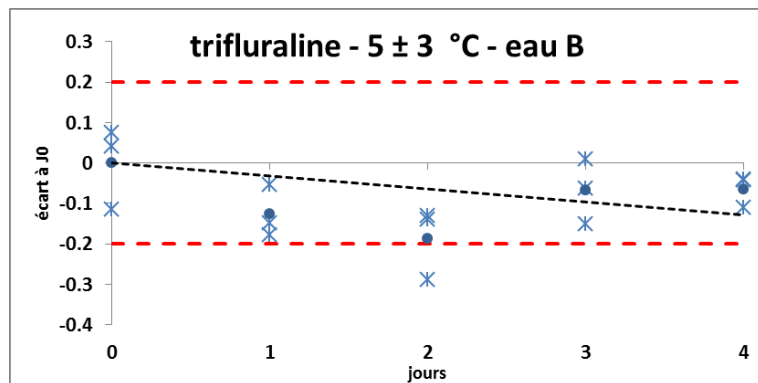
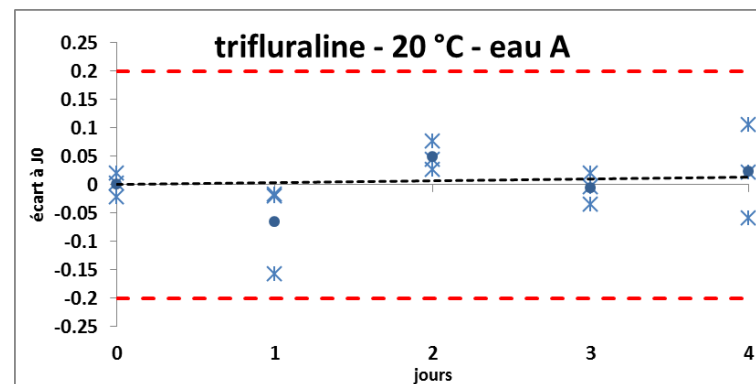
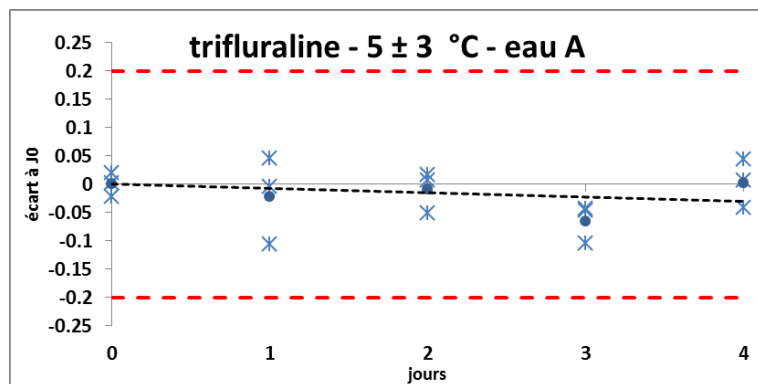














Centre scientifique et technique
Direction des laboratoires
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34
www.brgm.fr