



# Caractérisation de la contamination des eaux souterraines par les pesticides – phase 1

Rapport final

**BRGM/RP 53341-FR**  
septembre 2004

Étude réalisée dans le cadre des opérations  
de Recherche du BRGM PDR03EAU17

**L. Amalric, N. Baran**



Mots clés : Eaux souterraines, phytosanitaires, tendances, directive cadre, incertitudes analytiques

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

**Amalric L., Baran N.** (2004) – Caractérisation de la contamination des eaux souterraines par les pesticides – phase 1. Rapport final. BRGM/RP-53341-FR, 46p, 13 ill., 1 annexe.

© BRGM, 2004, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

## Synthèse

La question de l'évaluation des tendances d'évolution de la qualité des eaux souterraines se pose à différents titres (évaluation des risques d'exposition, exigences de la Directive Cadre sur l'Eau,...). Les bilans annuels publiés par l'Ifen depuis 1997 ne permettent pas de répondre à cette question car ils ne constituent qu'un état des lieux pour une année donnée sans comparaison avec les années précédentes. Face à ce constat et pour répondre aux exigences de la Directive Cadre sur l'Eau, l'Ifen a demandé au BRGM et à Armines, après une phase de développement d'outils adaptés, d'essayer de caractériser l'état des eaux souterraines vis à vis des pesticides, d'identifier les tendances d'évolution et de mettre en évidence les problèmes inhérents à la collecte actuelle des données et à leur utilisation.

La première phase du projet – qui fait l'objet de ce rapport - a pour but d'évaluer les incertitudes analytiques sur les mesures de phytosanitaires dans le secteur de la nappe de la Craie du Nord, premier site d'étude retenu au terme d'un inventaire des données disponibles. Parallèlement aux travaux du BRGM, Armines met en œuvre différents outils géostatistiques pour dégager des tendances d'évolution.

Sur le secteur étudié, trois laboratoires effectuent l'essentiel des analyses phytosanitaires pour le compte des différents producteurs de mesure (DDASS, Agence de l'Eau Artois Picardie,...). Une enquête a été menée auprès de ces trois laboratoires et les résultats de l'étude ont permis de déterminer pour les molécules les plus retrouvées dans ce secteur les coefficients de variabilité inter et intra-laboratoires, coefficients qu'il convient de prendre en compte dans l'étude géostatistique. Pour une molécule donnée, ce coefficient semble relativement constant quelque soit le niveau de concentration alors qu'il peut varier d'un facteur 3 d'une molécule à une autre.



# Sommaire

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. Cadre de l'étude et objectifs .....</b>                           | <b>9</b>  |
| <b>2. Choix du site d'étude.....</b>                                    | <b>11</b> |
| <b>3. Méthodologie appliquée pour la détermination des incertitudes</b> |           |
| <b>analytiques .....</b>  | <b>21</b> |
| 3.1. ANALYSES DES RÉSULTATS.....  | 22        |
| 3.2. LABORATOIRES INTERVENANT SUR LE SITE DE LA CRAIE DU NORD....       | 24        |
| 3.3. ESTIMATION DES INCERTITUDES DES RÉSULTATS.....                     | 28        |
| 3.3.1. Incertitudes de la profession.....                               | 28        |
| 3.3.2. Incertitudes intra-laboratoire .....                             | 31        |
| 3.3.3. Comparaison des incertitudes .....                               | 32        |
| <b>4. Conclusion .....</b>  | <b>35</b> |



## Liste des illustrations

|   |    |
|---|----|
| Illustration 1 : Nombre d'années de suivi pour les points concernant les eaux souterraines (source Ifen).....   | 13 |
| Illustration 2 : Nombre moyen de prélèvements par point d'eau souterraine (source Ifen) .....   | 14 |
| Illustration 3 : Nombre total d'analyses disponibles par point d'eau souterraine (source Ifen) .....  | 15 |
| Illustration 4 : Nombre d'analyses quantifiées par point d'eaux souterraines (source Ifen).....   | 16 |
| Illustration 5 : Nombre de substances phytosanitaires quantifiées par point d'eau souterraine (source Ifen) .....   | 17 |
| Illustration 6 : Synthèse des avantages et inconvénients de quelques secteurs susceptibles d'être retenus pour l'étude des tendances (source Ifen) .....  | 18 |
| Illustration 7 : Limite du secteur étudié et localisation des points d'analyse (provisoire) .....   | 19 |
| Illustration 8 : Liste des molécules donnant des résultats supérieurs à la limite de quantification et nombre de résultats (Nb), dans l'aquifère de la craie du nord. DIA : Desisopropylatrazine, DEA : Deséthylatrazine, HCH : hexachlorocyclohexane. .... | 22 |
| Illustration 9 : Gamme des concentrations mesurées pour les 10 molécules retenues.....  | 23 |
| Illustration 10 : Méthodes et limites de quantification (LQ en µg/l) annoncées par chaque laboratoire .....   | 27 |
| Illustration 11: Incertitude de la profession (ou coefficient de reproductibilité CV <sub>R</sub> ) pour chaque molécule, en fonction de la concentration (C). out : en dehors du domaine expérimental. ....  | 30 |
| Illustration 12 : Incertitude intra laboratoire pour chaque molécule, exprimée en %, pour le laboratoire 3 qui réalise la majorité des analyses pour la nappe de la craie du Nord.....  | 32 |
| Illustration 13 : Comparaison des incertitudes intra laboratoire et inter laboratoire pour chaque molécule, exprimée en %. ....   | 33 |

## Liste des annexes

Annexe 1 : Questionnaire relatif aux méthodes d'analyse des pesticides dans les eaux.  
Réponses des laboratoires



# 1. Cadre de l'étude et objectifs

Depuis 1997, l'Ifen réalise un bilan annuel de la contamination des eaux par les phytosanitaires sur la base des données recueillies auprès de différents producteurs. A l'issue du 6ème bilan annuel, la question de l'évolution de la contamination, notamment dans les eaux souterraines, se pose. La réponse à ce point est cruciale à différents niveaux. En effet, qu'il s'agisse d'évaluer des risques liés à l'exposition aux phytosanitaires via l'eau, ou de répondre aux exigences imposées par la Directive Cadre en terme de caractérisation de l'état des masses d'eaux ou d'inversion des tendances, l'évaluation de la contamination actuelle est un point primordial.

Les premières difficultés qui apparaissent pour répondre à cette question sont liées à l'hétérogénéité des données tant dans leur qualité que leur quantité, au cours d'une année mais aussi d'une année à l'autre.

Face à ce constat, l'Ifen a sollicité le BRGM et Armines pour essayer de caractériser le niveau et l'évolution de la contamination des eaux souterraines ou, si cette approche n'est pas réalisable, de faire un inventaire précis des problèmes rencontrés dans l'utilisation et l'interprétation des données, inventaire qui devrait permettre de proposer des solutions d'amélioration de la collecte de données.

La première phase du projet est une étape préliminaire pour juger de la faisabilité du projet (phase 2 - optionnelle) dans son ensemble. Cette première phase comporte plusieurs volets. Dans un premier temps à l'aide d'un screening rapide, un secteur d'étude doit être choisi. En effet, il a été décidé de se focaliser en première approche sur une région donnée, correspondant à un aquifère plutôt que de travailler à l'échelle nationale. Sur ce secteur une première estimation de l'incertitude de la mesure analytique est réalisée en collaboration avec les laboratoires travaillant dans ce secteur pour les différents producteurs de données (DDASS, Agence de l'Eau,...). Les tendances d'évolution sont étudiées plus précisément par Armines ; le BRGM apporte son expertise sur le comportement des phytosanitaires et les aspects hydrogéologiques de manière à orienter cette approche statistique.

Ce rapport fait un bilan des travaux menés au cours de la première phase du projet.



## 2. Choix du site d'étude

Différents critères ont été listés afin de choisir un site d'étude sur lequel les premiers traitements sont réalisés.

Tout d'abord il paraît évident et important de se focaliser sur un secteur pour lequel le nombre d'années de suivi et la fréquence de prélèvement est élevée ce qui offre le plus de chances d'apprécier une tendance d'évolution de la qualité des eaux souterraines. Il apparaît toutefois difficile de fixer des valeurs minimales à ces deux paramètres. En effet, le nombre d'année de suivi « optimal » dépendra du contexte hydrogéologique (temps de réponse des aquifères) mais aussi du contexte climatique, la succession d'années sèches et humides engendrant des réponses particulières.

Concernant la fréquence de prélèvement, là encore le nombre minimal de mesures annuelles dépend du type d'aquifère. Les suivis réalisés par le BRGM sur différents aquifères (nappe de la Craie dans le Gâtinais, nappe des sables de Cuise dans le Val d'Oise ou encore nappe de Beauce,...) révèlent parfois de fortes variations de teneurs d'un mois à l'autre, confirmant la nécessité d'effectuer un suivi à un pas de temps fin quelque soit le type d'aquifère (karst, fissuré ou poreux). Une fréquence de 4 échantillons par an semble être faible, même si elle est assez classiquement adoptée par les réseaux de surveillance.

A ces critères s'ajoutent le nombre de points de mesure. L'évolution des teneurs en phytosanitaires dans un forage ou un piézomètre est conditionnée par les apports effectués en amont de ce point mais aussi par les pratiques culturales et le contexte hydrogéologique à l'aplomb de ce point. Sept piézomètres suivis par le BRGM captant la nappe des sables de Cuise, situés dans un bassin de 3 km<sup>2</sup>, montrent une très forte variabilité des teneurs mais aussi d'évolution d'un forage à l'autre (Baran et al., 2004). Cette variabilité semble effectivement liée aux pratiques culturales à l'aplomb des piézomètres mais aussi à l'hétérogénéité des formations géologiques situées à l'aplomb et à l'amont de ce point. En conséquence, l'hétérogénéité de la qualité de la nappe semble élevée (bien qu'il s'agisse d'un milieu poreux pour lequel on pouvait s'attendre à une certaine homogénéité) et il n'est pas possible de dire si un point est plus représentatif qu'un autre sur ce bassin. En revanche, les exutoires de bassins hydrogéologiques (sources) sont considérés comme apportant des renseignements exploitables et représentatifs, d'abord parce que l'écoulement (et donc le renouvellement de l'eau) est constant mais aussi parce que les paramètres de qualité résultent de l'ensemble des pratiques menées sur le bassin et du contexte hydrogéologique dans son ensemble.

Le contexte hydrogéologique apparaît donc également comme un facteur de compréhension extrêmement important. Pour bien comprendre le transfert des phytosanitaires, il est indispensable de bien connaître le fonctionnement hydrodynamique de la nappe. Un secteur largement étudié sous cet aspect est à privilégier.

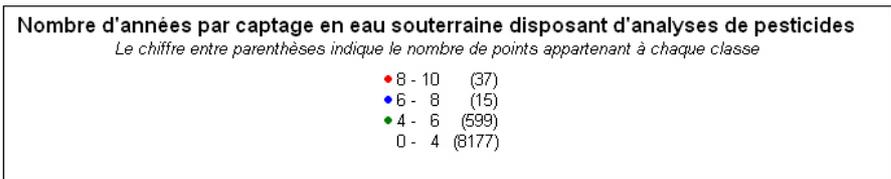
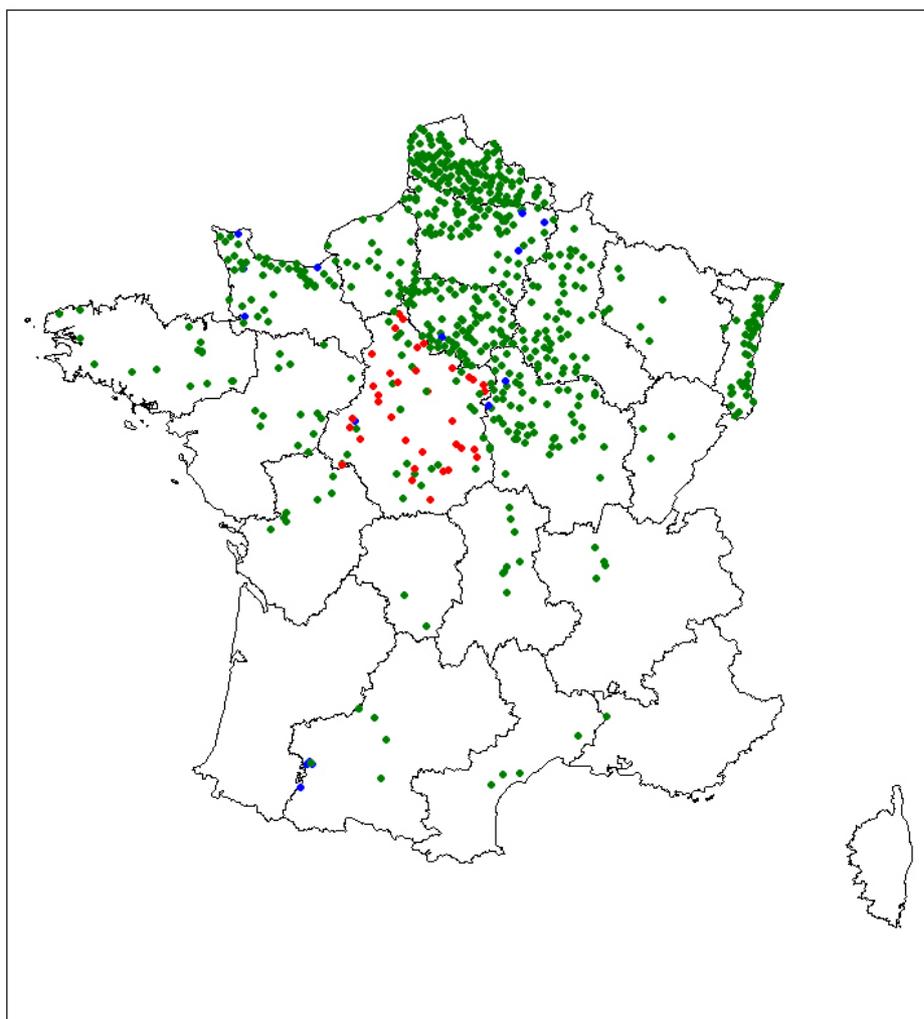
Puisqu'il s'agit de dégager des tendances d'évolution, il apparaît préférable de travailler dans un secteur où des molécules phytosanitaires sont détectées régulièrement, de préférence à des teneurs élevées ou au moins largement supérieures aux limites de quantification des laboratoires.

D'un point de vue strictement analytique et pour approfondir la question des incertitudes analytiques, d'autres critères sont ajoutés à cette liste. D'abord il est nécessaire de travailler sur un secteur où plusieurs laboratoires interviennent. Un nombre de trois ou quatre laboratoires apparaît comme un bon compromis : le travail à effectuer reste réaliste et réalisable tout en apportant un bon aperçu sur les conditions extrêmes de dispersion des résultats sur un même site.

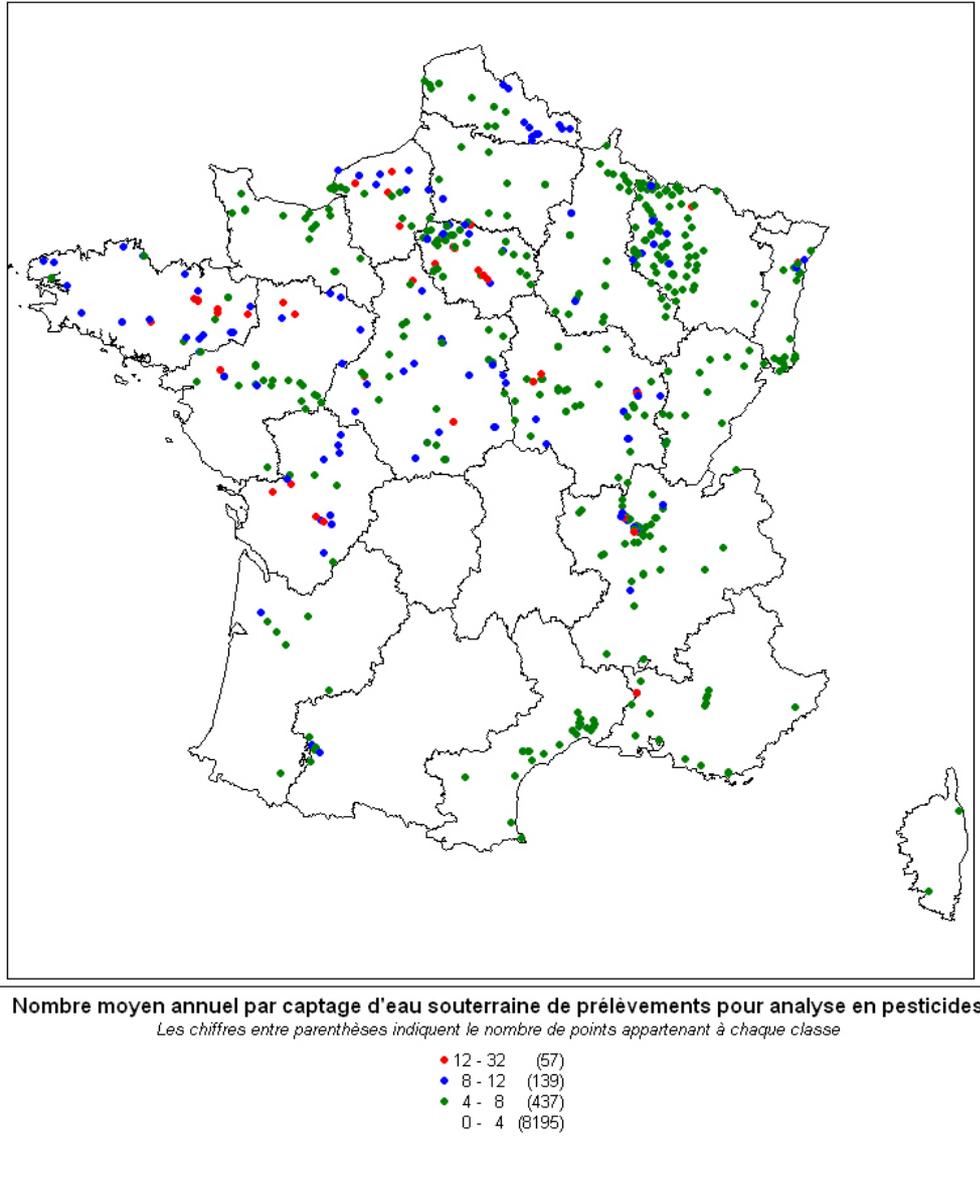
L'idéal serait de travailler sur 4-5 molécules appartenant à 2-3 familles chimiques (triazines-urées) ce qui permet de travailler sur plusieurs méthodes d'extraction et de dosages. Les produits de dégradation sont à étudier parallèlement aux molécules mères (les rendements d'extraction pouvant être différents, les métabolites ayant parfois un caractère plus hydrophile que la molécule mère...).

A partir de ces éléments et en réalisant des extractions de sa base de données, l'Ifen a réalisé différentes cartes destinées à tester certains de ces paramètres et a orienté le choix d'une zone d'étude. Ces résultats sont présentés dans les figures suivantes.

La figure 1 présente le nombre d'années de suivi pour un point donné. La région Centre, sans doute parce qu'elle a été l'une des premières régions à instaurer un GRAP (Groupe régional d'actions contre les pollutions par les produits phytosanitaires), possède les historiques les plus longs. En l'état actuel de la base de données de l'Ifen, le sud de la France ne semble pas disposer d'informations en grand nombre. Pour le reste de la France, les suivis semblent avoir une durée assez homogène comprise entre 4 et 6 ans.

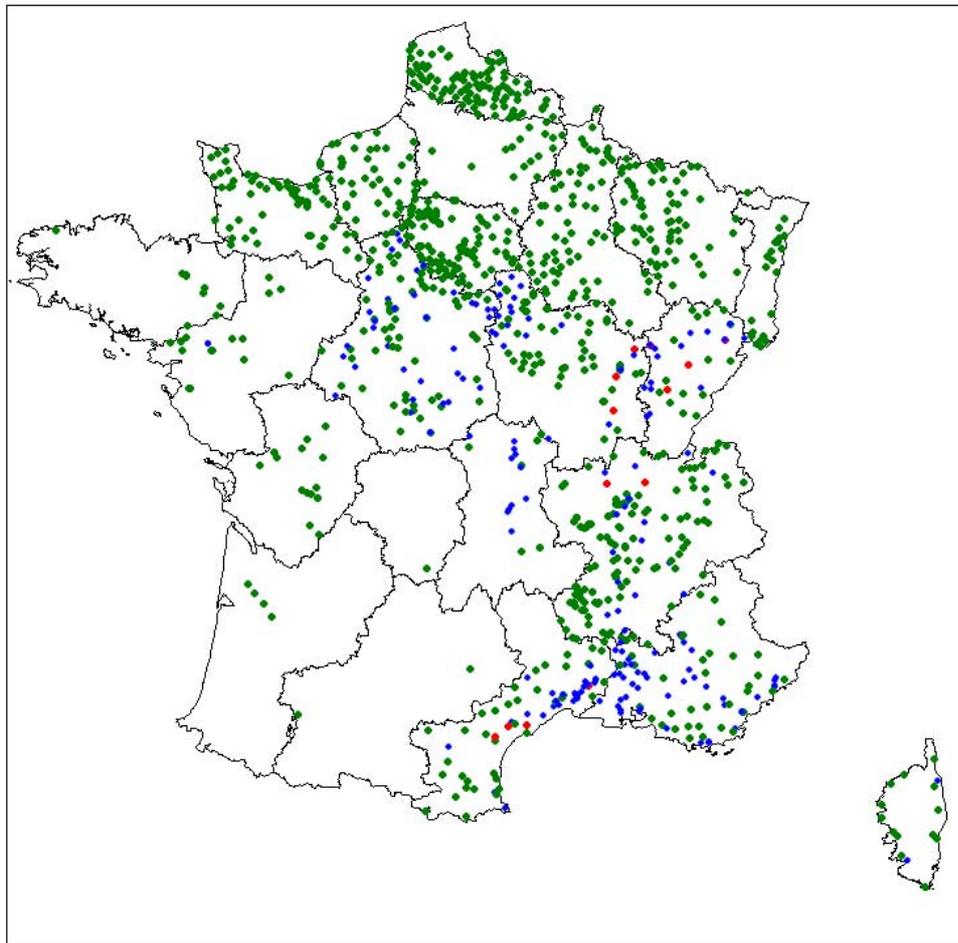


*Illustration 1 : Nombre d'années de suivi pour les points concernant les eaux souterraines (source Ifen)*



*Illustration 2 : Nombre moyen de prélèvements par point d'eau souterraine (source Ifen)*

La figure 2 répond à la question de la fréquence de prélèvement pour un point donné. D'une manière générale la fréquence est assez faible (environ 1 par trimestre). Localement et ponctuellement quelques points semblent faire l'objet d'un suivi plus fin. La figure 3 donne des informations sur le nombre total d'analyses effectués par point. Une analyse correspond dans ce cas à la recherche d'une substance donnée c'est à dire qu'au cours d'un même prélèvement plusieurs analyses sont comptabilisées.



**Nombre total d'analyses en pesticides disponibles par captage d'eau souterraine**

*Le chiffre entre parenthèses indiquent le nombre de points appartenant à chaque classe*

- 2 000 - 7 000 (18)
- 1 000 - 2 000 (179)
- 200 - 1 000 (905)
- 0 - 200 (7726)

*Illustration 3 : Nombre total d'analyses disponibles par point d'eau souterraine (source Ifen)*

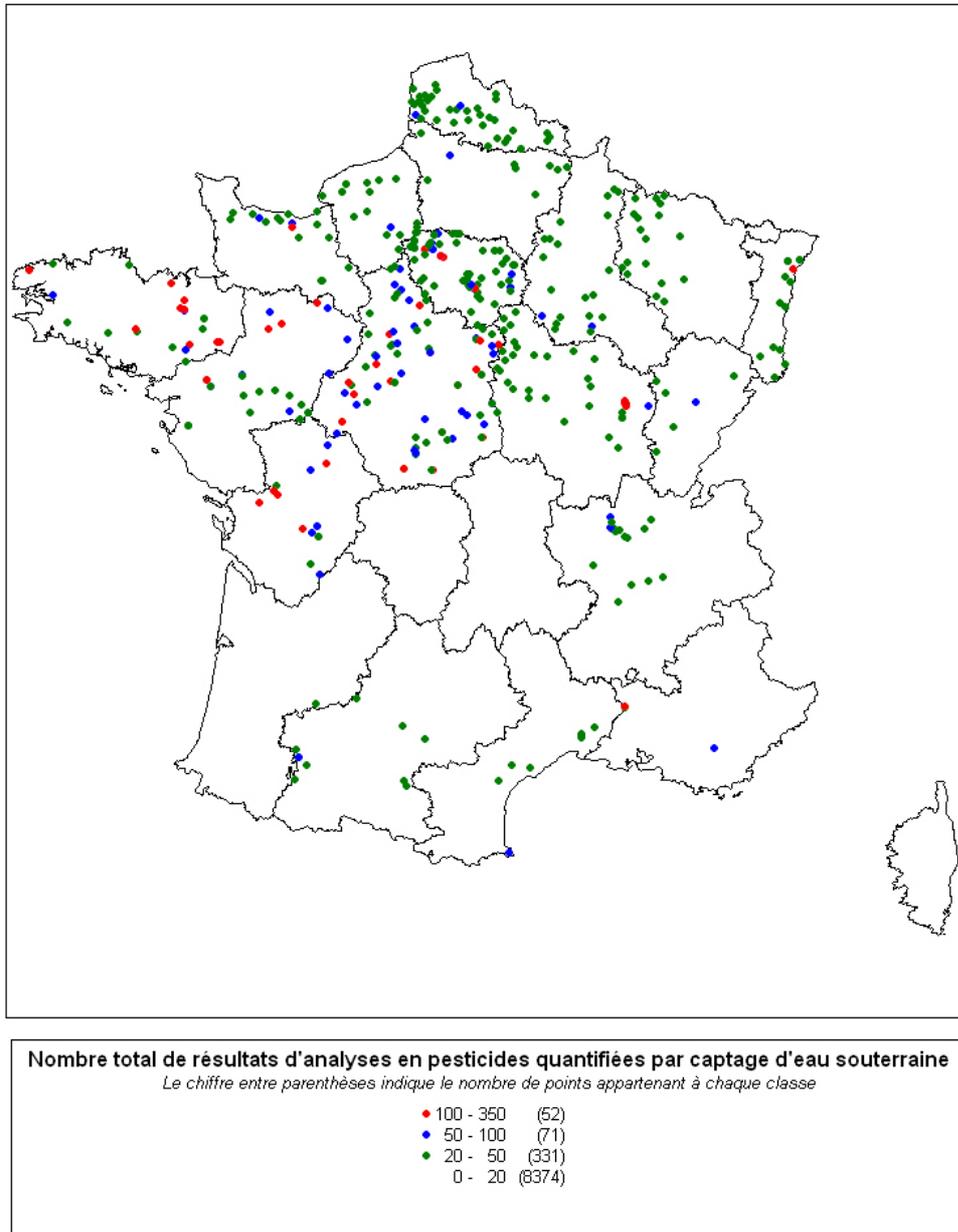
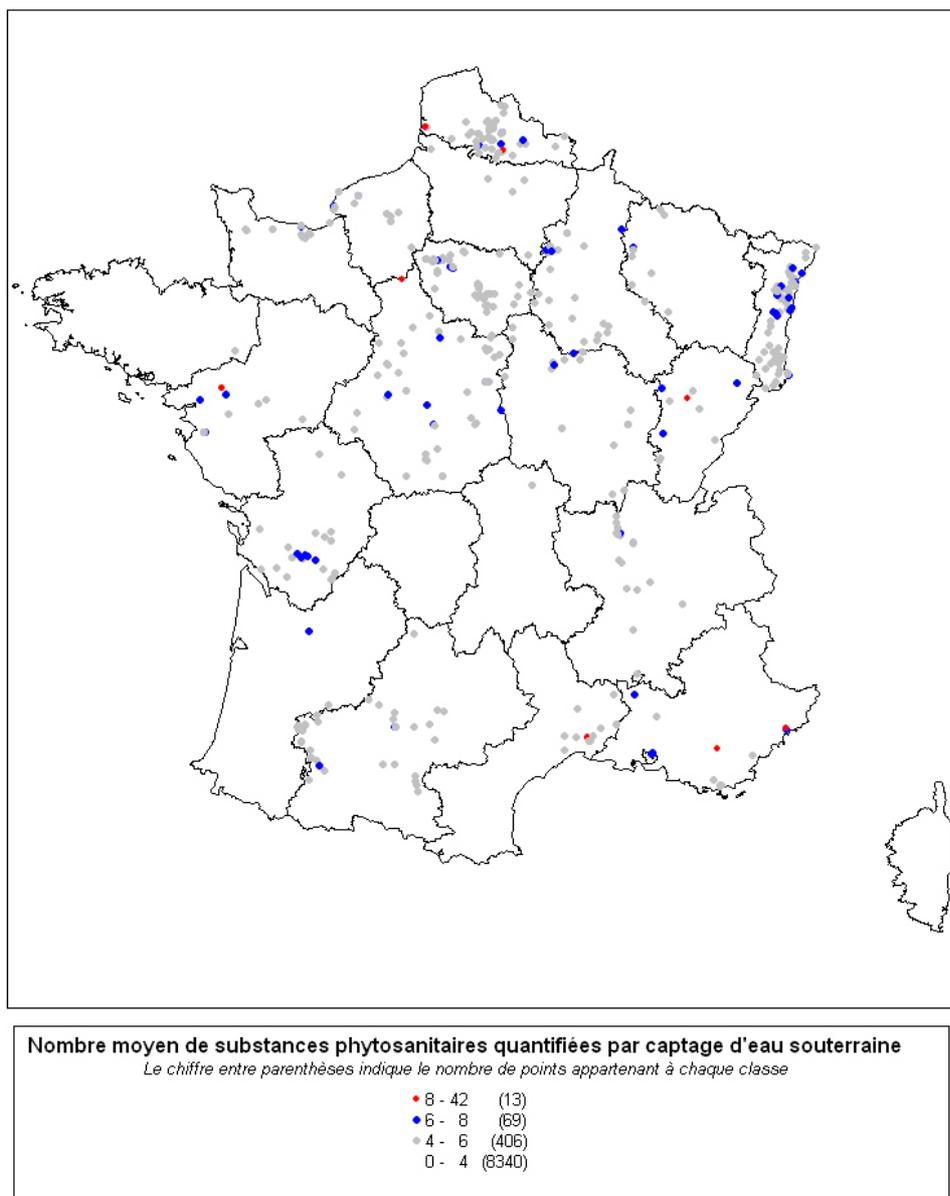


Illustration 4 : Nombre d'analyses quantifiées par point d'eaux souterraines (source Ifen)

La figure 4 donne des informations précieuses sur l'existence ou non d'une contamination des eaux souterraines par les phytosanitaires. En effet, un secteur présentant un grand nombre d'analyses mais pour lequel les résultats sont toujours inférieurs au seuil de quantification des laboratoires présente peu d'intérêt en terme de recherche de tendance d'évolution. La région Centre, la région parisienne et le Nord Pas-de-Calais semblent être les secteurs avec une densité de points quantifiés la plus grande.



*Illustration 5 : Nombre de substances phytosanitaires quantifiées par point d'eau souterraine (source Ifen)*

Enfin la figure 5 permet de visualiser le nombre de substances quantifiées. En effet, l'intérêt est de travailler sur plusieurs molécules et de manière idéale sur les molécules appartenant à différentes familles chimiques (donc ayant a priori des comportements différents).

Dans un premier temps, le Nord Pas de Calais et la nappe d'Alsace sont pressenties. La région Centre semble aussi être une bonne candidate au vu de ces différentes

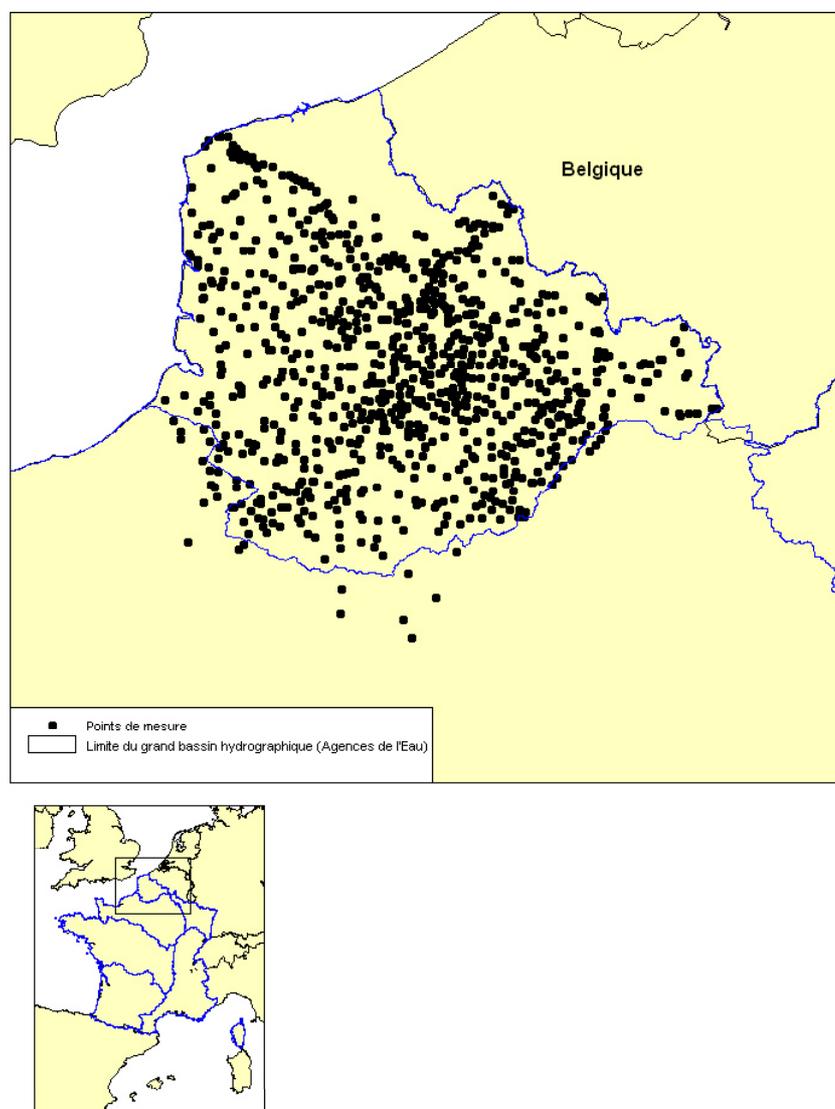
cartes. Toutefois un examen rapide du contexte géologique a conduit à écarter la région Centre. En effet, dans ce secteur plusieurs nappes sont concernées. Par conséquent si un seul des aquifères de ce secteur est retenu, le nombre de points devient réduit et peu intéressant. L'illustration 6, réalisé par l'Ifen, résume les avantages et inconvénients de quelques secteurs susceptibles d'être étudiés.

| Nappe                      | Avantages  | Inconvénients   | Commentaire   |
|----------------------------|--|---|---|
| Alsace                     | Densité, historique, bonne connaissance hydrogéol., autres études préliminaires (fonds géochimique, piezo) | Fréquence, nb d'analyses quantifiées  | Un secteur semble échapper aux inconvénients (près de Strasbourg) |
| Craie du Nord              | Densité, historique, fréquence (dans certains secteurs), nb analyses quantifiées                           | Fréquence parfois un peu juste, nb analyses >0.1µ/L                             |   |
| Beauce                     | Densité, fréquence, historique, nb analyses quantifiées et > 0.1µg/L                                       | Aquifère multicouche (problème de représentativité)                             |   |
| Calcaires de Champigny     | Densité, fréquence (à confirmer), nombre de labos (6 producteurs différents), nb analyses>0.1              | Données non informatisées ! bancarisation+chargement dans ADES prévu en 2004    | Nappe pour validation en 2004 ?                                   |
| Calcaires de Vosne-Romanée | 1 prél/mois de 1996 à 2002 ! molécules variées, modèle hydrogéol. connu                                    | 1 seul point (mais c'est une source !), un seul labo (Carso), petit BV (630 ha) | Contexte viticole !   |

*Illustration 6 : Synthèse des avantages et inconvénients de quelques secteurs susceptibles d'être retenus pour l'étude des tendances (source Ifen)*

En prenant en compte ces différents critères, les 3 partenaires (BRGM, Armines, Ifen) ont choisi de retenir la nappe de la Craie du Nord du bassin parisien comme secteur d'étude. La délimitation du secteur s'appuie sur la notion de masse d'eau de la Directive Cadre.

Des secteurs plus petits (de quelques kilomètres carrés voire centaines de kilomètres carrés) ont été écartés pour rester cohérent avec la notion de masse d'eau.



*Illustration 7 : Limite du secteur étudié et localisation des points d'analyse (provisoire)*



### **3. Méthodologie appliquée pour la détermination des incertitudes analytiques**

La maîtrise de l'exactitude des résultats de mesure est devenue une nécessité. Les donneurs d'ordres et les industriels sont de plus en plus demandeurs d'informations sur l'incertitude des résultats de mesure qui leurs sont fournis. Cela est bien légitime ; en effet, comment procéder à une gestion objective du risque sans connaître la variabilité du critère sur lequel la décision est prise ?

Les données actuellement disponibles sur les niveaux de concentrations en pesticides dans les eaux souterraines et superficielles ne permettent pas d'identifier avec les données brutes et avec les outils de traitement statistiques utilisés, les tendances à la hausse ou les inversions des tendances ainsi que le préconisent la Directive Cadre sur l'Eau du 23 octobre 2000 et la Directive fille spécifique aux eaux souterraines en cours de préparation. En effet, il faut au préalable à l'application des outils statistiques pouvoir affecter à chaque résultat positif détecté l'incertitude associée afin de fournir des éléments d'interprétation sur des résultats quantitativement différents mais pouvant appartenir aux mêmes recouvrements d'intervalles de valeurs.

L'approche des incertitudes analytiques est réalisée sur l'aquifère de la Craie du Nord (Illustration 7) à partir des résultats bruts collectés à l'étape 1 décrite dans le chapitre "Etapas de travail" du document Ifen intitulé "Proposition de projet sur la caractérisation de la contamination des eaux souterraines par les pesticides" du 21/06/2003 (fichier Excel "Pesticides\_craiev3.xls"). Seules les données existantes sont traitées ; il n'y a pas d'acquisition de données d'analyses complémentaires. Ce jeu de données est exhaustif. Au cours de l'étape suivante dans cette étude, une sélection sera réalisée.

La détermination des incertitudes de mesure est organisée de la façon suivante :

- Analyse des résultats : liste des molécules détectées, niveaux de concentration;
- Identification des laboratoires intervenant sur le site;
- Recueil d'informations sur les laboratoires : accréditation, nombre de laboratoires intervenants; méthodes analytiques, participation à des réseaux d'essais d'aptitude (AGLAE , BIPEA ou autres);
- Recueil d'informations sur les méthodes analytiques : le principe des méthodes utilisées (références normatives, méthodes internes validées,...), historique des méthodes (si elles ont changé dans le temps), le mode de calcul des résultats : correction ou non des résultats par le rendement d'extraction, les outils d'identification des molécules détectées, les molécules testées en inter comparaison, l'existence de cartes de contrôle de qualité interne, les performances obtenues aux essais d'inter comparaison (si possible), les estimations des incertitudes en fonction des niveaux de concentration (si ces données existent).

### 3.1. ANALYSES DES RÉSULTATS

Il est nécessaire d'identifier les molécules présentes dans l'aquifère car les pesticides recouvrent une grande diversité de produits aux propriétés physico-chimiques différentes.

Le fichier de données brutes sur l'aquifère de la craie du nord "Pesticides\_craiev3.xls", fourni par l'Ifen, a été trié afin d'obtenir les informations suivantes :

1- Liste des molécules répondant positivement, c'est-à-dire dont la valeur est supérieure à la limite de quantification (code 1 du tableau "Pesticides\_craiev3.xls")

2- Relevé du nombre de valeurs pour ces molécules

3- Dates des analyses

Ce premier tri permet d'obtenir les informations suivantes (Illustration 8) :

| Nom de la molécule       | Nb   | Nom de la molécule             | Nb  | Nom de la molécule  | Nb   |
|--------------------------|------|--------------------------------|-----|---------------------|------|
| <b>2-hydroxyatrazine</b> | 170  | Alachlore                      | 1   | Aldicarbe           | 3    |
| Aldrine                  | 2    | Amétryne                       | 21  | Aminotriazole       | 3    |
| <b>Atrazine</b>          | 1989 | <b>DIA</b>                     | 339 | <b>DEA</b>          | 1845 |
| Carbendazime             | 3    | Chlorothalonil                 | 3   | <b>Chlortoluron</b> | 104  |
| Cyanazine                | 7    | Cyprodinil                     | 1   | DDD op'             | 4    |
| DDE op'                  | 1    | Dichlorvos                     | 1   | <b>Diuron</b>       | 226  |
| Fenpropidine             | 1    | Glyphosate                     | 16  | Heptachlore         | 7    |
| Heptachlorépoxyde        | 3    | $\alpha$ -HCH                  | 4   | $\beta$ -HCH        | 1    |
| Hydroxyterbutylazine     | 4    | <b><math>\gamma</math>-HCH</b> | 77  | $\delta$ -HCH       | 1    |
| <b>Isoproturon</b>       | 129  | Linuron                        | 9   | Métolachlore 1      | 1    |
| Métribuzine              | 3    | Propazine                      | 13  | <b>Simazine</b>     | 227  |
| <b>Terbutylazine</b>     | 48   | Déséthylterbutylazine          | 1   |                     |      |

*Illustration 8 : Liste des molécules donnant des résultats supérieurs à la limite de quantification et nombre de résultats (Nb), dans l'aquifère de la craie du nord. DIA : Desisopropylatrazine, DEA : Deséthylatrazine, HCH : hexachlorocyclohexane.*

Parmi les molécules recherchées, trente deux molécules présentent des valeurs supérieures à la limite de quantification des différents laboratoires concernés dans le périmètre d'étude (Illustration 8).

Les molécules présentant le plus grand nombre de valeurs positives (>50) sont au nombre de 10. Elles sont portées en gras dans l'illustration 8. Elles appartiennent à 3 familles différentes :

**triazines** : Atrazine – DEA – DIA – Simazine – 2-hydroxyatrazine – terbutylazine

**phénylurées** : Isoproturon – Diuron – Chlortoluron

**pesticides organochlorés** :  $\gamma$  hexachlorocyclohexane (ou lindane)

Pour ces 10 molécules, les résultats sont ensuite triés en fonction des valeurs de concentration. De cette façon, il est possible de déterminer les niveaux de concentration rencontrés. Les résultats inférieurs à la limite de quantification sont également intégrés. Les résultats sont portés dans l'illustration 9 :

| Molécule                   | Concentrations relevées en µg/l  |
|----------------------------|--|
| 2-hydroxyatrazine          | 0.02 - 0.03 - 0.04 - 0.05 - 0.06 - 0.08 - 0.09 - 0.23  |
| Atrazine                   | 0.01 - 0.02 - 0.03 - 0.04 - 0.05 - 0.06 - 0.07 - 0.08 - 0.09 - 0.1 - 0.11 - 0.12 - 0.13 - 0.14 - 0.15 - 0.16 - 0.17 - 0.18 - 0.19 - 0.20 - 0.21 - 0.22 - 0.23 - 0.24 - 0.25 - 0.26 - 0.27 - 0.28 - 0.29 - 0.3 - 0.31 - 0.32 - 0.33 - 0.35 - 0.36 - 0.38 - 0.4 - 0.47 - 0.5 - 0.53 - 0.7 - 0.76 - 0.8 |
| Desisopropylatrazine (DIA) | 0.01 - 0.02 - 0.03 - 0.04 - 0.05 - 0.06 - 0.07 - 0.08 - 0.09 - 0.1 - 0.11 - 0.12   |
| Deséthylatrazine (DEA)     | 0.01 - 0.02 - 0.03 - 0.04 - 0.05 - 0.06 - 0.07 - 0.08 - 0.09 - 0.10 - 0.11 - 0.12 - 0.13 - 0.14 - 0.15 - 0.16 - 0.17 - 0.18 - 0.19 - 0.21 - 0.22 - 0.23 - 0.25 - 0.27 - 0.29 - 0.31 - 0.38   |
| Simazine                   | 0.01 - 0.02 - 0.03 - 0.04 - 0.05 - 0.06 - 0.07 - 0.08 - 0.09 - 0.10 - 0.11 - 0.12 - 0.13 - 0.14 - 0.15 - 0.16 - 0.18 - 0.2 - 0.23  |
| Terbutylazine              | 0.01 - 0.02 - 0.03 - 0.04 - 0.05 - 0.06 - 0.07 - 0.08 - 0.10   |
| Diuron                     | 0.02 - 0.03 - 0.04 - 0.05 - 0.06 - 0.07 - 0.08 - 0.09 - 0.10 - 0.11 - 0.12 - 0.16 - 0.17 - 0.2 - 0.26 - 0.50   |
| Isoproturon                | 0.02 - 0.03 - 0.04 - 0.05 - 0.06 - 0.07 - 0.08 - 0.09 - 0.10 - 0.11 - 0.13 - 0.15 - 0.18 - 0.2 - 0.25 - 0.52 - 0.57 - 0.60   |
| Chlortoluron               | 0.01 - 0.02 - 0.03 - 0.04 - 0.05 - 0.06 - 0.07 - 0.08 - 0.13   |
| Lindane                    | 0.001 - 0.002 - 0.003 - 0.004 - 0.005 - 0.006 - 0.007 - 0.008 - 0.01   |

Illustration 9 : Gamme des concentrations mesurées pour les 10 molécules retenues

Les niveaux de concentration sont variables pour une molécule donnée mais aussi pour les différentes molécules entre-elles. Elles varient de 0.001 µg/l pour le lindane à 0.8 µg/l pour l'atrazine et peut varier d'un facteur 80 pour une molécule donnée (atrazine).

Elles s'étendent pour  
 l'hydroxyatrazine de 0,01 à 0,23 µg/l  
 l'atrazine de 0,01 à 0,8 µg/l  
 la DEA de 0,01 à 0,38 µg/l  
 la DIA de 0,01 à 0,12 µg/l  
 la simazine de 0,01 à 0,34 µg/l  
 la terbutylazine de 0,01 à 0,1 µg/l  
 le diuron de 0,02 à 0,5 µg/l  
 l'isoproturon de 0,02 à 0,6 µg/l

le chlortoluron de 0,01 à 0,13 µg/l  
le lindane de 0,001 à 0,01 µg/l.

Ces résultats ont été obtenus pour des analyses réalisées entre 1997 et 2002 et disponibles dans la base de données Ifen à ce jour.

### 3.2. LABORATOIRES INTERVENANT SUR LE SITE DE LA CRAIE DU NORD

Il est important de disposer des informations analytiques entourant les résultats : modes opératoires, techniques analytiques, seuils de quantification etc... car cela peut différer d'un laboratoire à l'autre, même si ces laboratoires sont accrédités, et donc jouer sur l'incertitude de mesure.

Le Cofrac, comité français d'accréditation, a été mis en place en avril 1994 avec l'appui des pouvoirs publics à l'initiative de l'ensemble des opérateurs économiques. Il a acquis une reconnaissance européenne et internationale. Il permet aux laboratoires et organismes qu'il accrédite d'apporter la preuve de leur compétence et de leur impartialité. Il offre ainsi aux entreprises, mais aussi aux consommateurs et aux pouvoirs publics, une réelle garantie de confiance dans les prestations effectuées par les accrédités.

Obtenir une accréditation n'est pas une simple formalité, cela passe par un processus rigoureux. De la réception de la demande d'accréditation jusqu'à la décision, les étapes à franchir sont bien identifiées : analyse préalable de la demande, constitution de l'équipe d'audit, évaluation, rédaction du rapport d'audit, analyse et validation du rapport, décision et délivrance de l'accréditation.

La section Essais procède à l'accréditation des laboratoires d'essais et d'analyses selon la norme NF EN ISOCEI 17025, précisée par des programmes d'accréditation. C'est un document à l'usage des laboratoires qui énonce les « prescriptions générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnage et d'essais ».

Le Cofrac évalue la compétence revendiquée par le laboratoire sur un champ technique matérialisé par une portée de demande d'accréditation. Cette évaluation a pour objectif d'apporter des réponses à deux questions :

- Le laboratoire a-t-il toutes les compétences techniques pour réaliser d'une manière satisfaisante pour ses clients les prestations compatibles avec sa portée d'accréditation ?

- Les pratiques en matière d'assurance de la qualité et d'organisation sont-elles de nature à inspirer la confiance dans la capacité du laboratoire à assurer la pérennité des compétences évaluées en 1 ?

L'accréditation Cofrac est donc un gage de qualité et d'impartialité pour un laboratoire, mais elle ne signifie nullement que tous les laboratoires appliquent le même mode opératoire, la même technique analytique et surtout qu'ils ont la même incertitude de mesure.

L'Ifen indique que trois laboratoires réalisent les analyses du site de la Craie du Nord. Un questionnaire a été envoyé à ces trois laboratoires. Les réponses ont été codées

pour le respect de la confidentialité ; elles sont regroupées dans un même questionnaire pour plus de lisibilité (annexe 1).

L'analyse des réponses au questionnaire est la suivante :

➤ Seul le laboratoire n°3 est accrédité Cofrac, d'une part pour des méthodes normalisées dosant les pesticides organochlorés, organophosphorés, azotés, les urées substituées et les composés phénoxyalcanoïques et d'autre part pour une méthode en ligne développée en interne dosant les pesticides phosphorés, azotés, les urées substituées et les composés phénoxyalcanoïques. Le laboratoire 1 a prévu de demander l'accréditation en fin d'année 2004.

➤ En ce qui concerne le contrôle qualité (questions 4, 8, 9, 10, 11) il ressort que pour les 3 laboratoires, les méthodes d'analyses sont validées (ou en cours de validation pour un laboratoire), des cartes de contrôle à partir de matériaux de référence sont établies avec des limites d'alarme, les contrôles sur toute l'analyse - extraction et quantification- sont effectués, les instruments de travail sont vérifiés. De plus les 3 laboratoires se calent avec des essais inter laboratoires.

Ainsi il apparaît que les 3 laboratoires réalisent des contrôles qualité interne. Ces contrôles sont comme des barrière de sécurité qui permettent de verrouiller chaque étape intervenant dans la production du résultat d'analyse. Ils permettent de conforter le laboratoire et le client dans la justesse et la reproductibilité du résultat.

➤ En ce qui concerne la validation des résultats d'analyse, pour les 3 laboratoires les délais entre la réception et l'extraction des échantillons sont respectés, les résultats positifs sont confirmés (directement ou par une autre technique, question 4) et ils sont corrigés si besoin par le rendement d'extraction (un laboratoire en cours de validation pour cette étape).

On peut donc avoir une confiance identique pour tous les résultats annoncés avec une valeur supérieure à la limite de quantification, quel que soit le laboratoire ayant fourni ces données.

**Au vu du questionnaire, les trois laboratoires présentent les mêmes garanties pour la justesse des résultats. Cependant, cela ne signifie pas qu'il aient tous la même incertitude de mesure.**

➤ Le tableau en annexe 2 regroupe la liste des molécules analysées par chaque laboratoire pour l'aquifère de la Craie du Nord avec la méthode et la limite de quantification associées (questions 2, 3 et 5). Il ressort de ce tableau que toutes les familles de molécules ne sont pas analysées par les trois laboratoires.

- Les triazines, les urées, les composés organochlorés et les composés organophosphorés sont analysés par les trois laboratoires qui appliquent les mêmes normes ou une méthode interne en ligne (laboratoire 3). Pour ces molécules, les résultats du fichier lfen pourront provenir des 3 laboratoires ; il sera donc difficile de préciser une tendance sans connaître les incertitudes permettant de comparer les résultats ente eux.

- Les composés phénoxyalcanoïques et les aminophosphonates sont analysés par les laboratoires 2 et 3, avec des méthodes internes différentes.

-Seul le laboratoire n°3 analyse les chloroacétanilides, les carbamates, les triazoles et les ammoniums quaternaires. Ici seule l'incertitude du laboratoire interviendra pour pouvoir exprimer une tendance d'évolution.

➤ Les limites de quantification diffèrent d'un laboratoire à l'autre. Elles varient dans l'ensemble du simple au double mais l'écart peut atteindre un facteur 5 (cas de la DEA et DIA pour les laboratoires 1 et 3).

Cela implique que deux échantillons identiques auront comme résultat "inférieur à" dans un cas (labo 1, < 0,05 µg/l) et une valeur positive dans l'autre cas (labo 3, =0,03 µg/l ). Si on interprète trop rapidement ces résultats, on pourra conclure qu'un des échantillons est vierge de pesticide tandis que l'autre est "contaminé", alors que ces échantillons sont peut être de même teneur. De plus il sera difficile de visualiser une tendance d'évolution de la qualité des eaux si de nombreux résultats sont "inférieurs à" tandis que d'autres sont positifs mais avec une valeur plus faible que le seuil de quantification.

➤ Pour les 10 molécules retenues dans la partie "Analyse des résultats", l'illustration 11 présente les méthodes utilisées et les limites de quantification pour chaque laboratoire.

|                                 | Laboratoire 1   |         | Laboratoire 2                     |         | Laboratoire 3               |         |
|---------------------------------|-----------------|---------|-----------------------------------|---------|-----------------------------|---------|
|                                 | méthode         | LQ µg/L | méthode                           | LQ µg/L | méthode                     | LQ µg/L |
| <b>TRIAZINES</b>                |                 |         |                                   |         |                             |         |
| Atrazine                        | NF EN ISO 11369 | 0,05    | SPE + NF EN ISO 11369<br>en ligne | 0,025   | SPE et LC-MS-MS<br>en ligne | 0,02    |
| Atrazine 2-hydroxy              |                 |         | SPE + NF EN ISO 11369<br>en ligne | 0,100   | SPE et LC-MS-MS<br>en ligne | 0,01    |
| Terbutylazine                   | NF EN ISO 11369 | 0,05    |                                   |         | SPE et LC-MS-MS<br>en ligne | 0,02    |
| Déisopropylatrazine             | NF EN ISO 11369 | 0,05    | SPE + NF EN ISO 11369<br>en ligne | 0,050   | SPE et LC-MS-MS<br>en ligne | 0,01    |
| Déséthylatrazine                | NF EN ISO 11369 | 0,05    | SPE + NF EN ISO 11369<br>en ligne | 0,050   | SPE et LC-MS-MS<br>en ligne | 0,01    |
| Simazine                        | NF EN ISO 11369 | 0,05    | SPE + NF EN ISO 11369<br>en ligne | 0,025   | SPE et LC-MS-MS<br>en ligne | 0,02    |
| <b>UREES</b>                    |                 |         |                                   |         |                             |         |
| Diuron                          | NF EN ISO 11369 | 0,05    | SPE + NF EN ISO 11369<br>en ligne | 0,025   | SPE et LC-MS-MS<br>en ligne | 0,02    |
| Isoproturon                     | NF EN ISO 11369 | 0,05    | SPE + NF EN ISO 11369<br>en ligne | 0,025   | SPE et LC-MS-MS<br>en ligne | 0,02    |
| Chlortoluron                    | NF EN ISO 11369 | 0,05    | SPE + NF EN ISO 11369<br>en ligne | 0,025   | SPE et LC-MS-MS<br>en ligne | 0,02    |
| <b>PESTICIDES ORGANOCHLORES</b> |                 |         |                                   |         |                             |         |
| gamma HCH                       | NF EN ISO 6468  | 0,005   |                                   |         | NF EN ISO 6468              | 0,005   |

NF EN ISO 11369 = extraction solide/liquide (SPE) et analyse par chromatographie liquide et détection UV.

NF EN ISO 6468 = extraction liquide/liquide et analyse par chromatographie en phase gazeuse et détection par capture d'électron (CPG/ECD).

SPE : extraction solide liquide

LC-MS-MS : chromatographie en phase liquide avec détection par spectrométrie de masse.

*Illustration 10 : Méthodes et limites de quantification (LQ en µg/l) annoncées par chaque laboratoire*

Ce tableau montre que les trois laboratoires analysent les triazines et les urées, avec des méthodes qui diffèrent peu. Les laboratoires 1 et 2 appliquent la même norme : extraction en phase solide et analyse par HPLC/UV, mais le laboratoire n°2 réalise l'extraction en ligne combinée avec l'analyse, tandis que ce sont deux étapes bien distinctes pour le laboratoire n°1. Le laboratoire n°3 a développé sa méthode interne, il utilise l'extraction sur phase solide, mais c'est le mode de détection qui diffère.

On peut donc conclure que les étapes d'extraction entre ces trois laboratoires, quoique très semblables, peuvent entraîner une incertitude différente en raison du couplage ou non avec la méthode d'analyse. Le mode d'analyse diffère et entraîne une limite de quantification différente, pouvant varier d'un facteur 2,5 à 10 (cas de la 2-hydroxyatrazine).

Pour le lindane, deux laboratoires réalisent l'analyse, tous les deux avec la même méthode normalisée et avec la même limite de quantification. On peut en profane, s'attendre à des résultats très comparables provenant de ces deux laboratoires.

### 3.3. ESTIMATION DES INCERTITUDES DES RÉSULTATS

La notion d'incertitude de mesure en chimie analytique correspond à la notion d'intervalle de confiance en statistique. Il s'agit de fournir une estimation de la valeur effective du paramètre non pas sous la forme d'une valeur unique (résultat de mesure ponctuellement obtenu) mais sous la forme d'un intervalle dans lequel la valeur effective a toutes les chances de se trouver.

On exprime donc le résultat sous la forme "la valeur effective du paramètre a 95% de chance de se situer dans l'intervalle  $[x_{inf} - x_{sup}]$ ". On intègre donc le niveau de confiance que l'on peut accorder au résultat.

C'est ce niveau d'incertitude que doit utiliser un donneur d'ordres pour comparer deux valeurs produites par deux laboratoires différents.

#### 3.3.1. Incertitudes de la profession

Pour estimer les incertitudes des valeurs en phytosanitaires de l'aquifère de la Craie du Nord nous avons utilisé – après accord- les travaux réalisés par l'organisme d'essais inter laboratoires AGLAE.

L'organisme d'essais inter laboratoires AGLAE (Association Générale des Laboratoires d'Analyse de l'Environnement) créé en 1993 réalise une campagne d'inter comparaison chaque année pour les principaux paramètres chimiques relatifs à la police des eaux et au contrôle sanitaire :

- caractéristiques physico-chimiques et éléments minéraux majeurs,
- indicateurs du niveau de charge en matière organique,
- oligo-éléments et micro polluants organiques,
- micro polluants organiques,
- sous-produits de désinfection,

pour des matrices eaux naturelles et eaux de réseaux, eaux résiduaires, eaux salines et saumâtres, boues de stations d'épuration, sédiments et déchets.

Aujourd'hui 360 laboratoires participent aux campagnes d'essais, dont 65 pour le programme micro polluants organiques sur eaux propres, comprenant les substances phytosanitaires. Il s'agit d'une démarche volontaire des laboratoires.

Les inter comparaisons consistent à faire analyser un même matériau (eau enrichie en phytosanitaires, par exemple) à plusieurs laboratoires. Idéalement tous les résultats devraient être égaux mais en réalité ils se dispersent autour de la valeur effective du paramètre. Pour quantifier cette dispersion on calcule l'écart type de reproductibilité. Dans le cadre d'une loi de probabilité normale, c'est l'écart-type que l'on obtiendrait si l'on confiait une unique analyse à un grand nombre de laboratoires. A partir de cet écart-type de reproductibilité après traitement mathématique on dispose au final du coefficient de variation de reproductibilité ( $CV_R$ ) de la profession en fonction du niveau de concentration et du type de matrice, pour chaque molécule. On obtient donc l'incertitude de mesure de la profession en fonction de la concentration mesurée, qui permet d'exprimer le résultat d'analyse sous la forme d'un intervalle.

L'expression du résultat sous la forme d'un intervalle permet de comparer deux valeurs produites par deux laboratoires différents, par exemple : valeur du laboratoire A = 0,16 - Valeur du laboratoire B = 0,22. Connaissant l'incertitude de mesure de la profession pour ces niveaux de concentration (20.9 et 20.6%), on peut exprimer les résultats sous la forme d'intervalles. 0,16 devient [0,13 – 0,19] et 0,22 devient [0,17 – 0,26]. Les deux intervalles se chevauchent, on ne peut donc pas considérer les résultats comme différents. Ainsi par exemple, on ne pourra pas conclure à une augmentation de la concentration en pesticides entre ces deux prélèvements.

Toutes les données depuis 1994 à 2003 ont été exploitées par AGLAE pour quantifier l'incertitude de mesure pour chaque molécule toutes méthodes confondues (AGLAE, 2004). Dans le cas d'Aglae, les termes incertitude et coefficient de variation de reproductibilité désignent la même chose.

Cette incertitude de mesure de la profession est par définition identique pour tous les laboratoires, elle prend en compte les différentes méthodes d'analyses possibles pour un même paramètre et l'évolution des méthodes d'analyse dans le temps.

On voit donc ici que cette approche peut répondre à l'objet de l'étude puisque nos données sont obtenues sur une longue période (1997 à 2002), par plusieurs laboratoires, avec des techniques d'extraction et d'analyses et qui ont été modifiées dans le temps.

Pour les molécules retenues dans la partie "Analyse de résultats", nous avons dressé un tableau (Illustration 11) donnant les coefficients de variation de reproductibilité de la profession issus des travaux sur les eaux naturelles et eaux de réseaux, en fonction des concentrations mesurées dans l'aquifère de la Craie du Nord. Nous ne disposons pas de données pour chlortoluron et 2-hydroxyatrazine car ces molécules ne font pas partie des essais inter laboratoires.

| C<br>µg/l | Atrazine<br>CV <sub>R</sub> % | DEA<br>CV <sub>R</sub> % | DIA<br>CV <sub>R</sub> % | Simazine<br>CV <sub>R</sub> % | Terbutylazine<br>CV <sub>R</sub> % | Diuron<br>CV <sub>R</sub> % | Isoproturon<br>CV <sub>R</sub> % | C<br>µg/l | Lindane<br>CV <sub>R</sub> % |
|-----------|-------------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|-----------|------------------------------|
| 0,01      | out                           | out                      | out                      | out                           | out                                | out                         | out                              | 0,001     | out                          |
| 0,02      | out                           | out                      | out                      | out                           | out                                | out                         | out                              | 0,002     | out                          |
| 0,03      | out                           | out                      | out                      | out                           | out                                | out                         | out                              | 0,003     | out                          |
| 0,04      | out                           | out                      | out                      | out                           | out                                | out                         | out                              | 0,004     | out                          |
| 0,05      | out                           | out                      | out                      | out                           | out                                | out                         | out                              | 0,005     | out                          |
| 0,06      | out                           | out                      | out                      | out                           | out                                | out                         | out                              | 0,006     | out                          |
| 0,07      | out                           | 33,7                     | out                      | out                           | out                                | out                         | out                              | 0,007     | out                          |
| 0,08      | out                           | 33,5                     | out                      | out                           | out                                | out                         | out                              | 0,008     | out                          |
| 0,09      | out                           | 33,4                     | out                      | out                           | out                                | out                         | 18,4                             | 0,01      | 25,8                         |
| 0,10      | out                           | 33,3                     | out                      | out                           | out                                | out                         | 17,9                             |           |                              |
| 0,11      | out                           | 33,2                     | 44,7                     | out                           | out                                | out                         | 17,5                             |           |                              |
| 0,12      | out                           | 33,2                     | 43,1                     | 20,6                          | out                                | out                         | 17,2                             |           |                              |
| 0,13      | 21,3                          | 33,1                     | out                      | 20,6                          | out                                | out                         | 16,9                             |           |                              |
| 0,14      | 21,1                          | 33,0                     |                          | 20,6                          | out                                | 16,5                        | 16,7                             |           |                              |
| 0,15      | 21,0                          | 33,0                     |                          | 20,6                          | out                                | 16,6                        | 16,5                             |           |                              |
| 0,16      | 20,9                          | 33,0                     |                          | 20,6                          | out                                | 16,7                        | 16,3                             |           |                              |
| 0,17      | 20,9                          | 32,9                     |                          | 20,6                          | out                                | 16,9                        | 16,1                             |           |                              |
| 0,18      | 20,8                          | 32,9                     |                          | 20,6                          | out                                | 17,0                        | 16,0                             |           |                              |
| 0,19      | 20,7                          | 32,9                     |                          | 20,6                          | out                                | 17,1                        | 15,9                             |           |                              |
| 0,20      | 20,7                          | 32,9                     |                          | 20,6                          | 16,0                               | 17,2                        | 15,8                             |           |                              |
| 0,21      | 20,6                          | 32,8                     |                          | 20,6                          | out                                | 17,2                        | 15,7                             |           |                              |
| 0,22      | 20,6                          | 32,8                     |                          | 20,6                          |                                    | 17,2                        | 15,6                             |           |                              |
| 0,23      | 20,5                          | 32,8                     |                          | 20,6                          |                                    | 17,3                        | 15,5                             |           |                              |
| 0,24      | 20,5                          | 32,8                     |                          | 20,6                          |                                    | 17,4                        | 15,4                             |           |                              |
| 0,25      | 20,4                          | 32,8                     |                          | 20,6                          |                                    | 17,4                        | 15,3                             |           |                              |
| 0,26      | 20,4                          | 32,8                     |                          | 20,6                          |                                    | 17,5                        | 15,3                             |           |                              |
| 0,27      | 20,4                          | 32,7                     |                          | 20,6                          |                                    | 17,5                        | 15,2                             |           |                              |
| 0,28      | 20,4                          | 32,7                     |                          | 20,6                          |                                    | 17,5                        | 15,2                             |           |                              |
| 0,29      | 20,3                          | 32,7                     |                          | 20,6                          |                                    | 17,6                        | 15,1                             |           |                              |
| 0,30      | 20,3                          | 32,7                     |                          | 20,6                          |                                    | 17,6                        | 15,1                             |           |                              |
| 0,31      | 20,3                          | 32,7                     |                          | 20,6                          |                                    | 17,6                        | 15,0                             |           |                              |
| 0,32      | 20,3                          | 32,7                     |                          | 20,6                          |                                    | 17,7                        | 15,0                             |           |                              |
| 0,33      | 20,2                          | 32,7                     |                          | 20,6                          |                                    | 17,7                        | 14,9                             |           |                              |
| 0,34      | 20,2                          | 32,7                     |                          | 20,6                          |                                    | 17,7                        | 14,9                             |           |                              |
| 0,35      | 20,2                          | 32,7                     |                          | out                           |                                    | 17,7                        | 14,9                             |           |                              |
| 0,36      | 20,2                          | 32,7                     |                          |                               |                                    | 17,8                        | 14,8                             |           |                              |
| 0,37      | 20,2                          | 32,7                     |                          |                               |                                    | 17,8                        | 14,8                             |           |                              |
| 0,38      | 20,1                          | 32,7                     |                          |                               |                                    | 17,8                        | 14,8                             |           |                              |
| 0,39      | 20,1                          | 32,6                     |                          |                               |                                    | 17,8                        | 14,7                             |           |                              |
| 0,40      | 20,1                          | 32,6                     |                          |                               |                                    | 17,9                        | 14,7                             |           |                              |
| 0,47      | 20,0                          | out                      |                          |                               |                                    | 18,0                        | 14,7                             |           |                              |
| 0,50      | 20,0                          |                          |                          |                               |                                    | 18,0                        | 14,7                             |           |                              |
| 0,52      | 20,0                          |                          |                          |                               |                                    | out                         | 14,5                             |           |                              |
| 0,53      | 20,0                          |                          |                          |                               |                                    |                             | 14,5                             |           |                              |
| 0,57      | 20,0                          |                          |                          |                               |                                    |                             | 14,4                             |           |                              |
| 0,60      | 20,0                          |                          |                          |                               |                                    |                             | 14,4                             |           |                              |
| 0,70      | out                           |                          |                          |                               |                                    |                             | out                              |           |                              |

Illustration 11: Incertitude de la profession au risque de 5 % (ou coefficient de reproductibilité CV<sub>R</sub>) pour chaque molécule, en fonction de la concentration (C). out : en dehors du domaine expérimental.

Lorsque le niveau de concentration observé n'appartient pas à la gamme de concentration testée par AGLAE, le modèle mathématique n'est pas applicable *sensu stricto*. AGLAE précise que *"pour les valeurs plus élevées il est éventuellement possible d'extrapoler, le coefficient de variation se stabilisant généralement lorsque le niveau de concentration augmente. Pour les valeurs plus faibles, en revanche, il n'est pas possible d'imaginer l'allure de la courbe"*.

Nous pensons que pour les valeurs plus faibles, le coefficient de variation est au moins égal à celui de la valeur la plus petite testée.

Pour les molécules retenues dans l'aquifère de la Craie du Nord, les coefficients de variation varient de :

- 21 à 20% pour l'atrazine quantifiée de 0,13 à 0,53 µg/l
- 34 à 33 % pour la DEA de 0,07 à 0,40 µg/l
- 45 et 43 % pour la DIA à 0,11 et 0,12 µg/l
- 21 % pour la simazine de 0,12 à 0,34 µg/l
- 16% pour la terbutylazine à 0,20 µg/l
- 18 à 17 % pour le diuron de 0,14 à 0,50 µg/l
- 18 à 14 % pour l'isoproturon de 0,09 à 0,60 µg/l
- 26 % pour le lindane à 0,01 µg/l.

Pour les molécules restantes (chlortoluron et 2-hydroxyatrazine), aucune donnée n'est disponible.

Les valeurs des coefficients de variation sont pratiquement constantes sur tout le domaine de concentration testé.

Pour la DEA et la DIA, les valeurs du coefficient de variation sont plus élevées. Cela provient vraisemblablement du procédé d'extraction et de la prise en compte ou non du rendement d'extraction. En effet ces molécules présentent un taux de récupération très différent selon qu'elles sont extraites en liquide/liquide (30% pour la DIA et 60 % pour la DEA ) ou en solide/liquide (70-80% environ).

**En conclusion, on pourra retenir une valeur d'incertitude de l'ordre de 26% pour le lindane, de 14 à 18% pour les urées (isoproturon et diuron) de 21% pour les triazines (atrazine et simazine) et de 33 et 43% pour les métabolites de l'atrazine (DEA et DIA).**

Pour le chlortoluron et la 2-hydroxyatrazine, aucune valeur n'est disponible. Pour le chlortoluron, il est possible d'imaginer que le coefficient de variation a une valeur proche de celles des 2 autres molécules de la même famille (isoproturon et diuron) qui ont été testées. Pour la 2-hydroxyatrazine, les valeurs sont sûrement assez proches de celles obtenues pour la DIA ou la DEA, voire supérieures.

### 3.3.2. Incertitudes intra-laboratoire

Un complément d'information de l'Ifen, sur l'identité des laboratoires ayant participé aux analyses de l'aquifère de la Craie du Nord, montre que globalement 93% des analyses sont réalisées par un seul des trois laboratoires : le laboratoire 3.

Il semble donc pertinent de disposer des incertitudes propres à ce laboratoire - dite intra-laboratoire - afin de mieux caractériser la contamination de l'aquifère. Cette prise en compte du coefficient intra-laboratoire est d'autant plus importante que cette

variabilité est probablement plus faible que la variabilité inter-laboratoires. Les tendances d'évolution pourront ainsi être probablement mieux mises en évidence. Le laboratoire 3 a transmis ses incertitudes pour tous les phytosanitaires sous la forme d'un coefficient de variation. L'illustration 12 regroupe les valeurs pour les 10 molécules retenues dans ce rapport.

| Molécule                   | Incertitude intra-laboratoire % |
|----------------------------|---------------------------------|
| 2-hydroxyatrazine          | 23                              |
| Atrazine                   | 23                              |
| Desisopropylatrazine (DIA) | 20                              |
| Deséthylatrazine (DEA)     | 20                              |
| Simazine                   | 20                              |
| Terbutylazine              | 15                              |
| Diuron                     | 20                              |
| Isoproturon                | 20                              |
| Chlortoluron               | 19                              |
| Lindane                    | 15                              |

*Illustration 12 : Incertitude intra laboratoire pour chaque molécule, exprimée en %, pour le laboratoire 3 qui réalise la majorité des analyses pour la nappe de la craie du Nord.*

Ces incertitudes ont été obtenues suivant la partie II (carte de contrôle) de la norme XP T90-220 "Qualité de l'eau - Protocole d'estimation de l'incertitude de mesure associée à un résultat d'analyse pour les méthodes d'analyse physico-chimiques". Une eau propre a été dopée avec les phytosanitaires à une seule valeur de concentration et a subi le protocole complet d'extraction et d'analyse. La concentration testée est de 0,1 µg/l pour les 9 phytosanitaires et 0,01 µg/l pour le lindane. Ce protocole a été répété plusieurs fois afin de déterminer un coefficient de reproductibilité interne.

Les incertitudes fournies par ce laboratoire s'étendent de 15 à 23%. Elles sont assez homogènes entre toutes les molécules : 15% pour le lindane, 19-20% pour les urées (diuron, isoproturon et chlortoluron), 15 à 23% pour les triazines et métabolites.

Le fait que l'on observe une homogénéité des incertitudes entre les deux familles urées et triazines n'est pas surprenant puisque ce laboratoire utilise une seule méthode pour ces deux déterminations : il y a une seule extraction liquide/solide combinée à l'analyse (HPLC/MS/MS) pour la quantification de ces 8 phytosanitaires. Les différences observées entre 15% (terbutylazine) et 23% (atrazine) proviennent seulement de la nature des molécules (comportement lors de l'extraction, réponse lors de l'analyse).

Le lindane est analysé avec une autre méthode.

### 3.3.3. Comparaison des incertitudes

On compare ces incertitudes intra-laboratoire à celles obtenues pour la profession ou inter-laboratoires (Illustration 13).

| Molécule                   | Incertitude intra-laboratoire % | Incertitude inter-laboratoires % |
|----------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 2-hydroxyatrazine          | 23                              | nd                               |
| Atrazine                   | 23                              | 20-21                            |
| Desisopropylatrazine (DIA) | 20                              | 43-45                            |
| Deséthylatrazine (DEA)     | 20                              | 33-34                            |
| Simazine                   | 20                              | 21                               |
| Terbutylazine              | 15                              | 16                               |
| Diuron                     | 20                              | 17-18                            |
| Isoproturon                | 20                              | 14-18                            |
| Chlortoluron               | 19                              | nd                               |
| Lindane                    | 15                              | 26                               |

*Illustration 13 : Comparaison des incertitudes intra laboratoire et inter laboratoire pour chaque molécule, exprimée en %.*

On observe, contrairement à ce qui a été évoqué en début de § 3.3.2, que les incertitudes intra et inter-laboratoires sont du même ordre de grandeur par molécule, pour toutes les molécules à l'exception des métabolites des triazines et du lindane.

Pour les métabolites des triazines les incertitudes intra-laboratoire sont plus faibles d'un facteur 1,7 à 2,2 par rapport aux inter-laboratoires. Cela est attendu puisque l'incertitude intra-laboratoire caractérise une seule méthode ; on gomme ici l'influence des différentes méthodes évoqué au § 3.3.1., c'est-à-dire les différences de résultats entre une extraction solide/liquide et une extraction liquide/liquide et entre les différentes méthodes d'analyse possibles pour ces métabolites.

Pour le lindane l'incertitude intra-laboratoire est plus faible, on passe de 26% (inter-laboratoires) à 15% (intra-laboratoire), mais la différence est peut-être moins spectaculaire que ce que l'on pouvait attendre.

Par conséquent, la connaissance des incertitudes de mesure propres à chaque laboratoire (ou intra-laboratoire) permet de diminuer cette valeur et donc l'intervalle dans lequel se trouve la concentration, mais pas autant que l'on aurait pu s'y attendre et pas pour toutes les molécules. Dans cette étude, l'incertitude du laboratoire est plus réduite que celle de la profession pour les métabolites des triazines et le lindane ; en revanche ces incertitudes sont très proches pour les urées et les triazines.



## 4. Conclusion

L'approche utilisée pour caractériser l'évolution de la contamination des eaux souterraines dans la nappe de la Craie du Nord a permis d'obtenir des valeurs d'incertitudes inter laboratoires pour les dix molécules les plus retrouvées dans la nappe. Ces valeurs prennent en compte les différentes méthodes d'analyses possibles utilisées par les laboratoires et leurs modifications dans le temps.

Les incertitudes ont été estimées à partir des tests effectués sur des eaux naturelles et de réseaux. Ces incertitudes inter laboratoires sont homogènes sur une gamme de concentration donnée pour une molécule donnée. Elles sont toutefois variables d'une molécule à l'autre ; elles sont comprises entre 14 et 45% selon les molécules. Elles reflètent l'écart pouvant être observé entre des échantillons d'eaux confiés à différents laboratoires, sur une période de temps de plusieurs années.

L'incertitude de la profession issue des travaux Aglae peut être utilisée pour tous les laboratoires d'analyse, même ceux n'adhérant pas à cette association, en raison de la pertinence du calcul, du nombre de participants importants et de la durée de la période sur laquelle cette étude a été réalisée. On peut donc utiliser les valeurs d'incertitudes présentées dans ce rapport pour comparer la totalité des résultats obtenus tout au long des cinq années de la campagne de mesure de l'aquifère de la craie du nord, afin de dégager une tendance d'évolution.

On utilisera les incertitudes intra-laboratoire fournies par le laboratoire lui-même si l'on souhaite comparer des résultats obtenus par un seul laboratoire et sur une période de temps plus réduite qui correspondra en fait à la période où le laboratoire a utilisé le protocole pour lequel il a établi ses incertitudes. Cette valeur pourra varier dans le temps pour un même laboratoire selon qu'il modifiera ou non sa technique et devra donc être précisée pour chaque résultat. Les incertitudes intra laboratoire peuvent être identiques ou un peu plus faibles que les incertitudes de la profession, comme le montre ce rapport.

Cela signifie que pour déterminer une tendance d'évolution, en comparant les résultats issus d'un ou de plusieurs laboratoires, il sera nécessaire de disposer en plus de la valeur d'analyse, de la technique utilisée, de la limite de quantification et surtout de sa valeur d'incertitude associée. Il est donc vivement recommandé de compléter la liste des informations à fournir dans les fichiers de collectes de résultats.



## Bibliographie

Accréditation des laboratoires selon la norme NF EN ISO/CEI 17025 \* Prescriptions, document LAB Ref02 révision 01 décembre 2003 Cofrac.

**AGLAE** (2004) - Estimation des incertitudes grâce aux essais interlaboratoires, mars 2004, 28 pages - "Validation – Calculs pour micropolluants sur eaux propres.pdf" - "Micropolluants organiques sur eaux propres.pdf" - document confidentiel.

**Baran N., Mouvet C., Morvan X.** (2004) - Source des Brévilles, Montreuil-sur-Epte (95). Bilan des activités pour l'année 2003. Rapport BRGM RP-52889-FR, 5p.



## **Annexe 1**

### **Questionnaire relatif aux méthodes d'analyse des pesticides dans les eaux**



**Questionnaire relatif aux méthodes d'analyse des pesticides  
dans les eaux**

L'objectif de ce questionnaire est de recueillir le maximum d'informations auprès des laboratoires chargés des analyses d'eau pour les réseaux de connaissance générale. Les résultats de cette consultation sur les modalités de mesure des pesticides dans les laboratoires devraient permettre de mieux connaître les caractéristiques analytiques associées à chaque prélèvement d'eau, d'estimer les incertitudes analytiques et d'affiner l'interprétation des résultats.

Si vous avez des questions sur ce document ou si vous souhaitez formuler des commentaires, veuillez contacter :

Laurence AMALRIC  
BRGM  
Service Analyses et Caractérisation Minérale  
3, avenue Claude Guillemin – BP 6009  
45060 Orléans Cedex 2  
Tél. 02-38-64-34-92  
[l.amalric@brgm.fr](mailto:l.amalric@brgm.fr)



|  |   |
|--|---|
| <p><b>Carbamates-Thiocarbamates</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>■ Autres LC/MS/MS SPE automatique</li> </ul>  | <p><b>Organochlorés</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>■ NF EN ISO 6468 (1997)</li> </ul> <p style="text-align: right; color: magenta;">Labo 2 :Extraction sur C8</p> |
| <p><b>Phénoxyalcanoïques</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>■ NF EN ISO 15913</li> <li>■ ■ Autres :</li> </ul> <p>Labo 3 : LC/MS/MS SPE automatique</p> <p>Labo 2 :Extraction on line S/L et HPLC/DAD selon NF EN ISO 11369 (1997)</p>   | <p><b>Triazoles</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>■ Autres LC/MS/MS SPE automatique</li> </ul>   |
| <p><b>Imidazolines, dérivés de l'acide benzoïque, dérivés picoliniques, dérivés phtaliques, hydroxybenzonnitriles</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>■ ■ Autres :</li> </ul> <p>Labo 2 : Dérivés piconiliques et phtaliques par extraction S/L et HPLC/DAD selon NF EN ISO 11369 (1997).</p> <p>Labo 3 :LC/MS/MS SPE automatique</p> |   |
| <p><b>Aminophosphonates</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>■ Extraction on line S/L, FMOC et HPLC/Fluorimétrie.</li> <li>■ Dérivation, analyse par LC-MS-MS, glyphosate et amitrole.</li> </ul>  |   |
| <p><b>Amoniums quaternaires</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>■ Analyse par HPLC et appariement d'ions.</li> </ul>  |   |
| <p><b>Ces méthodes ont-elles été validées ?</b></p>  |   |
| <p><b>Labo 1</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>■ Non</li> </ul> <p>en cours</p>   | <p><b>Labo 2</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>■ Oui</li> </ul>  |
| <p><b>Labo 3</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>■ Oui</li> </ul>   |   |

**Question 4 : Résultats**

**Comment sont confirmées les valeurs positives ?**

**Labo 1** : 2 cas : Colonne polarité différente - GC/MS.

**Labo 2** : Pour analyse autre que MS, vérification selon même méthode sur 2<sup>ième</sup> échantillon.

**Labo 3** : LC/MS/MS pas besoin – GC colonne polarité différente ou GC/MS

**Les résultats sont-ils corrigés des rendements d'extraction ?**

|   |                               |  |
|---|-------------------------------|--|
| <b>Labo 1</b><br>en cours de validation | <b>Labo 2</b><br>■ <b>Oui</b> | <b>Labo 3</b><br>■ <b>Non</b> sauf SPE<br>correction automatique |
|---|-------------------------------|--|

**Question 5 : LQ**

**Quelles sont les limites de quantification pour les pesticides analysés (à préciser au choix par technique, par famille de molécules ou par molécule) ?**

Voir tableau 1

**Question 6 : Délais**

**Dans quel délai l'extraction est-elle réalisée ?**

|                                |   |   |
|--------------------------------|---|---|
| <b>Labo 1</b><br>48 h maximum. | <b>Labo 2</b><br>Dès que possible.<br>48 h pour extractions manuelles.<br>< à 1 semaine pour extractions on line<br>car essais montrent une stabilité<br>si conservés entre 4 et 6°C. | <b>Labo 3</b><br>24 h ,<br>48h, exceptionnellement. |
|--------------------------------|---|---|

**Question 7 : Incertitudes analytiques**

**Les incertitudes sur les analyses de pesticides ont-elles fait l'objet d'une estimation ?**

|                               |  |   |
|-------------------------------|--|---|
| <b>Labo 1</b><br>■ <b>Oui</b> | <b>Labo 2</b><br>■ <b>Oui</b><br>en cours de réalisation | <b>Labo 3</b><br>■ <b>Oui</b><br>pour les molé. Accréditées |
|-------------------------------|--|---|

**Selon quelle méthode ?**

|                 |   |                       |
|-----------------|---|-----------------------|
| Méthode des 5M. | Selon normes X06-041-1 à 6<br>et formation sur les calculs<br>d'incertitude par Meiris Consultants. | Echts naturels dopés. |
|-----------------|---|-----------------------|

### Question 8 : Contrôle

|  |   |                                      |
|--|---|--------------------------------------|
| <b>Le laboratoire a-t-il des cartes de contrôle ?</b>  |   |                                      |
| <b>Labo 1</b><br>en cours de validation  | <b>Labo 2</b><br>■ Oui  | <b>Labo 3</b><br>■ Oui               |
| <b>Utilise-t-il des matériaux de référence (eaux dopées ... )?</b>   |   |                                      |
| <b>Labo 1</b><br>■ Oui   | <b>Labo 2</b><br>■ Oui Eaux dopées avec produits certifiés ou solutions standard commerciales   | <b>Labo 3</b><br>■ Oui               |
| <b>Quelles sont les limites d'alarme et de contrôle exprimées en CV (coefficient de variation) autour de la moyenne (à <math>2\sigma</math> et <math>3\sigma</math>) ?</b> |   |                                      |
| En cours de validation.  | > $3\sigma$ pas de résultats rendus analyse refaite;<br>$2 < \sigma < 3$ recherche d'un biais, correction si possible;<br>Tout résultat > 0,1 µg/l est contrôlé par une 2 <sup>ième</sup> analyse, si possible par GC/MS. | alerte $2\sigma$<br>action $3\sigma$ |

### Question 9 : Etalonnage

|  |
|--|
| <b>Quelle est la fréquence de réalisation des droites d'étalonnages des pesticides ?</b>   |
| <b>Labo 1</b> : A chaque série d'analyses.   |
| <b>Labo 2</b> : A chaque série d'analyses et au plus toutes les semaines si séries très longues.   |
| <b>Labo 3</b> : A chaque série d'analyses.   |
| <b>Quelle est la procédure de contrôle mise en œuvre?</b>  |
| <b>Labo 1</b> : rendement d'extraction avec une molécule de type mouchard.   |
| <b>Labo 2</b> : Passage de solutions de contrôles par eaux dopées.<br>Participations aux EIL AGLAE.  |
| <b>Labo 3</b> : Référence (0.1 µg/l) et blanc tous les 10 échantillons.<br>Contrôle supplémentaire sur les pentes sera mis en œuvre en 2004. |

**Question 10 : Contrôle métrologique**

**Quel est le contrôle métrologique des appareils et outils intervenant dans toute l'étape (balances, pipettes, chromatographes ...) mis en place?**

**Labo 1 :** Contrôle annuel des balances – semestriel des micropipettes -Verrerie de classe A.

**Labo 2 :** Balances et pipettes contrôlées par le laboratoire – Balances et chromatographes contrôlés par le fabricant au moins 1 fois/an.

**Labo 3 :** ∅

**Question 11 : Intercomparaison**

**Le laboratoire participe-t-il à des essais d'intercomparaison ?**

**Labo 1**  
■ Oui

**Labo 2**  
■ Oui

**Labo 3**  
■ Oui

**Lesquels ? Sur quels programmes ?**

**AGLAE**

**AGLAE**

**AGLAE et BIPEA**

**Quelles sont les molécules concernées ?**

■ ■ ■ Simazine  
■ ■ ■ DEA  
■ ■ ■ Isoproturon  
■ ■ ■ Chlortoluron  
■ ■ ■ Lindane  
■ ■ ■ Diazinon  
■ ■ ■ Metazachlor  
■ ■ ■ Prometryn

■ ■ ■ Atrazine  
■ ■ ■ DIA  
■ ■ ■ Diuron  
■ ■ ■ Dieldrine  
■ ■ ■ Heptachlore  
■ ■ ■ Ethion  
■ ■ ■ Cyanazine  
■ ■ ■ Terbutryn

■ ■ ■ Propazine  
■ ■ ■ Terbutylazine  
■ ■ ■ Linuron  
■ ■ ■ Aldrine  
■ ■ ■ Heptachlorépoxyde  
■ ■ ■ Metolachlor  
■ ■ ■ Sebutylazine  
■ ■ ■ Hexazinone

Autres (à préciser)

**Quels sont les niveaux de concentration visés lors de ces essais si autres essais que Aglae, Ifa, Bipéa ?**

∅





**Centre scientifique et technique  
Service Eau**

3, avenue Claude-Guillemin  
BP 6009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34