Arrêté du gouvernement wallon allouant une subvention au Groupement d'Intérêt Scientifique wallon de Référence pour la qualité des EAUX (GISREAUX)

RECHERCHE DE PERTURBATEURS ENDOCRINIENS ET D'AUTRES SUBSTANCES D'INTÉRÊT RÉCENT DANS LES EAUX EN VUE DE LA PROTECTION DE LA SANTE PUBLIQUE ET DE L'ENVIRONNEMENT

PROGRAMME DE RECHERCHE « BIODIEN »

ANNEXE 4

MÉTHODES D'ANALYSE DÉVELOPPÉES DANS LE CADRE DU PROJET

Rapport N° : 2018-01690

Cette annexe contient 3 rapports

Wallonie

Remarque : Ce rapport ne peut être reproduit, sinon en entier, sauf accord du GISREAUX

BIODIEN

RECHERCHE DE PERTUBATEURS ENDOCRINIENS DANS LES EAUX EN VUE DE LA PROTECTION DE LA SANTE PUBLIQUE ET DE L'ENVIRONNEMENT

Workpackage 4

Mise au point de l'analyse des composés perfluorés dans les eaux

Anne GALLOY, Attaché Scientifique, Lic.Sc.Chimiques

Véronique MAASSEN, Graduée, Chargée des analyses par LC/MS/MS

Cellule de Chimie Organique
Direction des Laboratoires d'Analyses - ISSeP

MARS 2015

Wallonie

1. Introduction

Le terme « composés alkyles perfluorés » (PFC's) se réfère à une vaste famille de molécules chimiques comprenant des oligomères et des polymères. Ces substances sont exclusivement d'origine anthropique.

Les propriétés physicochimiques particulières de ces composés sont dues à la solidité des liaisons fluor-carbone de ces molécules, qui les rend résistants à l'hydrolyse acido-basique , à la photolyse, à la dégradation microbienne et à la métabolisation par les vertébrés.

Les composés perfluorés ont été ou sont utilisés dans de nombreuses applications industrielles, notamment pour les traitements anti-taches et imperméabilisants de textiles (vêtements, tissus, tapis, moquettes...), les enduits résistants aux matières grasses, les emballages en papier et/ou carton autorisés pour le contact alimentaire, les revêtements anti-adhésifs, les mousses anti-incendie, les tensioactifs utilisés dans l'exploitation minière et les puits de pétrole, les cires à parquet, ou encore dans certaines formulations d'insecticides.

En conséquence, les consommateurs des pays industrialisés sont aujourd'hui en contact avec ces composés dans leur vie quotidienne, à travers un grand nombre de produits manufacturés. Comme beaucoup d'autres polluants chimiques d'origine anthropique, les composés perfluorés peuvent être rejetés dans l'environnement à chaque étape de leur cycle de vie, puis retrouvés dans la chaîne alimentaire et *in fine* dans les organismes vivants.

Les deux sous-familles principales : les carboxylates (PFCA) et les sulfonates (PFAS) ont été retrouvées dans de nombreux compartiments de l'environnement (biote, sédiments, sols, atmosphère, précipitations, et eaux). Cette présence ubiquitaire résulte de l'emploi direct de ces composés ou de la dégradation biologique ou chimique d'autres alkyls perfluorés (aussi appelés précurseurs), dont ils constituent les métabolites ultimes.

Les composés perfluorés sont à la fois hydrophiles et lipophiles ce qui leur permet de se lier à de nombreuses protéines. Cette affinité est à la base d'effets toxicologiques : tumeur du foie et de la thyroïde, effets reprotoxiques, réduction du taux de cholestérol et modifications de la perméabilité des membranes cellulaires.

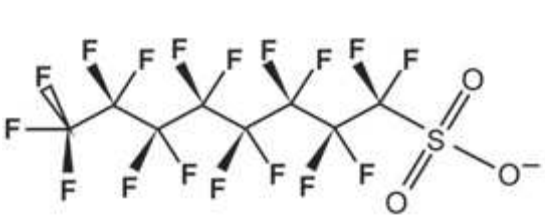
La demi-vie du PFOS et du PFOA est de plusieurs années chez l'Homme. Le PFOS a été inclus dans la liste des polluants persistants de la convention de Stockholm (UNEP *United Nations Environment Programme*10). Depuis 2006, le PFOS est interdit dans certains usages par la réglementation européenne.

Les PFCs sont principalement émis dans les eaux de surface par les effluents des STEP recevant des eaux industrielles et domestiques résultant de la fabrication ou de l'utilisation des produits perfluorés

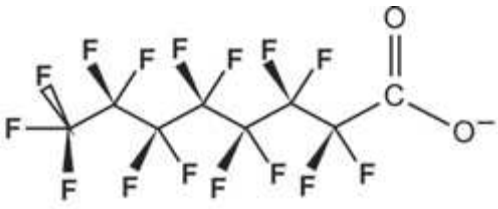
La présence de PFC aussi bien dans les eaux brutes que traitées des systèmes publiques de distribution en eau est fréquemment constatée. Le rapport de l'ANSES de 2011(1) indique que dans les eaux brutes, les principaux composés perfluorés sont le PFOS, PFHxS et PFOA et dans les eaux traitées, le PFOS, PFHxA et PFHxS. Les concentrations vont de quelques ng/l à 100 ng/l.

Le perfluorooctanesulfonique acide (PFOSet ses dérivés) est un paramètre repris dans la Directive 2013/39/EU concernant les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau (paramètre n° 35). La NQE est de 0.65 µg/l pour les eaux intérieures et 9.1 µg/kg de matière fraîche pour les biotes.

Les structures chimiques du PFOS (sulfonate de perfluorooctane) et du PFOA (acide perfuorooctanoïque) sont reprises ci-dessous :



Sulfonate de perfluorooctane (PFOS)



Acide perfluorooctanoïque (PFOA)

(1)Rapport sur la campagne nationale d'occurrence des composés alkyls perfluorés dans les eaux destinées à la consom mation humaine. Ressources en eaux brutes et eaux traitées- février 2011

2. Mise au point de l'analyse des composés perfluorés

2.1 Difficultés principales

L'analyse des PFC's nécessite de prendre un grand nombre de précautions (2) :

- L'utilisation de matériaux contenant des polymères fluorés (de type Téflon® ou Viton®) est fortement déconseillée de façon à éviter le risque de surestimation de PFOA et PFOS par contamination
- L'instrument HPLC ou UPLC représente la source de contamination la plus importante à cause des vannes, tuyaux ou joints en PTFE qui sont présents dans l'appareillage.Les tuyaux en PEEK (polyétheréther cétone) sont donc recommandés.
  Ces contaminations sont surtout importantes en début de vie de l'appareillage.
- Les flacons utilisés sur les passeurs d'échantillons ont souvent des bouchons avec « septum » présentant une face à base de PTFE ou Viton (fluoropolymère) ; ils peuvent donc représenter une source non négligeable de contamination.
  L'utilisation de septum en polyéthylène est recommandée.
- Les composés perfluorés ont aussi tendance à s'adsorber sur les parois du PE ou du verre ; il faut donc, soit passer les flacons d'échantillonnage à l'ultrasons avant extraction soit ajouter un peu de méthanol dans le flacon d'extraction.

2.2 Composés analysés

Le choix des composés perfluorés à mettre au point a été réalisé en tenant compte de la législation Européénne (PFOS) et des substances présentant les teneurs les plus importantes dans les inventaires réalisés par d'autres pays.

La liste des standards perfluorés analysés ainsi que leur standard interne marqué est reprise ci-dessous :

Standards (origine Wellington)	Abbreviation	Formule	Poids moléculaire	N° CAS	Concentration µg/ml méthanol	Forme
Acide perfluoro -n-hexanoique	PFHxA	$C_6HF_{11}O_2$	314.05	307-24-4	50.0 ±2,5	acide
Acide perfluoro -n-heptanoique	PFHpA	$C_7HF_{13}O_2$	364.06	375-85-9	50.0 ±2,5	acide
Acide perfluoro -n-octanoïque	PFOA	$C_8HF_{15}O_2$	414.07	335-67-1	50.0 ±2,5	acide
Sodium sulfonate de perfluorohexane	PFHxS	$C_6F_{13}SO_3Na$	422.10	82382-12-5	50.0 ±2,5	sel de Na
Sodium sulfonate de perfluorooctane	PFOS	$C_8F_{17}SO_3Na$	522.11	4021-47-0	50.0 ±2,5	sel de Na

Standards internes marqués (origine Wellington)	Abbreviation	Formule	Poids moléculaire	N° CAS	Concentration µg/ml méthanol	Forme
Acide perfluoro -n-(1,2-$^{13}C_2$) hexanoique	PFHxA C_{13}	$^{13}C_2{}^{12}C_4HF_{11}O_2$	316.04	-	50.0 ±2,5	acide
Acide perfluoro -n-(1,2,3,4-$^{13}C_4$)octanoïque	PFOA C_{13}	$^{13}C_4{}^{12}C_4HF_{15}O_2$	418.04	-	50.0 ±2,5	acide
Sodium sulfonate de perfluoro-(1,2,3,4-$^{13}C_4$)octane	PFOS C_{13}	$^{13}C_4{}^{12}C_4F_{17}SO_3Na$	526.08	-	50.0 ±2,5	sel de Na

(2) Analyse de composés perfluorés dans l'eau naturelle par extraction en phase solide en ligne couplée à de la chromatographie liquide /spectrométrie de masse en tandem. Cl. Chatellier et F. Lestremau – Janvier 2013 – Aquaref-INERIS-ONEMA

A partir des solutions individuelles à 50 µg/ml dans le méthanol, une solution S1 à 1 µg/ml reprenant l'ensemble des analytes est réalisée par dilution dans un mélange eau/méthanol (50/50). Une solution S2 à 1 ng/ml est réalisée également pour les points les plus bas de la courbe.
Pour les 3 standards internes, une solution IS à 1 µg/ml est également réalisée par dilution dans un mélange eau/méthanol (50/50)
Une courbe d'étalonnage à 8 points est préparée par dilution de la solution S1 ou S2 en ajoutant pour chaque point 10 µl de la solution IS par ml de solution

2.3 Analyse par UPLC/MS/MS Waters

Paramètres chromatographiques

L'étude bibliographique concernant les méthodes d'analyse des composés perfluorés ainsi que les différents essais avec les solutions étalons nous ont permis de choisir les conditions chromatographiques suivantes :

- UPLC Acquity H-class
- Colonne Waters UPLC BEH-C18, 1,8 µm, 2,1 x 100 mm
- Débit : 400 µl/min/min
- Vol. injecté : 10 µl
- T° de colonne : 50°C
- Elution : éluant A : eau + 2mM NH_4Ac
  éluant B : méthanol + 2mM NH_4Ac

avec le gradient d'élution repris ci-dessous :

Temps	%A	%B
0	75	25
5	0	100
6	0	100
8	75	25

Paramètres de détection MS

Spectrométre de masse : Triple Quadrupole XEVO TQ-S Waters
Mode d'ionisation : électrospray négatif (ESI-)
Mode de détection : MRM (Multiple Reaction Monitoring)
Capillary voltage : 1000 V
Température de la source : 150 °C
Température de désolvatation : 450 °C
Gaz de collision : argon

Au niveau du détecteur MS, le tableau ci-dessous reprend, pour chaque constituant, le temps de rétention, l'ion précurseur et ses 2 ions filles, l'étalon interne utilisé ainsi que le "cone voltage" et l'énergie de collision.

Composants	Ion précurseur m/z	T_R	Cone voltage (V)	ion quant m/z	Ecollision (V)	ion qualif m/z	Ecollision (V)	Etalon interne
PFHxA	313	3,5	20	269,0	8	118,9	23	PFHxA $^{13}C_2$*
PFHxA $^{13}C_2$*	315	3,5	15	315,0	5	270,0	10	
PFHpA	363	4,0	17	319,0	9	169,0	18	PFHxA $^{13}C_2$*
PFHxS	399	4,1	60	98,9	30	79,9	30	PFHxA $^{13}C_2$*
PFOA	413	4,4	20	369,0	8	168,9	16	PFOA $^{13}C_4$*
PFOA $^{13}C_4$*	417	4,4	20	372,0	8	171,9	16	
PFOS	499	4,7	60	98,9	40	79,9	45	PFOS $^{13}C_4$*
PFOS $^{13}C_4$*	503	4,7	60	98,9	40	79,9	45	
(*) Etalons internes								

Le chromatogramme de l'analyse du mélange de standards à 1 ng/ml dopés par le mélange de standards internes est joint en annexe 1

La confirmation de l'identité du pic est assurée par la comparaison de son temps de rétention avec celui de l'étalon mais aussi surtout par l'utilisation de la détection par spectrométrie de masse (triple quadripôle) qui permet le ciblage de l'ion précurseur du constituant et la recherche de ses 2 ions filles caractéristiques dans une fenêtre d'élution précise

L'intensité ionique "relative" des 2 ions filles doit être comprise dans les tolérances reprises ci-dessous:

Intensité relative (% du pic de base)	LC-MS (relatif)
> 50%	± 20%
Entre 20 et 50%	± 25%
Entre 10 et 20%	± 30%
≤ 10%	± 50%

(2002/657/CE (JO L 221/8 du 17.8.2002))

2.4 Extraction par SPE (solid phase extraction)

L'extraction par SPE permet à la fois de concentrer les polluants à analyser mais aussi de purifier l'échantillon afin de minimiser le risque d'interférence et d'effet de matrice.
Les extractions ont été réalisées sur un automate Autotrace Plus (Thermo Scientific) qui permet d'extraire 6 échantillons en parallèle

2 types de cartouche d'extraction SPE ont été testés : les cartouches OASIS WAX - 6 ml - 200 mg et les cartouches STRATA-X AW - 6 ml -200 mg. Ces phases sont des supports en phase inverse échangeur d'anions faibles conseillés pour la rétention et la purification de composés fortement acides comme les sulfonates.

En se basant sur la norme ISO 25101 (2009) (3) ainsi que sa révision en 2011, les paramètres d'extraction suivants ont été testés :

1) Conditionnement de la colonne avec 8 ml de méthanol + 0.1 % NH4OH
2) Conditionnement de la colonne avec 4 ml de méthanol
3) Conditionnement de la colonne avec 4 ml d'eau ultra pure
4) Enrichissement de la colonne avec 250 ml d'échantillon à un débit de x ml/min
5) Lavage de la colonne avec 4 ml d'eau ultra-pure
6) Lavage de la colonne avec 4 ml d'un mélange acétone/acétonitrile(1/1) + 1 % acide formique
7) Lavage de la colonne avec 4 ml de méthanol
6) Elution des analytes avec 2 x 4 ml de méthanol + 0.1 % NH4OH

Après évaporation du solvant d'élution (méthanol) à l'aide d'un bain thermostatisé à 45 °C, le résidu sec a été repris avec 1 ml du mélange eau /méthanol (50/50).
Un facteur de concentration de 250 est donc appliqué à l'échantillon

2 débits différents ont été testés (2.5 et 4 ml/min) de même que l'ajout ou non de 2 ml de méthanol dans l'échantillon au départ (les composés perfluorés ont tendance à s'adsorber sur les parois du verre)
Les rendements d'extraction ont été testés sur de l'eau en bouteille dopée à 200 ng/l et les résultats sont repris dans le tableau ci-dessous :

	méthode 1 (débit 2,5 ml/min-pas méthanol				méthode 2 (débit 4 ml/min- méthanol)				méthode 3 (débit 4 ml/min-pas méthanol)			
Composants	Oasis WAX		Strata-X AW		Oasis WAX		Strata-X AW		Oasis WAX		Strata-X AW	
PFHxA	111	105	102	107	107	104	102	106	109	104	102	109
PFHpA	118	112	110	111	118	107	105	110	113	106	105	115
PFHxS	101	99	96	101	110	106	94	100	89	84	94	96
PFOA	111	106	100	109	105	109	101	107	112	101	104	106
PFOS	104	102	101	104	110	103	101	104	107	101	101	105

3)ISO 25101 (2009) Water quality – Determination of PFOS et PFOA- Method for unfilrated samples using solid phase extraction and liquid chromatography/mass spectrometry

Les rendements obtenus sont satisfaisants (entre 80 et 120 %) dans tous les cas de figures toutefois les taux de récupération des standards internes ont permis d'affiner le choix des conditions :

	méthode 1 (débit 2,5 ml/min-pas méthanol				méthode 2 (débit 4 ml/min- méthanol)				méthode 3 (débit 4 ml/min-pas méthanol)			
Composants	Oasis WAX		Strata-X AW		Oasis WAX		Strata-X AW		Oasis WAX		Strata-X AW	
PFHxA 13C2	86	92	86	87	89	88	96	97	64	68	74	66
PFOA 13C4	86	94	86	84	93	93	95	92	64	67	72	70
PFOS 13C4	66	76	73	69	74	76	82	81	38	39	49	46

Ces résultats permettent de constater qu'un débit de 4 ml/min sans présence de méthanol dans l'eau donne lieu à de faibles taux de récupération surtout pour le PFOS (38 à 49 %) et cela pour les 2 types de colonne.

Les meilleurs rendements sont obtenus pour un débit de 4 ml/min en présence de méthanol avec un léger mieux pour la colonne Strata-X AW

Les blancs ont également été testés car ils conditionnent la limite de quantification des constituants ; en effet il faut atteindre une LOQ égale à 1/3 de la NQE soit 0.22 ng/l pour le PFOS et ses dérivés. Les blancs les plus faibles correspondent à la colonne Strata-X AW dans les conditions choisies pour les meilleurs rendements.

ng/l	méthode 1(débit 2,5 ml/min-pas méthanol)		méthode 2(débit 4 ml/min- méthanol)		méthode 3(débit 4 ml/min-pas méthanol)	
Composants	Oasis WAX	Strata-X AW	Oasis WAX	Strata-X AW	Oasis WAX	Strata-X AW
PFHxA	0,06	0,04	0,05	0,04	0,06	0,09
PFHpA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01
PFHxS	0,08	0,11	0,07	0,00	0,00	0,00
PFOA	0,12	0,19	0,10	0,11	0,12	0,23
PFOS	0,27	0,12	0,11	0,00	0,08	0,00

3. Tests de validation

3.1 Linéarité

La linéarité a été évaluée sur une gamme de concentration allant de 0.05 ng/ml à 40 ng/ml avec une courbe à 8 points d'étalonnage (0.05, 0.1, 1, 2, 5, 10, 20 et 40 ng/ml). Chaque point a été injecté en double. La quantification a été réalisée par la méthode de standard interne.

La meilleure courbe obtenue pour chacun des 5 constituants correspond à une fonction d'étalonnage linéaire pondérée en 1/x. Le coefficient de corrélation R^2 est supérieur à 0.999 pour chaque constituant.

Les tests statistiques sont repris en annexe 2 à partir de 5 courbes d'étalonnages réalisées à partir de solutions fabriquées 5 jours différents.

3.2 Tests de répétabilité sur eaux réelles

Essais sur eau de boisson

Les tests de répétabilité (triplicat) ont tout d'abord été réalisés sur de l'eau de boisson en bouteille dopée à 20 ng/l

Composants	Unité	Blanc
PFHxA	ng/l	0,06
PFHpA	ng/l	0,00
PFHxS	ng/l	0,00
PFOA	ng/l	0,13
PFOS	ng/l	0,00

Composants	Unité	Eau de boisson (20ng/l)			Moyenne	écart type	CVr %	Rendement %
PFHxA	ng/l	21,3	21,7	22,8	21,9	0,8	4	110
PFHpA	ng/l	21,9	22,4	24,3	22,9	1,3	6	114
PFHxS	ng/l	19,9	20,7	21,0	20,5	0,6	3	103
PFOA	ng/l	20,8	21,4	22,5	21,6	0,9	4	108
PFOS	ng/l	19,9	20,4	21,7	20,7	0,9	4	103

Les rendements sont légèrement supérieurs à 100 % mais inférieurs à 120 %.
Les coefficients de variation de répétabilité sont inférieurs à 10 %

Essais sur eaux de surface (ESU)

Des tests de répétabilité ont alors été réalisés sur 2 eaux de surface (la station 3450 -Meuse amont et la station 3960-Sambre).

Les différents types d'eau ont été analysés sans ajout et après ajout de 60 ng/l des 5 constituants. En cas de réponse dans l'eau telle quelle, cette valeur a été soustraite du résultat pour évaluer le rendement de l'eau dopée.

Les résultats sont repris ci-dessous :

Composants	Unité	Blanc
PFHxA	ng/l	0,06
PFHpA	ng/l	0,01
PFHxS	ng/l	0,06
PFOA	ng/l	0,05
PFOS	ng/l	0,04

Composants	Unité	ESU 3450 - Meuse 14/10/2014			m	CVr %	ESU 3450 - Meuse dopée à 60 ng/l 14/10/2014			m	CVr %	Rend %
PFHxA	ng/l	0,7	0,7	0,6	**0,7**	**9**	59	61	61	**60**	**2**	101
PFHpA	ng/l	0,5	< 0,5	< 0,5	**< 0,5**	-	63	68	66	**66**	**4**	109
PFHxS	ng/l	< 0,5	< 0,5	< 0,5	**< 0,5**	-	57	63	59	**60**	**5**	99
PFOA	ng/l	1,0	0,9	0,8	**0,9**	**11**	61	61	61	**61**	**0**	102
PFOS	ng/l	< 0,3	< 0,3	< 0,3	**< 0,3**	-	60	62	62	**61**	**2**	102

Composants	Unité	ESU 3960 - Sambre 21/10/2014			m	CVr %	ESU 3960-Sambre dopée à 60 ng/l 21/10/2014			m	CVr %	**Rend %**
PFHxA	ng/l	2,7	2,6	2,6	**2,6**	**2**	64	60	63	**62**	**3**	**104**
PFHpA	ng/l	1,2	1,2	1,2	**1,2**	**0**	67	65	67	**66**	**2**	**111**
PFHxS	ng/l	1,7	1,5	1,7	**1,6**	**7**	62	61	62	**62**	**1**	**103**
PFOA	ng/l	2,1	1,9	2	**2,0**	**5**	64	59	63	**62**	**4**	**103**
PFOS	ng/l	3,1	3,0	3,6	**3,2**	**10**	63	61	64	**63**	**2**	**104**

Pour les eaux non dopées, les coefficients de variation de répétabilité sont ≤ 15 % malgré des teneurs basses situées entre 0.5 et 3 ng/l.
Pour les eaux dopées, les rendements sont proches des 100 % et les coefficients de variation de répétabilité sont ≤ 5 %

Essais sur eaux de STEP

L'eau de STEP de Marche-en-famenne a été analysée également sans ajout et après ajout de 60 ng/l de chacun des constituants

Les résultats sont repris ci-dessous :

Composants	Unité	Blanc
PFHxA	ng/l	0,00
PFHpA	ng/l	0,00
PFHxS	ng/l	0,00
PFOA	ng/l	0,28
PFOS	ng/l	0,06

Composants	Unité	STEP Marche 23/11/2014			m	CVr %	STEP Marche dopée à 60 ng/l 23/11/2014			m	CVr %	Rend %
PFHxA	ng/l	2,9	2,5	2,5	**2,6**	**9**	60	59	61	**60**	**2**	**100**
PFHpA	ng/l	1,2	1,2	0,8	**1,1**	**22**	66	63	66	**65**	**3**	**108**
PFHxS	ng/l	< 0,5	< 0,5	< 0,5	**< 0,5**	-	61	57	60	**59**	**4**	**99**
PFOA	ng/l	2,6	2,2	2,6	**2,5**	**9**	59	56	61	**59**	**4**	**98**
PFOS	ng/l	0,7	0,8	1,2	**0,9**	**29**	60	57	60	**59**	**3**	**98**

Pour l'eau de STEP non dopée, les coefficients de variation de répétabilité sont plus élevés que pour les eaux de surface ; ils se situent entre 10 et 30 % pour des teneurs du même ordre de grandeur.

Pour l'eau dopée, comme pour les ESU, les rendements sont proches des 100 % et les coefficients de variation de répétabilité sont ≤ 5 %

Les 3 eaux non dopées et les 3 eaux dopées ont été conservées à 4°C pendant 14 jours en vue de vérifier le délai de conservation de 2 semaines annoncé dans la norme ISO 25101 (2009). Les résultats obtenus sont les suivants :

Composants	Unité	Blanc
PFHxA	ng/l	0,03
PFHpA	ng/l	0,00
PFHxS	ng/l	0,14
PFOA	ng/l	0,13
PFOS	ng/l	0,14

Composants	Unité	STEP Marche 23/11/2014			m	CVr %	STEP Marche 23/11/2014			m	CVr %	Rend %
PFHxA	ng/l	2,8	2,9	2,5	**2,7**	**8**	64	60	61	**62**	**3**	**103**
PFHpA	ng/l	0,8	1,3	0,8	**1,0**	**30**	67	62	63	**64**	**4**	**107**
PFHxS	ng/l	< 0,5	< 0,5	< 0,5	**< 0,5**	-	64	61	61	**62**	**3**	**103**
PFOA	ng/l	2,7	2,8	2,8	**2,8**	**2**	60	58	58	**59**	**2**	**98**
PFOS	ng/l	0,7	0,7	0,7	**0,7**	**0**	61	55	55	**57**	**6**	**95**

Outre la variabilité due à l'incertitude de mesure, aucun biais significatif n'a pu être constaté après 14 jours. Ces résultats confirment donc la stabilité de ces constituants pendant 2 semaines à 4 °C.

3.3 Limite de quantification (LOQ)

La limite de quantification exigée par la Directive Européenne concernant le PFOS est égale au tiers de la NQE, soit 0. 22 ng/l.

Une eau de boisson a été dopée à 0.20 ng/l pour tous les constituants même s'il n'y a aucune exigence de LOQ pour les autres constituants.
La première difficulté consiste à doper les eaux à ce très faible niveau de concentration et la deuxième difficulté est d'être sûr que les rinçages de l'extracteur SPE sont suffisants pour éviter les contaminations par les échantillons éventuellement plus concentrés passés auparavant.

Les résultats sont repris dans les tableaux ci-dessous.

Composants	Unité	Blanc
PFHxA	ng/l	0,06
PFHpA	ng/l	0,00
PFHxS	ng/l	0,00
PFOA	ng/l	0,13
PFOS	ng/l	0,02

Composants	Unité	Eau de boisson (0,2ng/l)			m	σ	CVr %	Rend %
PFHxA	ng/l	0,34	0,20	0,20	**0,25**	**0,08**	**32**	**123**
PFHpA	ng/l	0,36	0,23	0,24	**0,28**	**0,08**	**27**	**139**
PFHxS	ng/l	0,36	0,21	0,22	**0,26**	**0,08**	**31**	**131**
PFOA	ng/l	0,31	0,19	0,19	**0,23**	**0,07**	**29**	**115**
PFOS	ng/l	0,41	0,25	0,30	**0,32**	**0,08**	**26**	**159**

Les résultats traduisent des rendements situés de 115 à 159 % et des coefficients de variation de répétabilité d'environ 30 %. mais on peut constater que le1^{er} essai s'écarte fort des 2 autres. Même si une incertitude de 50 % (pour k = 2) est admise au niveau de la limite de quantification, soit un rendement allant de 50 à 150 %, ces résultats n'y répondent pas pour la plupart des constituants.

Pour le PFOS, de nouveaux essais de répétabilité (2 répétitions, 5 jours différents) au niveau de la valeur de la LOQ vont être réalisés en effectuant notamment un rinçage de ligne plus poussé au niveau de l'extracteur SPE pour atteindre la LOQ imposée avec une incertitude plus acceptable.
La LOQ des autres constituants sera portée à 0.5 ng/l.

4. Conclusions

- Les difficultés liées aux contaminations provenant du matériel ou de l'appareillage ont pu être résolues.
  Toutefois, la réalisation de blancs et leur suivi par carte de contrôle reste indispensable à ce type d'analyse

- L'adjonction de méthanol dans le flacon avant extraction pour éviter l'adsorption des PFC's sur les parois du récipient est également nécessaire.

- Le choix du type de cartouche SPE (Strata-X WAX), le paramétrage choisi pour la méthode d'extraction et les conditions analytiques choisies donnent lieu à des résultats très satisfaisants au niveau des rendements et des coefficients de variation de répétabilité.
  Pour tous les types d'eaux testés à 20 ng/l et à 60 ng/l (eau de boisson, eaux de surface et eau de STEP chargée), les rendements se situent entre 95 et 115 % et les CVr % sont inférieurs à 10 %.

  Pour les teneurs plus basses situées entre 0.5 et 3 ng/l, les coefficients de variation de répétabilité se situent entre 10 et 30 % suivant les composés perfluorés analysés.

- Au niveau de la LOQ du PFOS imposée par la Directive 2013/39/EU (0.22 ng/l), de nouveaux essais de répétabilité (2 répétitions, 5 jours différents) doivent être réalisés de façon à atteindre la LOQ imposée avec une exactitude et une fidélité plus acceptables.
  La LOQ des 4 autres constituants est portée à 0.5 ng/l car cette limite est basse et acceptable vu qu'il n'y a pas d'imposition dans la législation.

Annexe 1: Chromatogrammes des analyses par LC/MS/MS (1 ng/ml)

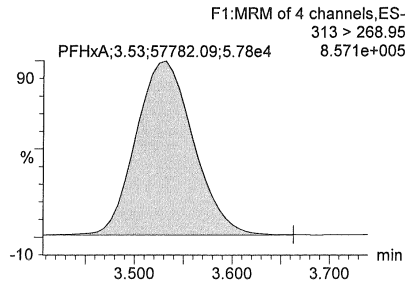
Quantify Sample Report **MassLynx 4.1 SCN 843**
ISSeP Maassen Véronique

Dataset: C:\MassLynx_project\Perfluorés.PRO\291014.qld

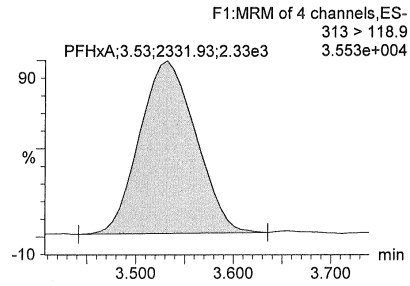
Last Altered: Wednesday, October 29, 2014 10:07:47 Romance Standard Time
Printed: Wednesday, October 29, 2014 10:09:09 Romance Standard Time

Name: $ 1ppb Perfluorés_271014_1, Date: 28-Oct-2014, Time: 17:36:23, ID: , Description:

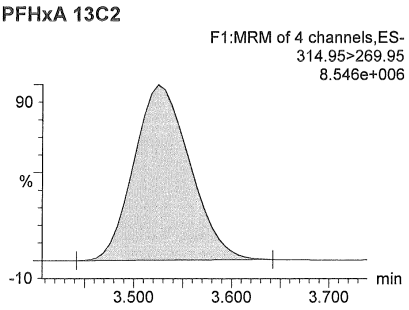
PFHxA



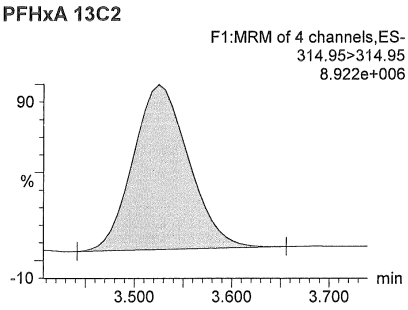
PFHxA



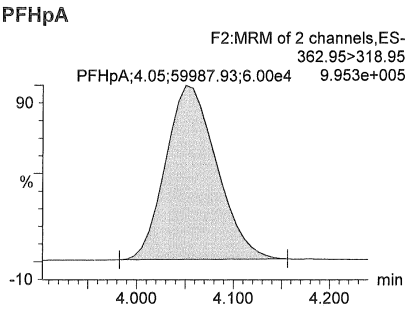
PFHxA 13C2



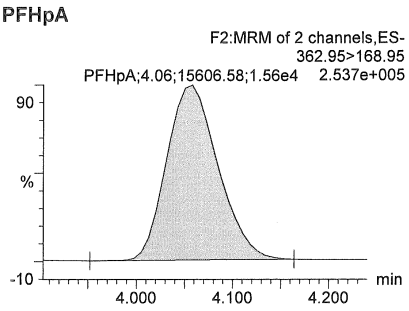
PFHxA 13C2



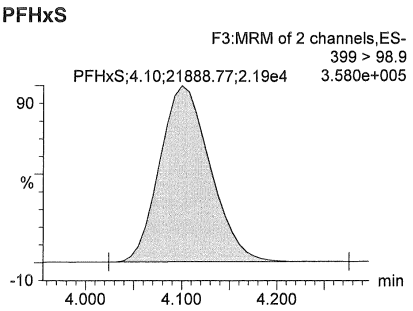
PFHpA



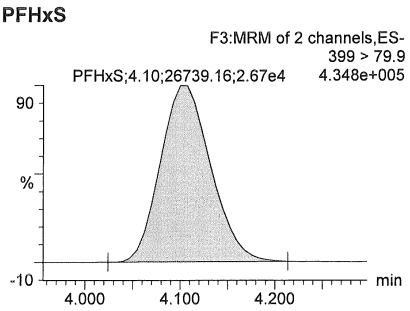
PFHpA



PFHxS



PFHxS



Wallonie

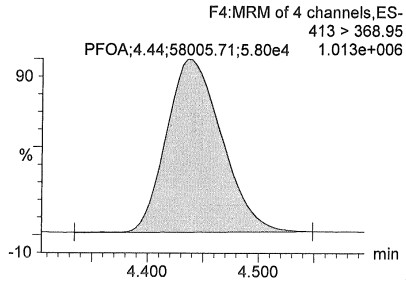
Quantify Sample Report **MassLynx 4.1 SCN 843**
ISSeP Maassen Véronique

Dataset: C:\MassLynx_project\Perfluorés.PRO\291014.qld

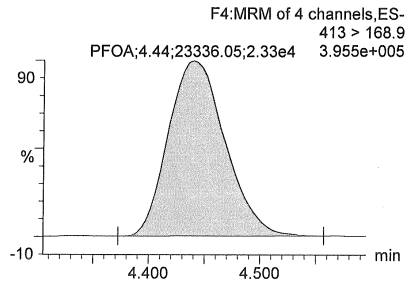
Last Altered: Wednesday, October 29, 2014 10:07:47 Romance Standard Time
Printed: Wednesday, October 29, 2014 10:09:09 Romance Standard Time

Name: $ 1ppb Perfluorés_271014_1, Date: 28-Oct-2014, Time: 17:36:23, ID: , Description:

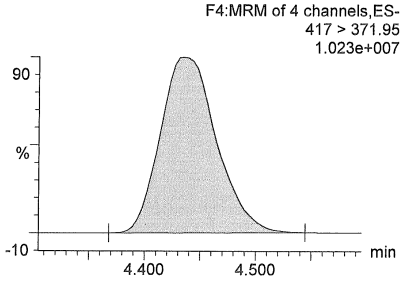
PFOA



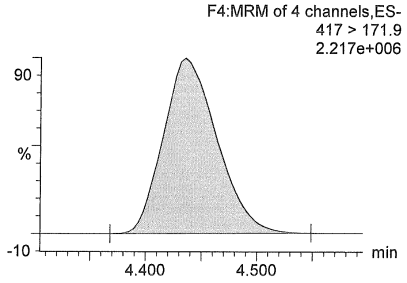
PFOA



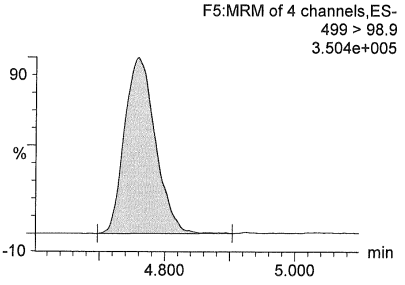
PFOA 13C4



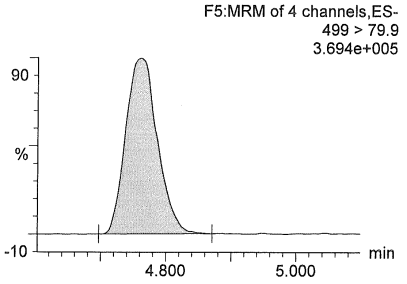
PFOA 13C4



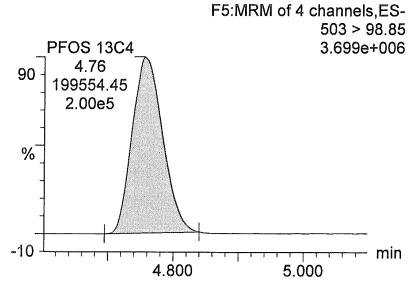
PFOS



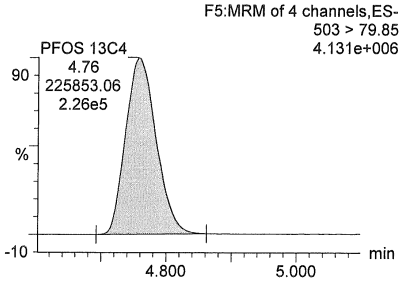
PFOS



PFOS 13C4



PFOS 13C4



Annexe 2: Linéarité

Intitulé de la méthode: Détermination des composés perfluorés dans l'eau

Identification de la méthode: Me1/..... Paramètre: PFHxA Unités: µg/l

Test de la fonction d'étalonnage linéaire pondérée en 1 sur x - Approche statistique globale

Sans passage forcé par 0

Test préalable (test de Cochran) 0,805 0,463

Conclusion: les variances ne sont pas homogènes au risque de 1%

Tableau du signal obtenu sur des étalons à des jours différents pour l'évaluation d'une fonction linéaire pondérée en 1/x de type $y = a_0 + a_1 x$

	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8	$y = a_0 + a_1 x$	
jour différent	0,05	0,1	1	2	5	10	20	40	a_1	a_0
14/10/2014	0,056	0,107	1,010	1,964	5,023	10,203	20,026	40,437	1,0082	0,0043
30/10/2014	0,059	0,117	1,033	1,992	5,084	10,641	20,858	41,772	1,0429	0,0062
8/01/2015	0,072	0,120	0,958	1,876	4,548	9,469	19,187	38,603	0,9554	0,0211
23/01/2015	0,059	0,106	0,888	1,746	4,375	8,870	16,943	35,827	0,8790	0,0149
2/03/2015	0,050	0,097	0,963	1,919	4,954	9,889	19,811	39,120	0,9829	-0,0012

0,0000679
0,000087175
0,0031263
0,0093038
0,0994959
0,4626386
2,1912691 Var max
4,9685949 somme var

Tableau des grandeurs retrouvées lors de chaque étalonnage nbre de val: 8

	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
jour différent	0,05	0,1	1	2	5	10	20	40
14/10/2014	0,051	0,101	0,997	1,944	4,978	10,116	19,859	40,104
30/10/2014	0,051	0,106	0,985	1,904	4,868	10,197	19,994	40,046
8/01/2015	0,053	0,104	0,980	1,941	4,738	9,889	20,061	40,384
23/01/2015	0,050	0,104	0,993	1,969	4,960	10,074	19,258	40,741
2/03/2015	0,052	0,099	0,981	1,953	5,041	10,063	20,158	39,804

Tableau des biais absolus

	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
jour différent	0,05	0,1	1	2	5	10	20	40
14/10/2014	0,001	0,001	-0,003	-0,056	-0,022	0,116	-0,141	0,104
30/10/2014	0,001	0,006	-0,015	-0,096	-0,132	0,197	-0,006	0,046
8/01/2015	0,003	0,004	-0,020	-0,059	-0,262	-0,111	0,061	0,384
23/01/2015	0,000	0,004	-0,007	-0,031	-0,040	0,074	-0,742	0,741
2/03/2015	0,002	-0,001	-0,019	-0,047	0,041	0,063	0,158	-0,196
Moyenne des biais	0,001	0,003	-0,013	-0,058	-0,083	0,068	-0,134	0,216
Ecart-type des biais	0,001	0,002	0,008	0,024	0,118	0,113	0,357	0,359

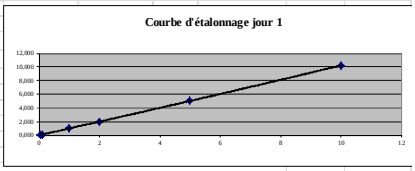
Tableau des biais relatifs

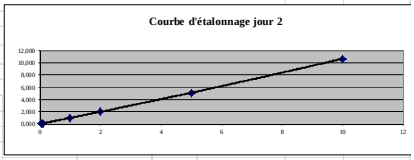
	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
jour différent	0,05	0,1	1	2	5	10	20	40
14/10/2014	1,5%	1,3%	-0,3%	-2,8%	-0,4%	1,2%	-0,7%	0,3%
30/10/2014	1,2%	5,7%	-1,5%	-4,8%	-2,6%	2,0%	0,0%	0,1%
8/01/2015	6,5%	3,5%	-2,0%	-2,9%	-5,2%	-1,1%	0,3%	1,0%
23/01/2015	0,4%	3,7%	-0,7%	-1,5%	-0,8%	0,7%	-3,7%	1,9%
2/03/2015	3,1%	-0,6%	-1,9%	-2,3%	0,8%	0,6%	0,8%	-0,5%

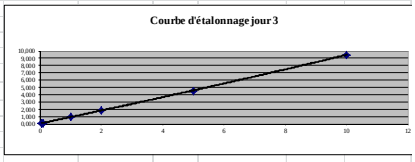
Nombre de niveaux	8
Nombre de gammes	5

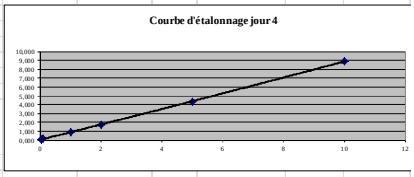
Test d'adéquation à la fonction d'étalonnage

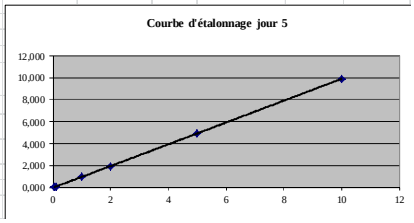
Source de variation	Somme des carrés des écarts	Degrés de liberté	Variances	Critère calculé	Valeur critique au risque α = 1%
Modèle	0,397833476	8	0,049729185	1,40	3,13
Expérimentale	1,134067968	32	0,035439624		
Totale	1,531901444	40			
Conclusion :		**La fonction d'étalonnage linéaire est acceptable dans le domaine étudié**			











Intitulé de la méthode: Détermination des composés perfluorés dans l'eau

Identification de la méthode: Me1/..... Paramètre: PFHpA Unités: µg/l

Test de la fonction d'étalonnage linéaire pondérée en 1 sur x - Approche statistique globale

Sans passage forcé par 0

Test préalable (test de Cochran) 0,572 0,463

Conclusion: les variances ne sont pas homogènes au risque de 1%

Tableau du signal obtenu sur des étalons à des jours différents pour l'évaluation d'une fonction linéaire pondérée en 1/x de type $y = a_0 + a_1x$

	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8	$y = a_0 + a_1x$	
jour différent	0,05	0,1	1	2	5	10	20	40	a_1	a_0
14/10/2014	0,067	0,124	1,154	2,236	5,671	11,360	21,990	43,717	1,1030	0,0154
30/10/2014	0,052	0,102	0,968	1,936	4,834	9,979	19,677	38,600	0,9740	0,0034
8/01/2015	0,064	0,116	1,014	2,003	4,784	9,917	20,197	40,026	0,9982	0,0133
23/01/2015	0,072	0,128	1,121	2,182	5,506	11,110	20,992	42,116	1,0626	0,0231
2/03/2015	0,062	0,126	1,215	2,467	6,508	11,846	23,625	39,703	1,0919	0,0269

0,0000559
0,000112375
0,0103315
0,0437697
0,4983427
0,7373707
2,4565064 Var max
4,2202165 somme var

Tableau des grandeurs retrouvées lors de chaque étalonnage nbre de val: 8

	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
jour différent	0,05	0,1	1	2	5	10	20	40
14/10/2014	0,047	0,098	1,032	2,013	5,128	10,286	19,923	39,622
30/10/2014	0,049	0,101	0,990	1,984	4,959	10,242	20,198	39,626
8/01/2015	0,051	0,102	1,002	1,993	4,779	9,921	20,219	40,083
23/01/2015	0,046	0,099	1,033	2,032	5,160	10,434	19,734	39,613
2/03/2015	0,032	0,090	1,088	2,234	5,935	10,824	21,611	36,336

Tableau des biais absolus

	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
jour différent	0,05	0,1	1	2	5	10	20	40
14/10/2014	-0,003	-0,002	0,032	0,013	0,128	0,286	-0,077	-0,378
30/10/2014	-0,001	0,001	-0,010	-0,016	-0,041	0,242	0,198	-0,374
8/01/2015	0,001	0,002	0,002	-0,007	-0,221	-0,079	0,219	0,083
23/01/2015	-0,004	-0,001	0,033	0,032	0,160	0,434	-0,266	-0,387
2/03/2015	-0,018	-0,010	0,088	0,234	0,935	0,824	1,611	-3,664
Moyenne des biais	-0,005	-0,002	0,029	0,051	0,192	0,341	0,337	-0,944
Ecart-type des biais	0,008	0,005	0,038	0,104	0,442	0,328	0,740	1,534

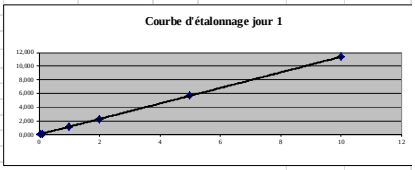
Tableau des biais relatifs

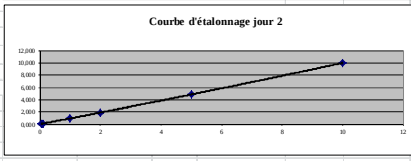
	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
jour différent	0,05	0,1	1	2	5	10	20	40
14/10/2014	-6,4%	-1,5%	3,2%	0,7%	2,6%	2,9%	-0,4%	-0,9%
30/10/2014	-1,2%	1,3%	-1,0%	-0,8%	-0,8%	2,4%	1,0%	-0,9%
8/01/2015	1,7%	2,4%	0,2%	-0,4%	-4,4%	-0,8%	1,1%	0,2%
23/01/2015	-8,9%	-1,3%	3,3%	1,6%	3,2%	4,3%	-1,3%	-1,0%
2/03/2015	-36,6%	-9,7%	8,8%	11,7%	18,7%	8,2%	8,1%	-9,2%

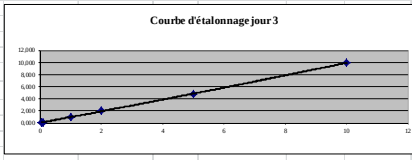
Nombre de niveaux	8
Nombre de gammes	5

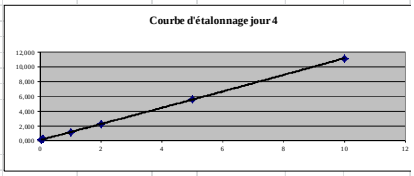
Test d'adéquation à la fonction d'étalonnage

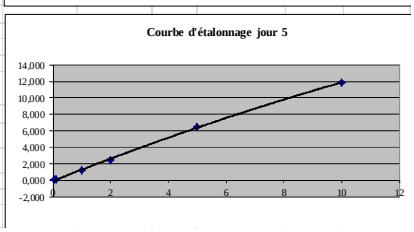
Source de variation	Somme des carrés des écarts	Degrés de liberté	Variances	Critère calculé	Valeur critique au risque α = 1%
Modèle	5,808848467	8	0,726106058	1,81	3,13
Expérimentale	12,86540165	32	0,402043802		
Totale	18,67425012	40			
Conclusion :		**La fonction d'étalonnage linéaire est acceptable dans le domaine étudié**			











Intitulé de la méthode: Détermination des composés perfluorés dans l'eau

Identification de la méthode: Me1/..... Paramètre: PFOA Unités: µg/l

Test de la fonction d'étalonnage linéaire pondérée en 1 sur x - Approche statistique globale

Sans passage forcé par 0

Test préalable (test de Cochran) 0,781 0,463

Conclusion: les variances ne sont pas homogènes au risque de 1%

Tableau du signal obtenu sur des étalons à des jours différents pour l'évaluation d'une fonction linéaire pondérée en 1/x de type $y = a_0 + a_1x$

	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8	$y = a_0 + a_1x$	
jour différent	0,05	0,1	1	2	5	10	20	40	a_1	a_0
14/10/2014	0,062	0,109	0,932	1,819	4,551	9,340	18,809	35,701	0,9108	0,0176
30/10/2014	0,070	0,118	0,928	1,800	4,587	9,601	19,069	37,381	0,9390	0,0207
8/01/2015	0,081	0,130	1,016	1,991	4,784	9,837	20,425	41,255	1,0149	0,0249
23/01/2015	0,078	0,127	0,994	1,854	4,723	9,762	19,000	39,012	0,9639	0,0278
2/03/2015	0,053	0,099	0,854	1,719	4,618	9,144	18,348	28,725	0,8109	0,0232

0,0001337
0,0001643
0,0040544
0,0099010
0,0095102
0,0845930
0,6027769 Var max
22,6870868 somme var

Tableau des grandeurs retrouvées lors de chaque étalonnage nbre de val: 8

	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
jour différent	0,05	0,1	1	2	5	10	20	40
14/10/2014	0,049	0,100	1,004	1,978	4,977	10,235	20,631	39,176
30/10/2014	0,052	0,104	0,966	1,894	4,862	10,202	20,284	39,785
8/01/2015	0,055	0,104	0,976	1,937	4,689	9,668	20,099	40,623
23/01/2015	0,052	0,103	1,002	1,894	4,871	10,099	19,683	40,445
2/03/2015	0,036	0,093	1,024	2,091	5,666	11,247	22,598	35,394

Tableau des biais absolus

	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
jour différent	0,05	0,1	1	2	5	10	20	40
14/10/2014	-0,001	0,000	0,004	-0,022	-0,023	0,235	0,631	-0,824
30/10/2014	0,002	0,004	-0,034	-0,106	-0,138	0,202	0,284	-0,215
8/01/2015	0,005	0,004	-0,024	-0,063	-0,311	-0,332	0,099	0,623
23/01/2015	0,002	0,003	0,002	-0,106	-0,129	0,099	-0,317	0,445
2/03/2015	-0,014	-0,007	0,024	0,091	0,666	1,247	2,598	-4,606
Moyenne des biais	-0,001	0,001	-0,006	-0,041	0,013	0,290	0,659	-0,915
Ecart-type des biais	0,007	0,004	0,023	0,082	0,379	0,581	1,137	2,141

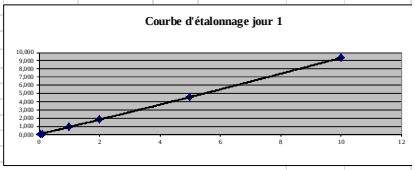
Tableau des biais relatifs

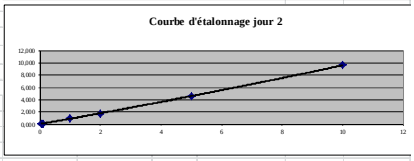
	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
jour différent	0,05	0,1	1	2	5	10	20	40
14/10/2014	-2,6%	0,3%	0,4%	-1,1%	-0,5%	2,3%	3,2%	-2,1%
30/10/2014	5,0%	3,6%	-3,4%	-5,3%	-2,8%	2,0%	1,4%	-0,5%
8/01/2015	9,5%	3,5%	-2,4%	-3,2%	-6,2%	-3,3%	0,5%	1,6%
23/01/2015	4,2%	2,9%	0,2%	-5,3%	-2,6%	1,0%	-1,6%	1,1%
2/03/2015	-27,7%	-6,5%	2,4%	4,5%	13,3%	12,5%	13,0%	-11,5%

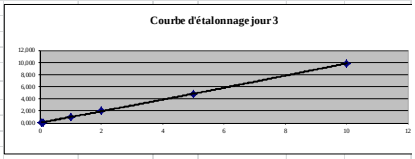
Nombre de niveaux	8
Nombre de gammes	5

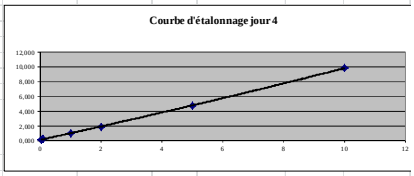
Test d'adéquation à la fonction d'étalonnage

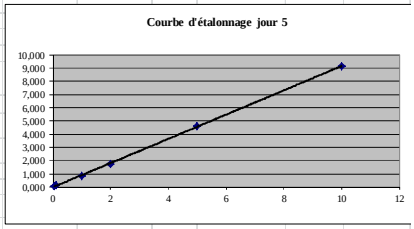
Source de variation	Somme des carrés des écarts	Degrés de liberté	Variances	Critère calculé	Valeur critique au risque $\alpha = 1\%$
Modèle	6,790707087	8	0,848838386	1,07	3,13
Expérimentale	25,45801574	32	0,795562992		
Totale	32,24872283	40			
Conclusion :		**La fonction d'étalonnage linéaire est acceptable dans le domaine étudié**			











Intitulé de la méthode: Détermination des composés perfluorés dans l'eau

Identification de la méthode: Me1/..... Paramètre: PFOS Unités: µg/l

Test de la fonction d'étalonnage linéaire pondérée en 1 sur x - Approche statistique globale

Sans passage forcé par 0

Test préalable (test de Cochran) 0,866 0,463

Conclusion: les variances ne sont pas homogènes au risque de 1%

Tableau du signal obtenu sur des étalons à des jours différents pour l'évaluation d'une fonction linéaire pondérée en 1/x de type $y = a_0 + a_1 x$

	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8	$y = a_0 + a_1 x$	
jour différent	0,05	0,1	1	2	5	10	20	40	a_1	a_0
14/10/2014	0,044	0,088	0,941	1,840	4,808	9,623	19,189	38,674	0,9631	-0,0073
30/10/2014	0,052	0,100	0,934	1,835	4,783	9,745	19,421	38,986	0,9706	-0,0001
8/01/2015	0,055	0,104	0,964	1,884	4,620	9,591	19,723	39,353	0,9760	0,0024
23/01/2015	0,039	0,075	0,905	1,755	4,689	10,245	20,098	41,542	1,0180	-0,0262
2/03/2015	0,029	0,075	0,815	1,662	4,349	8,742	17,622	34,817	0,8732	-0,0164

0,0001109
0,000177575
0,0033735
0,0076867
0,0339187
0,2935216
0,9044763 Var max
5,9143475 somme var

Tableau des grandeurs retrouvées lors de chaque étalonnage nbre de val: 8

	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
jour différent	0,05	0,1	1	2	5	10	20	40
14/10/2014	0,053	0,099	0,985	1,918	5,000	9,999	19,932	40,164
30/10/2014	0,054	0,103	0,962	1,890	4,928	10,040	20,009	40,165
8/01/2015	0,053	0,104	0,985	1,927	4,731	9,824	20,206	40,319
23/01/2015	0,064	0,099	0,914	1,749	4,632	10,090	19,769	40,833
2/03/2015	0,051	0,105	0,952	1,922	4,999	10,030	20,199	39,891

Tableau des biais absolus

	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
jour différent	0,05	0,1	1	2	5	10	20	40
14/10/2014	0,003	-0,001	-0,015	-0,082	0,000	-0,001	-0,068	0,164
30/10/2014	0,004	0,003	-0,038	-0,110	-0,072	0,040	0,009	0,165
8/01/2015	0,003	0,004	-0,015	-0,073	-0,269	-0,176	0,206	0,319
23/01/2015	0,014	-0,001	-0,086	-0,251	-0,368	0,090	-0,231	0,833
2/03/2015	0,001	0,005	-0,048	-0,078	-0,001	0,030	0,199	-0,109
Moyenne des biais	0,005	0,002	-0,040	-0,119	-0,142	-0,003	0,023	0,275
Ecart-type des biais	0,005	0,003	0,029	0,075	0,167	0,102	0,186	0,348

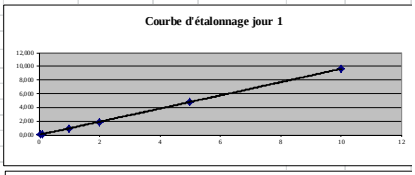
Tableau des biais relatifs

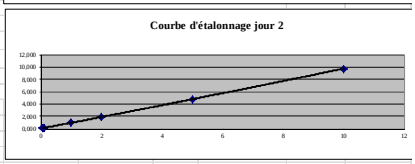
	niv1	niv2	niv3	niv4	niv5	niv6	niv7	niv8
jour différent	0,05	0,1	1	2	5	10	20	40
14/10/2014	6,6%	-1,0%	-1,5%	-4,1%	0,0%	0,0%	-0,3%	0,4%
30/10/2014	7,3%	2,6%	-3,8%	-5,5%	-1,4%	0,4%	0,0%	0,4%
8/01/2015	6,8%	3,6%	-1,5%	-3,6%	-5,4%	-1,8%	1,0%	0,8%
23/01/2015	27,2%	-0,5%	-8,6%	-12,5%	-7,4%	0,9%	-1,2%	2,1%
2/03/2015	2,9%	4,7%	-4,8%	-3,9%	0,0%	0,3%	1,0%	-0,3%

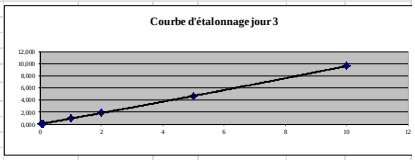
Nombre de niveaux	8
Nombre de gammes	5

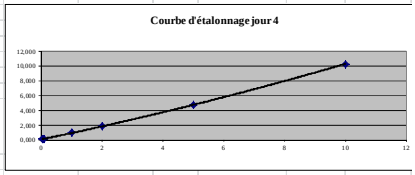
Test d'adéquation à la fonction d'étalonnage

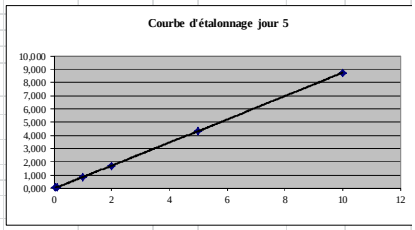
Source de variation	Somme des carrés des écarts	Degrés de liberté	Variances	Critère calculé	Valeur critique au risque α = 1%
Modèle	0,558833649	8	0,069854206	2,79	3,13
Expérimentale	0,802630282	32	0,025082196		
Totale	1,36146393	40			
Conclusion :		**La fonction d'étalonnage linéaire est acceptable dans le domaine étudié**			











Etudes n° 23623 et 24221

Programmes de recherche BIODIEN et SEMTEP

RECHERCHE DE PERTURBATEURS ENDOCRINIENS ET DE CERTAINES SUBSTANCES EMERGENTES DANS LES EAUX EN VUE DE LA PROTECTION DE LA SANTE PUBLIQUE ET DE L'ENVIRONNEMENT

Workpackage 6

Analyses chimiques de pesticides agissant comme perturbateurs endocriniens par le CRA-W

Analyse d'échantillons d'eaux par chromatographie liquide à ultra-haute performance couplé à la spectrométrie de masse en tandem quadripôles (LC-MS/MS)

Responsables du projet : ir. Gilles ROUSSEAU et Dr. ir. Olivier PIGEON

Responsables analytiques : ir. Nathalie DUCAT et Lic. Alain DELVAUX

Projets : BIODIEN / Workpackage 6 et SEMTEP

RAPPORT SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE N°5

Décembre 2017

Centre wallon de Recherches agronomiques

Département Agriculture et Milieu naturel

Unité Physico-chimie et Résidus des Produits Phytopharmaceutiques et des Biocides

Bât. Carson, Rue du Bordia, 11 – B-5030 GEMBLOUX - Tél : ++ 32 (0)81 62 52 62- Fax : ++ 32 (0)81 62 52 72

Centre wallon de Recherches agronomiques

Wallonie

Informations générales

Sponsor : **Service public de Wallonie (DGO3) via le groupement d'intérêt scientifique wallon de référence pour la qualité des eaux (GISREAUX)**

Projets : BIODIEN et SEMTEP

Objets d'essai : Echantillons d'eaux.

Substances actives validées en LC-MS/MS pour une LOQ ≤ 20 ng/L :

1H-Benzotriazole	Emamectin benzoate	Ketoconazole	Pyrethrin I
Azoxystrobin	Epoxiconazole	Kresoxim-methyl	Pyrethrin II
Bioallethrine	Fenamidone	Metconazole	Pyrimethanil
Bitertanol	Fenbuconazole	Methoxychlor	Spinosad
Carbaryl	Fenoxycarb	Myclobutanil	Tebuconazole
Chlorpyriphos-methyl	Fipronil	Omethoate	Terbuthylazine
Clofentezine	Fluoxastrobin	Paclobutrazol	Thiacloprid
Clothianidine	Fluquinconazole	Penconazole	Thiamethoxam
Cyproconazole	Fluvalinate	Picoxystrobin	Triadimenol
Cloquintocet-mexyl	Hexaconazole	Procymidone	Trifloxystrobin
Cyprodinil	Imidacloprid	Propiconazole	Vorinconazole
Diazinon	Ipconazole	Prothioconazole desthio	
Difenoconazole	Itraconazole	PTU	

Substances actives reprises dans l'études validées avec une LOQ > 20 ng/L :

Bendiocarb	Eprinomectin	Phenothrin	Resmethrin
Dichlorvos	Fenarimol	Prothioconazole	Triphenyl-P

Substances actives reprises après la validation :

Acetamiprid	Clopyralid	Florasulam	Fluroxypyr
Methiocarb			

Parmi ces substances actives, certaines n'ont pu être validées que sur une seule transition MS/MS. Il s'agit de l'émamectin benzoate, de la procymidone, du prothioconazole, du PTU, de la pyrèthrine I, de la pyrèthrine II et du thiacloprid.

D'autres donnent des résultats de validation qui sont en dehors des critères des normes EU SANCO. Ce sont l'émamectine benzoate, le fluvalinate (toutes formes isomèriques confondues), la pyrèthrine II et les spinosynes A et B qui n'ont pu être validées que comme méthode semi-quantitative.

Le picloram a été retiré des substances actives suivies en raison du risque de confusion avec un produit de dégradation du bendiocarb. Le 1,2,4-triazole, l'hydroxybentazone (bentazone OH) et l'ETU conduisent à des résultats peu reproductibles (LOQ en matrice > 100 ng/L) et

nécessiteraient une méthode spécifique. Certains échantillons faiblement interférant ont toutefois permis une mesure fiable de teneurs (élevées) en ETU et sont tout de même repris dans les résultats en raison de l'importance stratégique de la molécule dans le projet. En effet, l'ETU est un métabolite des dithiocarbamates (mancozeb, maneb et zineb) classés en catégories 1 comme perturbateurs endocriniens.

L'acétamipride, le clopyralide, le florasulam, le fluroxypyr et le methiocarbe ont été ajoutés en cours de projet suite aux décisions du comité de suivi.

Responsables de l'étude : ir. Gilles ROUSSEAU et Dr. ir. Olivier PIGEON
Centre Wallon de Recherches Agronomiques (CRA-W)
DÉPARTEMENT AGRICULTURE ET MILIEU NATUREL
Unité Physico-chimie et Résidus des Produits Phytopharmaceutiques et des Biocides
Bâtiment Carson
Rue du Bordia, 11
B-5030 GEMBLOUX
BELGIQUE
Téléphone : +32 (0) 81 62 52 62
Fax : +32 (0) 81 62 52 72
E-mail : g.rousseau@cra.wallonie.be, o.pigeon@cra.wallonie.be

Responsables analytiques : ir. Nathalie DUCAT et Lic. Alain DELVAUX
Centre Wallon de Recherches Agronomiques (CRA-W)
DÉPARTEMENT AGRICULTURE ET MILIEU NATUREL
Unité Physico-chimie et Résidus des Produits Phytopharmaceutiques et des Biocides
Bâtiment Carson
Rue du Bordia, 11
B-5030 GEMBLOUX
BELGIQUE
Téléphone : +32 (0) 81 62 52 62
Fax : +32 (0) 81 62 52 72
E-mail : n.ducat@cra.wallonie.be, a.delvaux@cra.wallonie.be

Personnel : Gilles ROUSSEAU
Nathalie DUCAT
Patricia DE VOS
Alain DELVAUX
Dimitri VILLETTE
Solange MAHIAT
Sébastien FOURMANOIR

Archives : Tous les documents relatifs à ce projet (convention, correspondance, protocoles, données brutes, rapports) sont conservés dans les archives de L'Unité Physico-chimie et Résidus des Produits Phytopharmaceutiques et des Biocides du Centre Wallon de Recherches Agronomiques (CRA-W) sous les numéros de dossier 23623 et 24221 pour une période de 5 ans à partir de la date d'achèvement des projets.

Confidentialité : Les informations contenues dans ce rapport d'étude sont confidentielles et ne peuvent être divulguées sans le consentement des différents partenaires des projets BIODIEN et SEMTEP. L'Unité Physico-chimie et Résidus des Produits Phytopharmaceutiques et des Biocides du Centre Wallon de Recherches Agronomiques (CRA-W) s'engage à ne dévoiler aucun résultat concernant les projets sans le consentement des différents partenaires des projets BIODIEN et SEMTEP. Le rapport scientifique et technique ne peut être dupliqué que dans son entièreté et avec l'approbation écrite du laboratoire.

RAPPORT SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE FINAL

Partie LC-MS/MS (rapport n° 5 / Workpackage 6)

Analyses chimiques de pesticides agissant comme perturbateurs endocriniens par le CRA-W

1. Objectif du Workpackage 6

Les perturbateurs endocriniens (PE), selon la définition de l'OMS, sont des substances exogènes qui altèrent les fonctions des systèmes endocriniens et par conséquent entraînent des effets néfastes sur les organismes et les populations. Plus précisément, l'USEPA se base plutôt sur les effets biologiques spécifiques pour élaborer sa définition : synthèse, sécrétion, transport, élimination des hormones naturelles responsables de la maintenance de l'homéostasie, reproduction, développement et comportement.

Ils constituent un challenge majeur, tant pour la santé humaine que pour l'environnement. Partout dans le monde, le cancer des testicules et du sein progressent et le nombre de spermatozoïdes diminue. L'âge de la puberté chez les jeunes filles a diminué et d'autres maladies, ne touchant pas nécessairement le système reproducteur, ont également progressé en lien avec les PE. Sur la faune, des effets sont avérés depuis de nombreuses années : diminution de la résistance générale, augmentation en taille de la thyroïde, du foie, anomalies testiculaires et ovariennes, perturbation des hormones thyroïdiennes, des œstrogènes et des androgènes. Par exemple, plusieurs études concernant les effets œstrogéniques chez les poissons ont révélé que les substances présentes dans l'eau (généralement des œstrogènes stéroïdes naturels et des alkylphénols) sont responsables de la féminisation des poissons mâles qui sont qualifiés « intersex ».

Les perturbateurs endocriniens sont des substances de structures très diverses. Ils comprennent une grande variété de classes chimiques qui rendent difficiles une recherche et une étude systématique, d'où l'intérêt pour ces catégories de substances d'utiliser des outils basés sur l'effet dans une approche de screening pour orienter le monitoring chimique.

Bien que très diversifiés en termes de structure, tous les composés partagent, en effet, des mécanismes communs avec des effets biologiques comme :
- le mimétisme ou l'antagonisme des effets des hormones ;
- l'altération des voies de synthèse et de métabolisme des hormones ;
- la modification au niveau des récepteurs hormonaux.

Au final, ces composés ont la capacité d'exercer des effets néfastes sur les plantes, les animaux, l'homme, et éventuellement tous les écosystèmes. La plupart des composés chimiques avec une activité endocrinienne sont œstrogéniques et seule une petite partie a un potentiel androgénique ou anti-androgénique. L'union européenne a établi une liste de perturbateurs endocriniens, parmi lesquels 150 sont des composés synthétiques et 7 sont naturels. Certains sont des polluants organiques persistants (POPs), d'autres sont dégradés rapidement dans l'environnement ou métabolisés. Certains métaux lourds sont aussi connus pour affecter le système endocrinien.

Les perturbateurs endocriniens entrent dans l'environnement aquatique à partir de différentes sources :

- les effluents de stations d'épuration ;
- les eaux de ruissellement des milieux urbains, des routes, et celles issues des sols agricoles ;
- les rejets directs en eaux de surface ;
- les rejets accidentels.

Le Workpackage 6 du programme de recherche BIODIEN porte sur l'analyse d'environ 150 échantillons sur 2 ans et dont une partie concerne les échantillons analysés par le YES/YAS test (WP2). Il porte sur l'analyse des pesticides qui figurent dans la liste prioritaire du programme d'actions de la Commission Environnement de l'Union Européenne concernant les perturbateurs endocriniens de tout type (à action œstrogénique et androgénique ou non). Sur base de la catégorisation réalisée par les experts européens reprise dans la base de données EDs (voir annexe 1) et qui classifie 432 substances actives de la façon suivante : catégorie 1 (au moins un cas avéré scientifiquement en in vivo), catégorie 2 (au moins un cas avéré scientifiquement en in vitro) et les catégories 3a (pas de données scientifiques) et 3b (pas de données), seuls les pesticides repris dans les catégories 1 et 2 ont été sélectionnés, en prenant en compte également l'évaluation du risque en rapport avec l'exposition. Certains pesticides classés en catégories 3 ou non classifiés ont également fait l'objet d'analyses soit comme indicateurs, ou à titre informatif en raison de leur caractère de polluant émergent dans les eaux de surface suite aux résultats du projet PESTEAUX (CRA-W, 2009-2010).

Les 150 échantillons d'eau analysés dans le cadre du projet de recherche BIODIEN ont été complétés par :

- 25 échantillons d'eau dans le cadre d'une convention entre le GISREAUX et L'Institut Bruxellois pour la Gestion de l'Environnement (IBGE).
- 60 échantillons d'eau dans le cadre du programme de recherche SEMTEP (Evaluation des risques posés pour l'eau distribuée par certaines substances émergentes).
- 4 échantillons d'eau de rejet de STEP dans le cadre d'un contrat avec le SPW - DGO3.

Pour les pesticides qui ne sont pas analysés en routine par les laboratoires du GISREAUX, une méthode d'analyse par LC-MS/MS a été mise au point et validée par le CRA-W avant l'analyse des échantillons sur base de la liste des substances à considérer dans le cadre du projet BIODIEN qui est reprise dans le tableau ci-dessous :

Substance active	**Catégorie de toxicité**			**Exposition EU**	**Agréation agricole**	**Agréation biocide**	**Familles**	**Classes/groupes chimiques**
	1	**2**	**3**					
bifenthrin	X			XX			I	pyréthrinoïdes
carbaryl	X			XX			I	carbamates
cyhalothrin	X			XX			I	pyréthrinoïdes
deltamethrin	X			XX	X		I	pyréthrinoïdes
fenarimol	X			XX			F	dérivés de la pyrimidine

ketokonazole	X			XX	-			imidazoles (hepatotoxique)
methoxychlor	X			XX			I	organochlorés
procymidone	X			XX	X		F	dicarboximides
resmethrin	X			XX	-		I	pyréthrinoïdes
picloram	X			X	-		H	pyridines
amitrol	X						H	triazoles
chlordane	X				-		I	organochlorés
chlordecone	X				-		I	organochlorés
mancozeb	X				X		F	dithiocarbamates
maneb	X						F	dithiocarbamates
omethoate	X						I	organophosphorés
thiram	X				X		F	carbamates
vinclozolin	X						F	dicarboximides
zineb	X						F	dithiocarbamates
bioalletrin (trans-allethrin)		X					I	pyréthrinoïdes
cypermethrin		X			X		I	pyréthrinoïdes
etridiazole		X					F	thiadiazoles
fenvalerate		X					I	pyréthrinoïdes
fenoxycarb		X					I	carbamates
fluvalinate		X			X		I	pyréthrinoïdes
iprodione		X			X		F	dicarboxidimes
permethrin		X					I	pyréthrinoïdes
phenothrin (sumithrin)		X					I	pyréthrinoïdes
pyrethrins		X			X	X	I	pyréthrines naturelles
triadimenol		X			X		F	triazoles
ziram		X					F	carbamates
chlorothalonil					X		F	organochlorés
chlorpyrifos			X		X		I	organophosphorés
cloquintocet-mexyl					X			phytoprotectant
cyproconazole			X		X		F	triazoles
difenoconazole			X		X		F	triazoles
epoxiconazole			X		X		F	triazoles
fluoxastrobine					X		F	strobilurines

Familles : I = insecticide, F = fongicide, H = herbicide.

La quasi-totalité des pesticides de catégorie 1 ont vu leur agréation pour usage agricole retirée dans le courant des années 2000 en raison de leur toxicité (sauf le thiram et la deltamethrin qui sont encore agréés), à l'exception du chlordane et du chlordecone dont le retrait est plus ancien mais qui sont toutefois maintenus dans la liste en raison de leur très grande persistance et de leur bioaccumulabilité. Le ketoconazole n'est pas agréé pour des usages agricoles mais est abondamment utilisé dans les préparations fongicides à usage médical (nizoral). Certains pesticides repris en catégorie 2 sont encore agréés.

Certaines substances actives ne sont pas reprises dans cette liste mais sont toutefois utilisées comme biocides. Ces substances ont aussi été ajoutées à la liste des composés à suivre : bendiocarbe, cyfluthrine, spinosad et fipronil.

D'autres classes de pesticides sont intéressantes à suivre pour d'autres raisons tels que les insecticides néonicotinoïdes (imidaclopride (analysé dans le cadre du WP7), clothianidine, thiaclopride et thiamethoxam), les fongicides strobilurines (azoxystrobin, picoxystrobin, fenamidone, famoxadone, kresoxim-methyl et trifloxystrobin), certains fongicides triazoles à usages médicaux (itraconazole, voriconazole et posaconazole), les produits anti-parisitaires de type avermectines et aussi d'autres fongicides triazoles à usage agricole (metconazole, tebuconazole, propiconazole et prothioconazole).

Certaines substances ont été retirées et d'autres ont été ajoutés au fil des différentes réunions du groupe de travail « molécules » commun aux projets IMHOTEP et BIODIEN et des échanges de mails avec la DGO3 (Francis Delloye). La liste ainsi définie a servi de base de travail pour la mise au point de méthodes multi-résidus par LC-MS/MS et GC-MS/MS.

Au final, la méthode d'analyse multi-résidus par LC-MS/MS qui a été développée par le CRA-W pour les pesticides non encore analysés par les laboratoires du GISREAUX reprend 61 substances actives dont 12 en catégories 1 et 2. Auxquel s'ajoute l'éthylène thiourée (ETU) qui se substitue aux mancozeb, maneb et zineb dont il est le principal métabolite ayant encore une activité biologique. Ces dithiocarbamates nécessiteraient une méthode d'analyse spécifique s'ils étaient directement ciblés. Dans la même famille s'ajoute aussi le PTU qui est le métabolite d'autres dithiocarbamates (propineb). La méthode couvre aussi 6 autres substances actives en catégorie 3 ou non classées du tableau ci-dessus.

Les molécules pour lesquelles la méthode par LC-MS/MS n'a pu être développée, car pas assez sensible ou ne générant pas des résultats de validation acceptables, ont été reprises comme candidates pour être analysées par GC-MS/MS.

2. Standards analytiques

N°	Substance active	N° CAS	Application	Formule brute	Poids moléculaire	Pureté (%)	Pesée (mg)	N° Référence
1	1,2,4-triazole	288-88-0	Métabolite	$C_2H_3N_3$	69.07	99.6	25.8	SR/5094
2	1H-benzotriazole	95-14-7	Métabolite	$C_6H_5N_3$	119.13	99.5	25.0	SR/5552
3	abamectin	71751-41-2	Insecticide	Mélange avermectin A1a et A1B et du z-isomère	-	95.7	25.8	SR/5109
4	azoxystrobin	131860-33-8	Fongicide	$C_{22}H_{17}N_3O_5$	403.39	99.4	26.3	SR/4879
5	bendiocarb	22781-23-3	Insecticide	$C_{11}H_{13}NO_4$	223.23	99.4	26.8	SR/5294
6	bifenthrin	82657-04-3	Insecticide	$C_{23}H_{22}ClF_3O_2$	422.88	98.7	24.7	SR/5177
7	bioallethrin (trans-allethrin)	584-79-2	Insecticide	$C_{19}H_{26}O_3$	302.4	98.6	25.4	SR/5521
8	bitertanol	55179-31-2	Fongicide	$C_{20}H_{23}N_3O_2$	337.42	99.0	24.7	SR/5556
9	carbaryl	63-25-2	Insecticide	$C_{12}H_{11}NO_2$	201.23	99.00	25.0	SR/5443
10	chlordane	57-74-9	Insecticide	$C_{10}H_6Cl_8$	409.78	99.5	28.1	SR/5448
11	chlordecone	143-50-0	Insecticide	$C_{10}Cl_{10}O$	490.64	93.4	24.9	SR/5442
12	chlorothalonil	1897-45-6	Fongicide	$C_8Cl_4N_2$	265.91	98.5	24.8	SR/5441
13	chlorpyrifos	2921-88-2	Insecticide	$C_9H_{11}ClNO_3PS$	350.59	99.8	24.4	SR/5206
14	chlorpyrifos-methyl	5598-13-0	Insecticide	$C_7H_7Cl_3NO_3PS$	322.53	99.9	26.2	SR/5495
15	clofentezine	74115-24-5	Insecticide	$C_{14}H_8Cl_2N_4$	303.15	99.9	24.1	SR/4949
16	cloquintocet-mexyl	99607-70-2	Phytoprotecteur	$C_{18}H_{22}ClNO_3$	335.83	99.2	28.7	SR/5465
17	clothianidine	210880-92-5	Insecticide	$C_6H_8ClN_5O_2S$	249.68	99.9	25.7	SR/5348
18	cyfluthrine	68359-37-5	Insecticide	$C_{22}H_{18}Cl_2FNO_3$	434.29	96.3	28.6	SR/5195
19	cyhalothrin (lamda)	91465-08-6	Insecticide	$C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$	449.85	97.8	25.5	SR/5249
20	cypermethrin	52315-07-8	Insecticide	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$	416.3	94.0	26.9	SR/5022
21	cyproconazole	94361-06-5	Fongicide	$C_{15}H_{18}ClN_3O$	291.8	97.9	25.5	SR/4748
22	cyprodinil	121552-61-2	Fongicide	$C_{14}H_{15}N_3$	225.29	99.9	24.5	SR/4688
23	deltamethrin	52918-63-5	Insecticide	$C_{22}H_{19}Br_2NO_3$	505.2	99.6	27.9	SR/5332
24	diazinon	333-41-5	Insecticide	$C_{12}H_{21}N_2O_3PS$	304.35	98.3	23.8	SR/4352
25	dichlorvos	62-73-7	Herbicide	$C_4H_7Cl_2O_4P$	220.98	98.0	26.3	SR/5482
26	difenoconazole	119446-68-3	Fongicide	$C_{19}H_{17}Cl_2N_3O_3$	406.26	97.2	25.2	SR/5287
27	doramectin	117704-25-3	Insecticide	$C_{50}H_{74}O_{14}$	899.11	96.0	24.9	SR/5469
28	emamectin	155569-91-8	Insecticide	$C_{56}H_{81}NO_{15}$ $C_{55}H_{79}NO_{15}$	1008.3 (B1a)	91.0	24.1	SR/5470
29	epoxiconazole	106325-08-0	Fongicide	$C_{17}H_{13}ClFN_3O$	329.76	98.5	24.9	SR/5451
30	eprinomectin	123997-26-2	Insecticide	$C_{50}H_{75}NO_{14}$ $C_{49}H_{73}NO_{14}$	914.13 900.10	92.5	25.7	SR/5471
31	etridiazole	2593-15-9	Fongicide	$C_5H_5Cl_3N_2OS$	247.53	98.9	24.9	SR/5458
32	ETU (ethylenethiourea)	96-45-7	Métabolite	$C_3H_6N_2S$	102.16	98.5	25.7	SR/5115
33	famoxadone	131807-57-3	Fongicide	$C_{22}H_{18}N_2O_4$	374.4	98.9	24.8	SR/5475
34	fenamidone	161326-34-7	Fongicide	$C_{17}H_{17}N_3OS$	311.4	99.9	26.2	SR/5000
35	fenarimol	60168-88-9	Fongicide	$C_{17}H_{12}Cl_2N_2O$	331.2	99. 0	25.6	SR/5456

N°	Substance active	N° CAS	Application	Formule brute	Poids moléculaire	Pureté (%)	Pesée (mg)	N° Référence
36	fenbuconazole	114369-43-6	Fongicide	$C_{19}H_{17}ClN_4$	336.82	99.6	24.2	SR/5528
37	fenoxycarb	79127-80-3	Insecticide	$C_{17}H_{19}NO_4$	301.34	98.5	25.8	SR/5461
38	fenvalerate	51630-58-1	Insecticide	$C_{25}H_{22}ClNO_3$	419.91	98.0	25.9	SR/5457
39	fipronil	120068-37-3	Insecticide	$C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$	437.15	98.9	24.7	SR/5487
40	fluoxastrobine	361377-29-9	Fongicide	$C_{21}H_{16}ClFN_4O_5$	458.83	99.6	25.3	SR/5042
41	fluquinconazole	136426-54-5	Fongicide	$C_{16}H_8Cl_2FN_5O$	376.17	99.0	25.5	SR/5555
42	fluvalinate (tau-)	102851-06-9	Insecticide	$C_{26}H_{22}ClF_3N_2O_3$	502.91	91.6	26.1	SR/5063
43	hexaconazole	79983-71-4	Fongicide	$C_{14}H_{17}Cl_2N_3O$	314.24	98.0	24.6	SR/5557
44	hydroxybentazone (6-OH)	60374-42-7	Métabolite	$C_{10}H_{12}N_2O_4S$	256.3	99.4	25.8	SR/4396
45	imidaclopride	138261-41-3	Insecticide	$C_9H_{10}ClN_5O_2$	255.66	99.9	25.5	SR/5140
46	ipconazole	125225-28-7	Fongicide	$C_{18}H_{24}ClN_3O$	333.9	98.0	25.6	SR/5553
47	iprodione	36734-19-7	Fongicide	$C_{13}H_{13}Cl_2N_3O_3$	330.17	99.5	25.2	SR/5455
48	itraconazole	84625-61-6	Fongicide	$C_{35}H_{38}Cl_2N_8O_4$	705.63	99.5	25.9	SR/5499
49	ivermectin	70288-86-7	Insecticide	$C_{48}H_{74}O_{14}$	875.0	96.0	23.4	SR/5473
50	ketokonazole	65277-42-1	Fongicide	$C_{26}H_{28}Cl_2N_4O_4$	531.44	99.5	25.4	SR/5445
51	kresoxim-methyl	143390-89-0	Fongicide	$C_{18}H_{19}NO_4$	313.35	96.2	24.1	SR/5051
52	metconazole	125116-23-6	Fongicide	$C_{17}H_{22}ClN_3O$	319.83	99.4	27.5	SR/5052
53	methoxychlor	72-43-5	Insecticide	$C_{16}H_{15}Cl_3O_2$	345.65	98.9	24.9	SR/5446
54	moxidectin	113507-06-5	Insecticide	$C_{37}H_{53}NO_8$	639.82	86.4	27.7	SR/5472
55	myclobutanil	88671-89-0	Fongicide	$C_{15}H_{17}ClN_4$	288.8	99.3	25.7	SR/4467 SR/4468
56	omethoate	1113-02-6	Insecticide	$C_5H_{12}NO_4PS$	213.19	97.9	30.5	SR/5447
57	oxychlordane	27304-13-8	Métabolite	$C_{10}H_4Cl_8O$	423.76	99.6	25.1	SR/5466
58	paclobutrazol	76738-62-0	Fongicide	$C_{15}H_{20}ClN_3O$	293.79	98.5	25.7	SR/5554
59	penconazole	66246-88-6	Fongicide	$C_{13}H_{15}Cl_2N_3$	284.18	99.1	24.9	SR/5535
60	Permethrin (40/60)	76578-14-8	Insecticide	$C_{21}H_{20}Cl_2O_3$	391.29	99.0	25.7	SR/5444
61	phenothrin (sumithrin)	26002-80-2	Insecticide	$C_{23}H_{26}O_3$	350.45	97.5	20.2	SR/5454
62	picloram	1918-02-1	Herbicide	$C_6H_3Cl_3N_2O_2$	241.48	99.2	24.6	SR/5459
63	picoxystrobin	117428-22-5	Fongicide	$C_{18}H_{16}F_3NO_4$	367.32	97.9	25.4	SR/5055
64	posaconazole	171228-49-2	Fongicide	$C_{37}H_{42}F_2N_8O_4$	700.78	99.2	23.2	SR/5464
65	procymidone	32809-16-8	Fongicide	$C_{13}H_{11}Cl_2NO_2$	284.1	98.0	24.8	SR/5460
66	propiconazole	60207-90-1	Fongicide	$C_{15}H_{17}Cl_2N_3O_2$	342.22	99.2	27.8	SR/5083
67	prothioconazole	178928-70-6	Fongicide	$C_{14}H_{15}Cl_3N_3OS$	344.26	95.7	25.1	SR/5478
68	prothioconazole-desthio	120983-64-4	Fongicide	$C_{14}H_{15}Cl_2N_3O$	312.19	98.6	19.9	SR/5352
69	PTU (propylene thiourea)	2122-19-2	Métabolite	$C_4H_8N_2S$	116.19	97.0	26.3	SR/5486
70	Pyrethrins (P I 25% / P II 18%)	8003-34-7	Insecticide	mélange pyrethrin I et II, Cinerin I et II et Jasmolin I et II	-	52.2	14.9	SR/5285

N°	Substance active	N° CAS	Application	Formule brute	Poids moléculaire	Pureté (%)	Pesée (mg)	N° Référence
71	pyrimethanil	53112-28-0	Fongicide	$C_{12}H_{13}N_3$	199.25	99.9	25.1	SR/4411
72	resmethrin	10453-86-8	Insecticide	$C_{22}H_{26}O_3$	338.45	99.0	25.1	SR/5450
85	acetamiprid	135410-20-7	Insecticide	$C_{10}H_{11}ClN_4$	222.67	99.9	20.0	SR/5071
86	clopyralid	1702-17-6	Herbicide	$C_6H_3Cl_2NO_2$	192.00	99.2	25.1	SR/4133
87	florasulam	145701-23-1	Herbicide	$C_{12}H_8F_3N_5O_3S$	359.28	98.9	25.3	SR/3421
88	fluroxypyr	69377-81-7	Herbicide	$C_7H_5Cl_2FN_2O_3$	255.03	99.0	25.6	SR/4170
89	methiocarb	2032-65-7	Insecticide	$C_{11}H_{15}NO_2S$	225.31	99.5	25.1	SR/5582

Tous les standards analytiques repris ci-dessus ont été mis en solution dans de l'acétone dans des ballons jaugés ambrés de 50 mL et constituent les solutions stock individuelles (concentration à ± 500 µg/mL).

La solution mixte (concentration à ± 5 µg/mL par molécule) est réalisée dans un ballon jaugé de 100 mL à partir de 1 mL de chacune de ces solutions stock (solution STOCK du mixte), à l'exception du prothioconazole-desthio (1,250 mL), des pyréthrines (6,5 mL), du spinosad (1,5 mL), du triphényl phosphate (800 µL) et du ziram (800 µL) pour lesquels des ajustements ont été nécessaires.

A partir de la solution STOCK, les dilutions suivantes sont réalisées dans l'acétone ;

Code solution	Volume de prélèvement	Solution prélevée	Volume final	Concentration finale
STOCK	-	-	100	**5000** µg/L
A	20	STOCK	50	**2000** µg/L
B	10	STOCK	50	**1000** µg/L
C	5	STOCK	50	**500** µg/L
D	2	STOCK	50	**200** µg/L
E	1	STOCK	50	**100** µg/L
F	5	C	50	**50** µg/L
G	5	D	50	**20** µg/L
H	5	E	50	**10** µg/L
I	5	F	50	**5** µg/L
J	5	G	50	**2** µg/L
K	5	H	50	**1** µg/L
L	5	I	50	**0.5** µg/L
M	5	J	50	**0.2** µg/L
N	5	K	50	**0.1** µg/L

3. Méthode d'analyse par LC-MS/MS

3.1 PREPARATION DES ECHANTILLONS AVANT ANALYSE

Pour éviter les pertes de molécules que pourrait entrainer la filtration et avoir une méthodologie commune entre les partenaires du projet, les eaux analysées ne sont pas filtrées. Néanmoins, pour les échantillons les plus sales, il prévu de pouvoir centrifuger ces eaux de manière à éliminer les particules en suspension qui pourraient obstruer les conduits et les colonnes des appareils analytiques. Les échantillons d'eaux sont donc directement injectés en UHPLC-MS/MS (injection directe).

Les solutions de référence en eau (eaux ULC-MS) sont préparées à partir des références en acétone telles que décrite au point 2.1 et comme reprises dans le tableau ci-dessous ;

Volume de prélèvement	Solution prélevée	Volume final	Concentration finale
15 µL	100 µg/L	1,5 mL	**1000** ng/L
75 µL	10 µg/L	1,5 mL	**500** ng/L
30 µL	10 µg/L	1,5 mL	**200** ng/L
15 µL	10 µg/L	1,5 mL	**100** ng/L
75 µL	1 µg/L	1,5 mL	**50** ng/L
30 µL	1 µg/L	1,5 mL	**20** ng/L
15 µL	1 µg/L	1,5 mL	**10** ng/L
75 µL	100 ng/L	1,5 mL	**5** ng/L
30 µL	100 ng/L	1,5 mL	**2** ng/L
15 µL	100 ng/L	1,5 mL	**1** ng/L

Pour les taux de récupération (ajouts dosés), 30 µL de solution de référence mixte à 5 µg/L sont ajoutés à 1,470 mL d'eau ULC-MS (ajouts dosés à 100 ng/L) et 60 µL de solution de référence mixte à 0,5 µg/L sont ajoutés à 1,440 mL d'eau ULC-MS (ajouts dosés à 20 ng/L).

Pour les analyses des 2 eaux de surface et des 2 eaux de STEP, des ajouts dosés ont aussi été réalisés à différentes concentrations pour comparer les droites de calibrations obtenues avec ces 4 eaux avec celle obtenue en eau ULC-MS.

Pour les analyses, des volumes de dopage plus faibles de solutions de référence seront préférés, car nous avons constaté que pour certaines molécules, au-dessus de 2 % d'acétone dans l'échantillon d'eau, la chromatographie pouvait être affectée et compliquer le traitement des données. Pour ces molécules, les références 5, 50 et 500 ng/L n'ont pas été prises en compte.

3.2 PARAMETRES CHROMATOGRAPHIQUES POUR L'ANALYSE PAR UHPLC-MS/MS

- UHPLC : Shimadzu Nexera
- Autosampler : Shimadzu SIL-30AC
- Pump : Shimadzu LC-30AD
- Oven : Shimadzu CTO-20AC
- Detector : Triple Quadrupole Mass Spectrometer ABSciex 5500QTRAP
- Software of integration : ABSciex MultiQuant
- Colonne : Phenomenex Kinetec biphenyl, 2.6 µm, 100 x 2.1 mm i.d.
- Phase mobile : Eau / méthanol (90/10, v/v) ULC-MS (phase mobile A)
  Méthanol ULC-MS (phase mobile B).
  Solution à 0,1 M de formate d'ammonium et 1% d'acide formique (phase mobile D).
- Débit : 0,5 mL / min.
- Gradient :

	Phase mobile		
Temps	**% A**	**% B**	**% D**
initial	92	5	3
0.42 min	92	5	3
14.00 min	7	90	3
17.50 min	7	90	3
18.50 min	92	5	3
19.10 min	92	5	3

- Température de la colonne : 40°C.
- Volume d'injection : 50 µL.

3.3 PARAMETRES SPECTROMETRIQUES POUR L'ANALYSE PAR UHPLC-MS/MS

- Spectromètre de masse : Triple Quadrupole Mass Spectrometer ABSciex 5500QTRAP
- Mode d'ionisation : électrospray positif (ESI+) excepté pour la procymidone (ESI-).
- Mode de détection : MRM (Multiple Reaction Monitoring)
- Cone gas flow (curtain) : 20 psi (nitrogen)
- Ion spray voltage : 4500 V
- Source temperature : 550°C
- Desolvatation gas flow : 60 psi (air)
- Nebulisation gas flow : 40 psi (air)
- Collision gas (CAD) : high (nitrogen)
- Dwell time : schedule MRM (optimization automatisée)
- Entrance potential = 10 V
- Collision cell exit potential = 13 V

N°	Pesticide	Retention time (min.)	Ion parent (uma)	Declustering potentiel (V)	Ion fils (uma)	Energie de collision (eV)
1	1,2,4-triazole	0.6	70	260	43	27
2	1H-Benzotriazole	3.5	120	120	65	29
		3.5	120	120	92	25
3	Azoxystrobin	13.6	404	74	372	19
		13.6	404	74	344	19.1
4	Bendiocarb	9.1	224	120	109	47
		9.1	224	100	167	25
		9.1	224	120	81	47
5	Bentazone-OH	6	257	20	123	35
		6	257	20	215	17
6	Bioallethrine	14.5	303	116	135	15
		14.5	303	116	91	55
7	Bitertanol	13.5	338	100	269	13
		13.5	338	100	99	20
8	Carbaryl	9.6	202	120	127	47
		9.6	202	120	145	47
9	Chlorpyriphos-methyl	14.3	321.9	76	125.1	25
		14.3	322	76	290	25
10	Clofentezine	14.4	303	115	102	53
		14.4	303	115	138	27
11	Cloquintocet-mexyl	15.3	336.1	56	192.2	37
12	Clothianidine	5.1	250	94	169	19
		5.1	250	94	132	21
13	Cyproconazole	11.8	292	71	125	33.1
		11.8	292	71	70	33
14	Cyprodinil	12.8	226	100	77	58
		12.8	226	100	93	50
15	Diazinon	13.2	305	100	169	30
		13.2	305	100	97	50
16	Dichlorvos	6.4	295	100	187	20
		6.4	295	100	92.6	30
17	Difenoconazole	14.7	406	88	251	37
		14.7	406	88	337	23

N°	Pesticide	Retention time (min.)	Ion parent (uma)	Declustering potentiel (V)	Ion fils (uma)	Energie de collision (eV)
18	Emamectin benzoate	15.1	886.5	111	158	51
		15.1	886.5	111	82	127
19	Epoxiconazole	13.1	330	66	121	27
		13.1	330	66	101	69
20	Eprinomectin	16.1	914.4	80	154	55
		16.1	914.4	80	186	20
21	ETU	0.7	103	80	60	47
		0.7	103	80	103	20
22	Fenamidone	12.1	312	141	92	37
		12.1	312	141	236	21
23	Fenarimol	13.8	331	51	116	20
		13.8	331	51	131	40
		13.8	331	86	268	31
		13.8	331	86	81	47
24	Fenbuconazole	13.4	337	85	125	42
		13.4	337	85	70	24
25	Fenoxycarb	13.3	302.1	84	88	29
		13.3	302.1	84	116	29
26	Fipronil	11.5	437	146	368	25
		11.5	439	96	370	25
27	Fluoxastrobin	14.3	459	30	188	49
		14.3	459	30	427	25
28	Fluquinconazole	13.2	376	100	307	34
		13.2	376	100	349	28
29	Fluvalinate	16.3	503	150	181	40
		16.3	503	150	208	20
30	Hexaconazole	12.5	314	72	159	35
		12.5	314	72	70	24
31	Imidacloprid	7.4	256.1	89	175	25
		7.4	256.1	61	209	25
32	Ipconazole	13.5	334	100	125	60
		13.5	334	100	70	55
33	Itraconazole	17	705	67	392	50
		17	705	67	432	43

N°	Pesticide	Retention time (min.)	Ion parent (uma)	Declustering potentiel (V)	Ion fils (uma)	Energie de collision (eV)
34	Ketoconazole	13.8	531	1	531	25
		13.8	533	1	533	25
35	Kresoxim-methyl	13.8	314.1	54	115.9	21
		13.8	314.1	54	206	21
36	Metconazole	13	320	76	125	45.1
		13	320	76	70	45
37	Metoxychlor	13.6	345	271	172	60
		13.6	345	271	173	55
38	Myclobutanil	12.1	289	100	125	50
		12.1	289	100	70	24
39	Omethoate	1.6	214	46	183	17
		1.6	214	46	125	29
		1.6	214	46	109	35
40	Paclobutrazol	11.4	294	100	125	50
		11.4	294	100	70	50
41	Penconazole	12.8	284	60	159	40
		12.8	284	60	70	25
42	Phenothrin	16.3	351	116	183	30
		16.3	351	116	249	23
43	Picloram	9.1	241	56	167	17
		9.1	241	56	109	30
44	Picoxystrobin	13.6	368	79	205	15
		13.6	368	79	145	27
45	Procymidone (ESI-)	11.53	282	-205	254	-26
	(ESI+)	11.53	284	150	256	24
		11.53	284	150	67	41
		11.53	301	150	256	24
46	Propiconazole	13.7	342	116	159	49
		13.7	342	116	69	25
47	Prothioconazole	13.7	344	86	189	39.1
48	Prothioconazole desthio	12.5	312	120	125	47
		12.5	312	120	70	50
49	PTU	13.8	116	100	89	13

50	Pyrethrin I	15.3	329	80	161	11
51	Pyrethrin II	14.8	374	60	161	13
52	Pyrimethanil	11	200	26	107	30
		11	200	26	82	30
53	Resmethrin	16	356	61	171.1	21
		16	356	61	143	35
54	Spinosad (spinosyne A)	14.9	746.3	120	142	37
		14.9	746.3	120	98	97
55	Spinosad (spinosyne D)	14.5	732.6	111	142.1	43
		14.5	732.6	111	98	103
56	Tebuconazole	12.6	308	61	125	39.1
		12.6	308	61	70	39
57	Terbuthylazine	10.8	230.1	81	174.1	23
		10.8	230.1	41	68	59
58	Thiacloprid	9.4	253	99	126	29
		9.4	253	71	99.01	60
		9.4	253	71	186	30
59	Thiamethoxam	5.9	292	74	211	17
		5.9	292	106	181	30
60	Triadimenol	11.2	296.1	56	70.1	19
		11.2	296.1	56	227	19
61	Trifloxystrobin	14.5	409	59	206	23.1
		14.5	409	120	186	47
62	Triphenyl-P	14	327	145	215	35
		14	327	145	77	70
63	Vorinconazole	10.7	350	120	127	47
		10.7	350	120	281	47
64	Methiocarb	11.3	226	100	169	13
		11.3	226	100	121	25
65	Acetamiprid	8.0	223	100	126	30
		8.0	223	100	99	53
66	Clopyralid	1.1	192	100	146	30
		1.1	192	100	110	45
67	Florasulam	10.2	360	100	129	49
		10.2	360	100	109	80
68	Fluroxypyr	6.5	255	100	209	20
		6.5	255	100	181	30

Transitions ajoutées après validation

4. Validation de la méthode d'analyse

4.1 SPECIFICITE

L'analyse de blancs (eau ULC-MS) en comparaison avec des solutions de référence a montré l'absence de composé pouvant interférer avec l'identification des substances actives analysées (< 30 % LOQ). De plus, l'analyse par UHPLC-MS/MS utilisant la quantification / confirmation des molécules sur base de 2 transitions MS/MS est très spécifique.

4.2 LINEARITE DE LA REPONSE DU DETECTEUR, JUSTESSE, PRECISION, LOD ET LOQ

La linéarité a été évaluée sur une échelle de concentrations allant de 1 ng/L à 1000 ng/L de substance active en mesurant la réponse du détecteur (aire du pic) en fonction de la concentration en substance active pour une série de références de concentrations connues (1, 2, 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 et 1000 ng/L de substances actives). La régression linéaire (méthode des moindres carrés) a été calculée sur la moyenne de 2 injections. En fonction de la substance active, certaines références ont été écartées de manière à obtenir la régression linéaire la plus fiable possible.

Pour la majorité des substances actives, les régressions linéaires ont un coefficient de détermination (R^2) supérieur ou égal à 0.99. Les droites d'étalonnage ont dû être adaptées pour optimiser le R^2 et obtenir des rendements de récupération acceptables. Le choix de la gamme de concentration utilisée pour réaliser les droites d'étalonnage est fait de manière à ce que chaque droite soit constituée au minimum de 3 points de référence de concentrations différentes et que ces points encadrent les concentrations des échantillons fortifiés. Les références non pertinentes car en dessous de la LOD ou de trop fortes concentrations (limite de saturation du détecteur) sont éliminées pour améliorer la qualité des résultats.

La justesse et la précision de la méthode ont été évaluées à partir du calcul des taux de récupération obtenus à partir des ajouts dosés réalisés sur de l'eau ULC-MS (eau désionisée et exempte de toute contamination) dopée avec des quantités connues de substances actives.

Les tableaux ci-après résument les résultats de la validation, à savoir le nom de la substance active, le rendement de récupération obtenu pour les 5 ajouts dosés par niveau (100 et 20 ng/L à l'exception du 1,2,4 triazole et de la phenothrin pour lesquels les ajouts dosés sont à 200 et 40 ng/L), la moyenne de ces 5 ajouts dosés, leur écart-type relatif, le coefficient de détermination R^2 de la régression qui a servi au dosage des échantillons enrichis ainsi que le range de cette droite.

Résultats de validation

n°	Substance active	MRM	Niveau de fortification	Taux de récupération (%) 1	2	3	4	5	Statistiques Mean	RSD	Droite de calibration R^2	ref. bas	ref. haut	LOQ (ng/L)	LOD (ng/L)
1	1,2,4-triazole	70>43	200	99	106	101	104	99	102	3.2	0.9982	2	2000	25	15
			40	93	95	97	100	113	100	8.0	0.9987	2	100		
2	1H-Benzotriazole	120>65	100	98	95	91	102	92	96	4.8	0.9988	20	500	8	5
			20	104	81	131	105	115	107	17.0					
		120>92	100	102	104	94	94	95	98	4.8	0.9985	1	500	10	6
			20	139	124	108	114	132	123	10.2					
3	Azoxystrobin	404>372	100	104	104	107	104	103	104	1.5	0.9994	1	500	2	1
			20	104	103	97	93	101	100	4.7	0.9997	1	50		
		404>344	100	108	104	97	107	100	103	4.5	0.9998	1	500	12	7
			20	88	80	90	78	103	88	11.1	0.9973	1	50		
4	Bendiocarb	224.1>109.1	100	100	107	95	109	92	101	7.0	0.9988	20	500	10	6
			20	86	92	56	128	63	85	33.5					
		224>167	100	115	106	101	103	112	107	5.4	0.9985	20	1000	17	10
			20												
	Bentazone-OH	257>123	100	132	123	103	92	98	110	15.8	0.9985	50	500	42	25
			20												
		257>215	100	98	95	91	102	92	96	4.8	0.9988	20	500	13	8
			20	104	81	131	105	115	107	17.0					
5	Bioallethrine	303>91	100	116	91	121	107	102	107	11.1	0.9912	20	500	68	41
			20												
		303>135	100	106	90	107	93	95	98	7.9	0.9989	1	500	36	22
			20	109	112	106	119	106	110	4.9					
6	Bitertanol	338>99	100	97	84	83	97	89	90	7.6	0.9982	1	500	15	9
			20	87	84	89	70	107	87	15.3	0.9996	1	50		
		338>269	100	87	78	87	93	81	85	6.7	0.9992	1	500	19	11
			20	102	92	128	97	99	103	13.6	0.9764	1	50		
7	Carbaryl	202>127	100	95	92	84	95	103	94	7.5	0.9990	1	500	1	1
			20	105	105	97	99	97	101	4.2	0.9961	1	50		
		202>145	100	95	92	98	98	90	95	3.7	0.9982	1	500	39	23
			20	101	91	68	68	40	73	32.4	0.9982	1	500		
8	Chlorpyriphos-methyl	321.9>125.1	100	95	92	104	87	102	96	7.1	0.9974	1	500	18	11
			20	103	109	113	123	122	114	7.4					
		322>290	100	94	100	106	95	117	102	9.2	0.9963	1	500	10	6
			20	124	77	97	84	112	99	19.4					
9	Clofentezine	303>102	100	95	96	101	99	93	97	3.2	0.9990	1	500	4	3
			20	115	110	100	119	102	109	7.2	0.9990	1	50		
		303>138	100	98	95	95	97	95	96	1.6	0.9988	1	500	4	3
			20	114	103	110	103	93	105	7.8	0.9996	1	50		
10	Cloquintocet-mexyl	336.1>192.2	100	90	87	95	94	91	91	3.5	0.9995	1	500	5	3
			20	115	109	106	102	95	105	7.0	0.9950	1	50		
11	Clothianidine	250>169	100	104	100	101	103	100	102	1.6	0.9998	1	500	3	2
			20	108	102	104	102	106	104	2.4	0.9986	1	50		
		250>132	100	103	98	99	100	97	100	2.5	0.9998	1	500	3	2
			20	104	106	100	94	98	101	4.5	0.9999	1	50		
12	Cyproconazole	292>125	100	99	90	96	88	89	92	5.0	0.9999	1	500	5	3
			20	117	117	108	110	107	112	4.3	0.9973	1	50		
		292>70	100	104	94	100	91	91	96	6.0	0.9999	1	500	4	2
			20	117	109	113	107	108	111	4.0	0.9978	1	50		
13	Cyprodinil	226>77	100	108	97	105	111	97	104	6.0	0.9976	1	500	8	5
			20	90	100	96	88	116	98	11.4	0.9967	1	50		
		226>93	100	102	93	105	103	106	102	5.0	0.9994	1	500	1	0.4
			20	111	95	95	99	92	98	7.3	0.9982	1	50		
14	Diazinon	305>97	100	88	88	92	91	93	90	2.5	0.9969	1	500	5	3
			20	103	84	95	96	101	96	7.7	0.9963	1	50		
		305>169	100	101	98	94	91	88	94	5.9	0.9967	1	500	10	6
			20	84	86	103	80	99	90	10.9	0.9988	1	50		
15	Dichlorvos	295>92.6	100	160	125	114	150	156	141	14.3	0.9947	50	500	97	58
			20												
		295>187	100	96	58	97	102	82	87	20.6	0.9977	50	500	196	117
			20												
16	Difenoconazole	406>251	100	98	97	97	94	96	96	1.6	0.9995	1	500	10	6
			20	129	112	124	118	111	119	6.4	0.9967	1	50		
		406>337	100	100	99	93	97	94	97	3.3	0.9991	1	500	8	5
			20	122	121	118	121	110	118	4.3	0.9994	1	50		
17	Emamectin benzoate	886.5>158	100	84	81	48	44	47	61	32.9	0.9910	5	200	10	6
			20	95	97	89	85	76	88	9.5	0.9980	5	50		
18	ETU	103>60	100	123	119	104	101	117	113	8.7	0.9976	1	200	15	9
			20	84	73	60	103	95	83	20.8	0.9990	1	100		

n°	Substance active	MRM	Niveau de fortification	Taux de récupération (%) 1	2	3	4	5	Statistiques Mean	RSD	Droite de calibration R^2	ref. bas	ref. haut	LOQ (ng/L)	LOD (ng/L)
19	Epoxiconazole	330>101	100	96	96	92	95	96	95	1.8	0.9982	1	500	4	2
			20	115	111	116	113	104	112	4.5	0.9924	1	50		
		330>121	100	103	93	98	93	92	96	4.7	0.9975	1	500	2	1
			20	114	113	115	104	100	109	6.1	0.9993	1	50		
20	Eprinomectin	914.4>154	100	64	46	47	62	65	57	17.0	0.9895	50	500	131	78
			20												
		914.4>186	100	85	71	61	38	47	61	31.1	0.9889	20	500	171	103
			20												
21	Fenamidone	312>92	100	97	90	93	89	90	92	3.7	0.9995	1	500	4	2
			20	110	113	105	104	103	107	4.0	0.9973	1	50		
		312>236	100	97	91	89	91	90	91	3.3	0.9997	1	500	5	3
			20	115	115	109	104	104	109	4.8	0.9993	1	50		
22	Fenarimol	331>116	100	96	95	81	115	117	101	15.1	0.9981	1	500	34	20
			20	183	107	94	147	120	130	27.3	0.9999	1	50		
		331>131	100	80	121	105	122	103	106	15.9	0.9895	20	500	72	43
			20												
23	Fenbuconazole	337>70	100	97	92	103	98	117	102	9.5	0.9999	1	500	5	3
			20	116	112	106	131	105	114	9.2	0.9957	1	50		
		337>125	100	99	94	100	93	90	95	4.2	0.9999	1	500	5	3
			20	119	111	104	99	100	106	7.6	0.9954	1	50		
24	Fenoxycarb	302.1>88	100	98	95	96	99	96	97	1.7	0.9994	1	500	2	1
			20	101	100	99	100	101	100	0.9	0.9995	1	50		
		302.1>116	100	97	99	101	102	102	100	2.0	0.9999	1	500	5	3
			20	99	104	101	87	92	97	7.2	0.9945	1	50		
25	Fipronil	437>368	100	100	101	108	107	105	104	3.3	0.9990	1	500	7	4
			20	127	102	114	104	104	110	9.7	0.9970	1	50		
		439>370	100	98	94	101	106	102	101	4.4	0.9981	1	500	9	5
			20	113	118	113	104	102	110	6.0	0.9929	1	50		
26	Fluoxastrobin	459>188	100	102	102	102	100	99	101	1.3	0.9995	1	500	2	1
			20	104	100	103	100	98	101	2.5	0.9997	1	50		
		459>427	100	101	100	103	101	101	101	0.9	0.9997	1	500	2	1
			20	103	104	104	101	98	102	2.4	0.9993	1	50		
27	Fluquinconazole	376>307	100	103	103	104	100	100	102	1.8	0.9976	1	500	4	3
			20	107	103	98	106	100	103	3.6	0.9990	1	50		
		376>349	100	101	98	107	98	99	100	3.7	0.9997	1	500	5	3
			20	113	107	97	91	98	101	8.5	0.9983	1	50		
28	Fluvalinate	503>181	100	85	91	78	55	54	73	23.6	0.9855	1	200	12	7
			20	205	190	145	116	109	153	28.1					
		503>208	100	100	94	77	51	56	76	29.0	0.9856	5	200	28	17
			20	206	155	127	115	96	140	30.7					
29	Hexaconazole	314>70	100	93	78	89	83	87	86	7.0	0.9928	1	500	11	7
			20	120	104	116	102	106	110	7.3	0.9979	1	50		
		314>159	100	94	85	95	85	86	89	5.9	0.9998	1	500	11	7
			20	102	108	106	91	89	99	8.5	0.9919	1	50		
30	Imidacloprid	256.1>175	100	99	98	101	101	100	100	1.5	1.0000	1	500	2	1
			20	105	102	102	105	99	103	2.3	0.9997	1	50		
		256.1>209	100	101	98	101	103	101	101	1.6	1.0000	1	500	2	1
			20	105	104	103	102	103	103	1.4	0.9994	1	50		
31	Ipconazole	334>70	100	101	90	97	90	93	94	5.1	0.9974	1	500	6	4
			20	108	112	111	103	99	107	5.0	0.9974	1	50		
		334>125	100	99	97	101	91	97	97	3.7	0.9956	5	500	8	5
			20	125	113	118	101	103	112	9.2	0.9954	5	50		
32	Itraconazole	705>392	100	79	71	71	64	59	69	10.9	0.9981	1	1000	4	3
			20	137	115	144	132	120	129	9.1	0.9948	1	20		
		705>432	100	77	75	73	64	60	70	10.7	0.9980	1	1000	2	1
			20	140	110	147	131	113	128	12.9	1.0000	1	20		
33	Ketoconazole	533>531	100	92	86	90	85	83	87	4.5	0.9990	20	500	30	18
			20												
		533>533	100	87	87	87	82	79	84	4.2	0.9992	1	500	6	4
			20	97	100	95	100	95	98	2.7	0.9934	5	50		
34	Kresoxim-methyl	314.1>115.9	100	102	97	111	101	98	102	5.4	0.9993	1	500	9	6
			20	95	63	114	113	83	94	23.0					
		314.1>206	100	111	112	114	98	108	108	5.7	0.9978	1	500	10	6
			20	87	93	124	72	79	91	21.8					
35	Metconazole	320>125	100	108	102	101	100	102	103	3.1	0.9986	1	500	8	5
			20	118	128	120	104	97	113	11.0	0.9964	1	50		
		320>70	100	105	98	100	102	93	100	4.5	0.9999	1	500	5	3
			20	105	110	116	105	109	109	4.1	0.9971	1	50		
36	Metoxychlor	345>172	100	101	94	103	103	103	101	3.8	0.9993	1	500	14	9
			20	84	131	92	96	88	98	19.2	0.9995	1	50		
		345>173	100	83	96	98	99	96	94	7.0	0.9997	1	500	18	11
			20	111	98	89	132	124	111	15.9	0.9967	1	50		

n°	Substance active	MRM	Niveau de fortification	Taux de récupération (%) 1	2	3	4	5	Statistiques Mean	RSD	Droite de calibration R^2	ref. bas	ref. haut	LOQ (ng/L)	LOD (ng/L)
37	Myclobutanil	289>70	100	104	93	89	95	90	94	6.2	0.9993	1	500	4	2
			20	119	102	92	116	98	106	11.2	0.9982	1	50		
		289>125	100	102	98	90	93	88	94	6.1	0.9993	1	500	2	1
			20	90	95	106	119	98	101	11.1	0.9996	1	50		
38	Omethoate	214>183	100	98	98	100	101	103	100	2.0	0.9998	1	500	18	11
			20	100	100	100	100	100	100	0.4	0.9940	1	50		
		214>109	100	100	101	102	104	104	102	1.8	0.9974	1	200	17	10
			20	114	117	115	114	114	115	1.2	0.9879	1	50		
39	Paclobutrazol	294>70	100	88	82	88	88	83	86	3.4	0.9938	1	500	3	2
			20	119	111	103	105	103	108	6.3	0.9989	1	50		
		294>125	100	92	92	97	102	92	95	4.5	0.9967	1	500	3	2
			20	108	116	120	108	106	112	5.6	0.9981	1	50		
40	Penconazole	284>70	100	108	97	103	96	96	100	5.2	0.9952	1	500	2	1
			20	123	120	110	114	105	114	6.4	0.9991	1	50		
		284>159	100	91	87	97	97	89	92	4.9	0.9975	1	500	4	2
			20	120	108	105	96	101	106	8.5	0.9998	1	50		
41	Phenothrin	351>183	200	94	75	75	59	58	72	20.1	0.9858	2	400	56	34
			40	105	118	82	72	60	87	27.3	0.9975	2	100		
42	Picloram	241>167	100	116	131	121	72	132	114	21.4	0.9908	1	500	55	33
			20												
		241>109	100	80	69	51	58	85	69	20.8	0.9930	100	1000	85	51
			20												
43	Picoxystrobin	368>205	100	108	104	103	105	107	105	1.9	0.9998	1	500	9	5
			20	109	100	104	112	97	104	6.2	0.9970	1	50		
		368>145	100	107	108	112	112	112	110	2.4	0.9986	1	500	5	3
			20	104	112	91	99	93	100	8.5	0.9989	1	50		
44	Procymidone	284>254	100	106	100	114	108	112	108	5.0	0.9988	1	500	7	4
			20	87	77	68	78	89	80	10.5	0.9958	5	20		
45	Propiconazole	342>159	100	99	93	102	104	108	101	5.4	0.9999	1	1000	38	23
			20	133	105	136	140	86	120	19.4	0.9946	1	50		
		342>69	100	101	101	92	97	79	94	9.7	0.9959	1	500	44	26
			20	135	127	150	105	100	123	16.8	0.9901	1	50		
46	Prothioconazole	344>189	100	116	93	78	93	88	94	14.6	0.9966	1	500	66	40
			20	127	97	162	113	121	124	19.3	0.9972	5	50		
47	Prothioconazole desthio	312>70	100	95	97	107	86	95	96	7.8	0.9977	1	500	4	2
			20	139	116	112	111	114	118	9.7	0.9994	1	50		
		312>125	100	92	87	83	87	84	87	4.0	0.9997	1	500	3	2
			20	112	107	105	111	111	109	2.7	0.9995	1	50		
48	PTU	116>89	100	87	89	108	116	95	99	12.7	0.9985	5	1000	19	11
			20	155	90	86	86	72	98	33.5	0.9970	5	50		
49	PYRETHRIN I	329>161	100	86	78	105	96	93	92	11.4	0.9980	1	500	26	16
			20	161	136	126	135	120	136	11.5					
50	PYRETHRIN II	374>161	100	88	67	103	102	115	95	19.4	0.9951	1	500	44	26
			20	148	102	74	153	125	120	27.4					
51	Pyrimethanil	200>82	100	99	105	106	107	112	106	4.6	0.9994	1	500	7	4
			20	96	95	143	122	130	117	17.9	0.9890	1	50		
		200>107	100	102	102	105	105	100	103	1.9	0.9994	1	500	6	3
			20	107	119	95	96	108	105	9.4					
52	Resmethrin	356>171.1	100	94	106	107	102	107	103	5.5	0.9961	20	1000	86	51
			20												
		356>143	100	95	86	106	90	101	96	8.5	0.9989	20	1000	160	96
			20												
53	Spinosad (spinosyne A)	732>142	100	70	68	53	52	50	58	16.3	0.9979	1	1000	3	2
			20	133	137	152	140	127	138	6.7	0.9997	1	20		
		732>98	100	70	65	54	53	47	58	16.4	0.9980	1	1000	2	1
			20	160	150	175	170	130	157	11.4	0.9850	1	20		
54	Spinosad (spinosyne D)	746.3>142	100	77	72	47	49	49	59	24.4	0.9972	1	1000	4	2
			20	151	149	155	159	114	146	12.4	0.9989	1	20		
		746.3>98	100	75	77	39	49	51	58	28.9	0.9965	1	1000	12	7
			20	121	44	96	73	121	91	36.3	0.9820	1	20		
55	Tebuconazole	308>125	100	111	95	88	84	85	93	11.7	0.9994	1	500	9	5
			20	101	106	112	107	109	107	3.8	0.9982	1	50		
		308>70	100	97	94	93	89	81	91	6.9	0.9983	1	500	12	7
			20	120	123	121	113	130	121	5.0	0.9887	5	50		
56	Terbuthylazine	230.1>68	100	105	101	106	104	112	106	3.7	0.9997	1	500	3	2
			20	99	101	110	106	105	104	3.9	0.9999	1	50		
		230.1>174.1	100	104	103	104	104	103	104	0.7	0.9996	1	500	0.4	0.2
			20	110	113	97	91	100	102	9.1	0.9991	1	50		
57	Thiacloprid	253>126	100	100	99	102	101	101	101	1.0	0.9999	1	500	1	1
			20	102	102	99	99	98	100	1.9	0.9997	1	50		

n°	Substance	MRM	Niveau	Taux de récupération (%)					Statistiques		Droite de calibration			LOQ	LOD
	active		de fortification	1	2	3	4	5	Mean	RSD	R^2	ref. bas	ref. haut	(ng/L)	(ng/L)
58	Thiamethoxam	292>211	100	99	99	98	100	99	99	0.7	0.9998	1	500	3	2
			20	101	106	100	100	103	102	2.3	0.9998	1	50		
		292>181	100	101	98	98	98	101	99	1.7	0.9995	1	500	2	1
			20	107	105	104	101	101	103	2.2	0.9998	1	50		
59	Triadimenol	296.1>70.1	100	105	90	98	97	101	98	5.6	0.9988	5	500	10	6
			20	102	107	103	102	101	103	2.1	0.9979	5	50		
		296.1>227	100	98	89	94	97	95	95	4.0	0.9983	1	500	45	27
			20	84	102	125	145	135	118	21.0	0.9902	5	50		
60	Trifloxystrobin	409>206	100	102	100	108	104	103	103	2.8	0.9997	1	500	4	2
			20	104	108	106	102	89	102	7.3	0.9985	1	50		
		409>186	100	102	101	110	105	104	104	3.2	0.9990	1	500	4	3
			20	109	109	104	102	97	104	4.6	0.9986	1	50		
61	Triphenyl-P	327>77	100	76	93	110	91	111	96	15.2	0.9996	1	1000	39	23
			20	144	144	64	105	96	111	30.8					
		327>215	100	77	94	106	86	99	92	12.0	0.9997	20	1000	23	14
			20	61	76	129	72	45	76	41.6					
62	Vorinconazole	350>127	100	99	92	92	91	88	93	4.4	0.9997	1	500	1	1
			20	116	113	116	113	105	113	4.0	0.9941	1	50		
		350>281	100	97	89	92	83	88	90	5.6	0.9991	1	500	3	2
			20	123	121	113	111	104	114	6.9	0.9907	1	50		

Données reprises à titre informatif (résultats de validation hors critères SANCO et non acceptables)
Les niveaux de fortification sont exprimés en ng/L et le RSD en %.

Etant donné le degré de simplification de la méthode (pas d'étape de cleanup, ni de préconcentration) et pour des raisons pratiques, nous avons choisi de prendre comme base de référence les critères de validation fixés par les documents SANCO 3029/99, SANCO 825/00 et SANCO/12571/2013, qui imposent que la valeur moyenne des rendements par niveau de fortification soient comprise entre 70 et 120 % avec un écart-type relatif de 20% maximum et que la droite de calibration possède un coefficient de corrélation supérieur ou égal à 0.99. La Norme AFNOR (NF XP T-90-223) est moins stricte mais tient aussi compte d'un volet préparatif plus conséquent.

La majorité des substances actives analysées par LC-MS/MS ont pu être validées sur eau ULC-MS. Elles respectent les critères de validation imposés par les normes SANCO pour au moins une transition. La deuxième transition qui sert habituellement de confirmation a aussi été validée suivant les mêmes critères lorsque cela était possible (cfr. tableau ci-dessus), ce qui démontre une répétabilité de la méthode d'analyse relativement élevée dans ces conditions.

Le 1H-benzotriazole, le propiconazole et le triadimenol, n'ont pu être validés que sur une transition sur deux.

Le dichlorvos, le krésoxim-méthyle, le PTU et les pyréthrines I et II, sont hors critères en raison d'un rendement aberrant ou d'une surestimation systématique de ceux-ci (l'itraconazole pour les rendements à 20 ng/L). Lorsque la valeur considérée est exclue (reprise en grisé dans le tableau ci-dessous), l'écart-type relatif est inférieur à 20 %. Ces molécules sont donc aussi considérées comme validées comme méthode quantitative.

n°	Substance	MRM	Niveau	Taux de récupération (%)					Statistiques		Droite de calibration			LOQ	LOD
	active		de fortification	1	2	3	4	5	Mean	RSD	R^2	ref. bas	ref. haut	(ng/L)	(ng/L)
15	Dichlorvos	295>92.6	100	160	125	114	150	156	141	14.3	0.9947	50	500	97	58
			20												
		295>187	100	96	58	97	102	82	94	9.1	0.9977	50	500	196	117
			20												
34	Kresoxim-methyl	314.1>115.9	100	102	97	111	101	98	102	5.4	0.9993	1	500	9	6
			20	95	63	114	113	83	101	15.0					
		314.1>206	100	111	112	114	98	108	108	5.7	0.9978	1	500	10	6
			20	87	93	124	72	79	83	11.0					
48	PTU	116>89	100	87	89	108	116	95	99	12.7	0.9985	5	1000	19	11
			20	155	90	86	86	72	83	9.6	0.9970	5	50		
49	PYRETHRIN I	329>161	100	86	78	105	96	93	92	11.4	0.9980	1	500	26	16
			20	161	136	126	135	120	129	5.8					

D'autres sont hors critères au sens des normes SANCO en ce qui concerne le rendement de récupération moyen et/ou l'écart-type relatif et/ou le coefficient de corrélation. Cependant le document SANCO/12571/2013 tolère que pour les méthodes multirésidus utilisées en routine, les rendements individuels soient compris entre 60 et 140 % et la document SANCO/825/00 des rendements moyens compris entre 60 et 120 % avec un RSD ≤ 30 % pour les concentrations comprises entre 1 µg/kg et 0.01 mg/kg (en matrice végétale et animale). La norme AFNOR XP T910-223 pour les résidus médicamenteux dans les eaux impose des rendements compris entre 40 et 140 %. L'émamectine benzoate, l'éprinomectin, le fluvalinate (aussi analysé en GC-MS/MS), la pyréthrine II et les spinosynes A et B rentrent dans cette catégorie. Pour ces molécules, la méthode ne peut donc pas être considérée comme quantitative. Ces molécules seront toutefois conservées dans la méthode pour les analyses des échantillons et permettront de fournir des données semi-quantitatives.

5. Echantillons reçus et analysés

N° CRA-W	Point de prélèvement	Lieu	Date de prélèvement
1	20181	Stembert entrée station EB	26/05/2015
2	17949	Malmedy Chodes ST	26/05/2015
3	2493	Amay écluse P2 EB	26/05/2015
4	7133	Oupeye vivegnis puits P4 EB	26/05/2015
5	20149	Eupen entrée station EB	26/05/2015
6	3183	Jambes Velaines P3 EB	01/06/2015
7	16485	Prieuré P1 EB	01/06/2015
8	2611	Nisramont B1 EB	01/06/2015
9	11064	Bras EB	01/06/2015
10	11820	Bois de Villers RES	01/06/2015
11	20335	Ry-surface lac EB	01/06/2015
12	400	Escaut à Pottes	16/06/2015
13	670	Lys à Warneton	16/06/2015
14	630	Rhosnes à Orroir	16/06/2015
15	360	Escaut à Bléharies	16/06/2015
16	1259	Dendre orientale à Maffle	16/06/2015
17	1281	Dendre à Deux-Acren	16/06/2015
18	4110	Mehaigne à Ambresin	24/06/2015
19	4130	Mehaigne à Moha	24/06/2015
20	40039	Bocq à Yvoir	23/06/2015
21	3315	Meuse à Visé	24/06/2015
22	2930	Canal Albert à Lanaye	24/06/2015
23	2930	Canal Albert à Lanaye	02/07/2015
24	3960	Sambre à Namur	03/07/2015
25	1395	Senne - Quesnast	07/07/2015
26	1670	Dyle à Bossut-Gottechain	07/07/2015
27	5720	Grande Gette à Saint-Jean-Geest	07/07/2015
28	4630	Vesdre à Vaux-sur-Chevremont	07/07/2015
29	1281	Dendre à Deux-Acren	14/07/2015
30	630	Rhosnes à Orroir	14/07/2015
31	670	Lys à Warneton	14/07/2015

N° CRA-W	Point de prélèvement	Lieu	Date de prélèvement
32	40039	Bocq à Yvoir	24/07/2015
33	4130	Mehaigne à Moha	24/07/2015
34	12409	Gueule à Sippenaeken	28/07/2015
35	3960	Sambre à Namur	30/07/2015
36	4800	Sûre à Tintange	30/07/2015
37	12111	Rulles à Habay-la-Neuve	30/07/2015
38	4630	Vesdre Vaux-sous-chèvremont	03/08/2015
39	1395	Senne Quenast	03/08/2015
40	1670	Dyle Bossut-Gottechain	04/08/2015
41	5720	Grande Gette Saint-Jean-Geest	04/08/2015
42	360	Escaut Blégharies	11/08/2015
43	400	Escaut Pottes	11/08/2015
44	630	Rhosnes Orroir	11/08/2015
45	670	Lys Warneton	11/08/2015
46	1259	Dendre Orientale Maffle	11/08/2015
47	1281	Dendre Deux-Acren	11/08/2015
48	2930	Canal Albert à Lanaye	14/08/2015
49	3315	Meuse à Visé	14/08/2015
50	4110	Mehaigne à Ambresin	19/08/2015
51	4130	Mehaigne à Moha	19/08/2015
52	12409	Gueule à Sippenaeken	19/08/2015
53	40039	Bocq à Yvoir	18/08/2015
54	3960	Sambre à Namur	25/08/2015
55	4800	Sûre à Tintange	25/08/2015
56	1395	Senne - Quesnast	01/09/2015
57	1670	Dyle à Bossut-Gottechain	01/09/2015
58	4630	Vesdre Vaux-sous-chèvremont	01/09/2015
59	5720	Grande Gette Saint-Jean-Geest	01/09/2015
60	1281	Dendre Deux-Acren	08/09/2015
61	630	Rhosnes Orroir	08/09/2015
62	670	Lys Warneton	08/09/2015
63	4130	Mehaigne à Moha	16/09/2015
64	40039	Bocq à Yvoir	15/09/2015
65	3960	Sambre à Namur	22/09/2015
66	1395	Senne Quenast	29/09/2015
67	1670	Dyle à Bossut-Gottechain	29/09/2015
68	4630	Vesdre à Vaux-sur-Chevremont	29/09/2015
69	5720	Grande Gette Saint-Jean-Geest	29/09/2015

N° CRA-W	Point de prélèvement	Lieu	Date de prélèvement
70	3	Eaux de ruissellement	17/11/2015
71	4	Eaux de ruissellement (GISER, FSAGx/BV de Chastres)	21/11/2015
72	2448	Ath - Maffle	01/12/2015
73	2641	Waremme P1	30/11/2015
74	2793	Hannut - Mohery - Avin P1 25M	30/11/2015
75	2886	Boussu - Hornu P3	01/12/2015
76	3509	Nivelles - Ramaix G1 Baulers Mel	30/11/2015
77	5063	Assesse - Pre De L'Oie P2	01/12/2015
78	12800	Seneffe - Arquennes G3	30/11/2015
79	2921	Morlanwelz - Trichon G1 T00Pes	07/12/2015
80	3481	Erquelinnes - P4 Source Trouille	08/12/2015
81	20149	Eupen - Barrage De La Vesdre	07/12/2015
82	2611	La Roche-En-Ardenne - Barrage De L'Ourthe	07/12/2015
83	2922	Dave - Jacquet S1 Eb	08/12/2015
84	4783	Beauraing - Tamizon E1 Eb	07/12/2015
85	2635	Chaumont-Gistoux - Champtaine S Eb	18/01/2016
86	2587	Beaumont P1 Eb	18/01/2016
87	7114	Gerpinnes - Evrard P3 Eb	18/01/2016
88	20621	Chaumont-Gistoux - Champtaine S Eb	18/01/2016
89	20011	Pont-à-Celles - Viesville P3 Eb	18/01/2016
90	11820	Profondeville Bois de Villers Rés	19/01/2016
91	3350	Brunehaut - Jollain-Merlin P2	18/01/2016
92	5395	Orp-Jauche - Pissaumont	19/01/2016
93	10746	Jemeppe-sur-Sambre - Onoz E1 Eb	19/01/2016
94	4	Eaux de ruissellement - Giser BV de Chastres	28/01/2016
95	30826	Tournai - Fontaine de l'Etang Saint Martin	08/02/2016
96	30404	Tournai - Fontaine d'Esplechin	23/02/2016
97	30204	Honelles - Fontaine Angreau	01/03/2016
98	VIVAQUA	Profondeville Tailfer (P. Meuse)	07/03/2016
99	1	Woluwe - source de la Woluwe	21/03/2016
100	2	av. Hippocrate - Woluwe St Lambert	21/03/2016

101	3	Hollebeek - av. du Bruel - Haren	21/03/2016
102	9	Digue de Canal	23/03/2016
103	8	Senne - Pont Buda	23/03/2016
104	7	Senne - Av. de Vilvoorde	23/03/2016
105	4	Senne - Bd. Industriel	22/03/2016
106	5	Senne - R. Bienvenue	22/03/2016
107	6	Quai d'AA (Canal)	22/03/2016
108	10	Bois de la Cambre	18/04/2016
109	11	Forêt de Soigne	18/04/2016
110	SO31	source trois fontaine - Auderghem	19/04/2016
111	315	Ixelles	19/04/2016
112	P13	Tilleul - Evere	19/04/2016
113	P12	Casernes - Etterbeek	19/04/2016
114	ST22	Forêt de Soignes Uccle	20/04/2016
115	33106	BAT17 Stockis 17M	19/04/2016
116	31509	Résurgence d'Eprave	20/04/2016
117	32301	Source Bradfer	26/04/2016
118	30312	Calvaire des Six Chemins II 6,5M	3/05/2016
119	2797	Jandrain P1 EB	9/05/2016
120	4424	Doux-Fonds G1 EB	9/05/2016
121	6315	Lince P5 EB	9/05/2016
122	12225	Botrange D EB	9/05/2016
123	2618	P3 EB	9/05/2016
124	2872	Eben-Emael P1 Chlor	10/05/2016
125	12620	G EB	9/05/2016
126	14325	St André Lhonneux	10/05/2016
127	31605	A l'Abbeye LIE17 36M	9/05/2016
128	31411	Fontaine de Thuillies	9/05/2016
129	3640	Fosses-la-Ville	18/05/2016
130	20668	Momignies	18/05/2016
131	8417	La Louvière	17/05/2016
132	6788	Ciney	17/05/2016
133	6934	Gembloux	17/05/2016
134	5140	Houyet	17/05/2016
135	31706	VWA034 15M	17/05/2016
136	10754	Selange	23/05/2016
137	9945	Weyler	23/05/2016
138	16586	Bercheux	23/05/2016

139	INASEP	Franchimont Tince-FontaineLa Chinelle PESHAP	23/05/2016
140	INASEP	Somzée Pont-du-Diable	23/05/2016
141	IECBW	Court-Saint-Etienne Ste Gertrude 1	23/05/2016
142	IECBW	Limal Au Château d'Eau CE Limal	23/05/2016
143	IECBW	Corroy-le-Grand Corbais	23/05/2016
144	30901	Hannut	31/05/2016
145	4	BV de Chastres	5/06/2016
146	0	Tailfer (P. Meuse)	15/06/2016
147	30502	Grez- Doiceau	14/06/2016
148	3	BV de Chastres	23/06/2016
149	4	BV de Chastres	23/06/2016
150	EPO1	Rés. Ixelles - Av du Port 86C	04/10/2016
151	EPO2	Rés. Callois - rue de Termonde	05/10/2016
152	EPO3	Rés. Bosvoorde - Sterckstraat	05/10/2016
153	EPO4	Rés. Rhode - rue des Moissonneurs	05/10/2016
154	31601	Puits P4 (+P5) station de pompage 2 -Geer	11/10/2016
155	EPO5	Eau de dist. Rés. Daussoulx-Boitsfort - Av des Eglantiers - Uccle	12/10/2016
156	2793	MOHERY - AVIN P1 25M	19/10/2016
157	32904	Fleusch 44 - Lontzen	18/10/2016
158	2712	TROUPETTE A BOIS D'HAINE	19/10/2016
159	3509	RAMAIX G1 BAULERS MEL	19/10/2016
160	3536	B3 VILLERS PERWIN - SAINT-AMAND	19/10/2016
161	2812	LEUZE P1 - CHAPELLE-A-WATTINES	19/10/2016
162	3227	BAUDOUR P2	18/10/2016
163	2921	TRICHON G1 T00PES - CARNIERES	19/10/2016
164	3183	NAMUR-JAMBES P3 T02PES	19/10/2016
165	3273	LA LORETTE P3 - SOIGNIES	20/10/2016
166	3305	BRUGELETTE P1	20/10/2016

167	12800	ARQUENNES G3 - SENEFFE	26/10/2016
168	12645	HACQUEGNIES P2 mélange FRASNES LEZ_ANVAING	25/10/2016
169	12310	MOLEMBAIS DRAIN MEL - JODOIGNE	26/10/2016
170	6719	NOMERANGE-P1-(THYS) - OREYE	26/10/2016
171	9945	WEYLER NOUVEAU D2 MEL 1&2 - ARLON	25/10/2016
172	6934	BOSSIERE G 1 puits - GEMBLOUX	25/10/2016
173	20034	FORGES P2 (= forges 3 "tilleul") - AISEAU-PRESLES	26/10/2016
174	2635	LILLOIS PUITS P1 - BRAINE-L'ALLEUD	26/10/2016
175	20628	LA MOTTE P3 - GREZ-DOICEAU	26/10/2016
176	-	LASNE - OHAIN 2 CE TP02PES	07/11/2016
177	-	CHAUMONT-GISTOUX - CORBAIS	07/11/2016
178	-	VILLERS-LA-VILLE - TRY COQUIAT 1 SGB184	07/11/2016
179	-	ONHAYE - OSTEMEREE P1	07/11/2016
180	30401	TOURNAI - Blandain Mazurel 12M	07/11/2016
181	30802	COMINES-WARNETON - Saint Yvon	07/11/2016
182	30818	ESTAIMPUIS - Des Oiseaux 24M	07/11/2016
183	-	MONT-SAINT-GUIBERT - L'ORNOY MEL	07/11/2016
184	30319	BRUNEHAUT - SIN LA CENSE DU MAIRE	08/11/2016
185	-	VIRTON - BON-LIEU	14/11/2016
186	30604	LINCENT – LES 7 FONTAINES	17/11/2016
187	32802	CHIMAY - PUITS SUD	16/11/2016
188	31007	JODOIGNE - CAMPAGNE DES VIGNES 40M	17/11/2016

189	32101	ENGISELECTRABEL P1-P2	17/11/2016
190	30515	GEMBLOUX - PUITS VANDAMME	17/11/2016
191	30508	WALHAIN - Fontaine St Georges	17/11/2016
192	32105	LIEGECAR-WASH UHODA	17/11/2016
193	30505	GENAPPE - BAISY THY FERME AUDITEUR	17/11/2016
194	31112	HERON - COUTHUIN-JOTTÉE	17/11/2016
195	-	GEDINNE - BAIRY I	23/11/2016
196	31333	TINLOT - SOHEIT TINLOT FORAGE ULG	23/11/2016
197	32502	ROUVROY - KLEIN-CHIERS	24/11/2016
198	32207	ATTERT - ATT02 Schockville	24/11/2016
199	33304	LEGLISE EBLY3 - DESSOUS L'ETANG	24/11/2016
200	33201	ARLON - PUITS CONTER (67M)	23/11/2016
201	4	Giser - BV de Chastres	18/11/2016
202	-	OUFFET - NEBLON-LE-MOULIN-PAVILLON (HIMBE)	21/11/2016
203	-	RESERVOIR DE ANS	21/11/2016
204	30218	MORLANWELZ - Source P2	21/11/2016
205	31505	METTET - SAINT GERARD BURE	21/11/2016
206	-	HAMOIS - EN VENEUX (SCY SOURCE)	21/11/2016
207	VIVAQUA	HUY - BEN-AHIN PAVILLON V	28/11/2016
208	VIVAQUA	YVOIR - CHAMBRE DE JAUGE- SPONTIN G	28/11/2016
209	VIVAQUA	MONS - HAVRE P5	28/11/2016
210	VIVAQUA	NAMUR - CAPTAGE DE VEDRIN	28/11/2016
211	VIVAQUA	BRAINE-L'ALLEUD - ST PIERRE 1	28/11/2016
212	VIVAQUA	MODAVE - CAPTAGE DE MODAVE	28/11/2016
213	VIVAQUA	MONS - NIMY P2	28/11/2016

214	VIVAQUA	GENAPPE - PLANCENOIT	28/11/2016
215	20288	ANTOING - TH CIMESCAUT CA	29/11/2016
216	21135	Rejet du CHU de Godinne	06/12/2016
217	21136	Rejet de la STEP de Godinne	06/12/2016
218	21102	Rejet du CHU de Liège	06/12/2016
219	21103	Rejet de la STEP d'Embourg	06/12/2016
220	21104	Charleroi - Hopital Marie Curie (rejet Fosse aile C)	13/12/2016
221	21105	Rejet de la STEP de Montignies sur Sambre	13/12/2016
222	21106	Charleroi - Hopital Marie Curie (rejet aile F-Sortie Parking)	13/12/2016
223	52011/03	MONTIGNIES-SUR-SAMBRE	28/03/2017
224	92140/01	Mornimont	27/03/2017
225	52011/04	MARCHIENNE-AU-PONT	28/03/2017
226	52055/05	VIESVILLE CANAL	28/03/2017
227	81001/01	ARLON	27-28/03/2017
228	62079/01	Liège-Oupeye	26-27/03/2017
229	62063/01	Liège Sclessin	27-28/03/2017
230	83034/01	MARCHE-EN-FAMENNE	27-28/03/2017
231	92094/04	NAMUR-BRUMAGNE	24-25/04/2017
232	63058/04	Wegnez	24-25/04/2017
233	63049/01	Malmedy	24-25/04/2017
234	54007/01	MOUSCRON versant ESPIERRES	24-25/04/2017
235	57081/24	FROYENNES	23-24/04/2017
236	25112/01	BASSE WAVRE (Dyle)	2-3/05/2017
237	25091/01	ROSIERES (LASNE)	2-3/05/2014
238	25068/01	LOUVAIN-LA-NEUVE	1-2/05/2017
239	85047/01	DAMPICOURT	1-2/05/2017
240	82003/01	BASTOGNE RHIN	8-9/05/2017
241	53065/01	WASMUEL	16-17/05/2017
242	53065/01	WASMUEL	8-9/05/2017
243	STEP1	Bruxelles	8-9/05/2017
244	62006/04	AWANS-OTHEE	8-9/05/2017
245	91143/04	VRESSE-SUR-SEMOIS	8-9/05/2017
246	STEP1	Bruxelles	16-17/05/2017

247	51008/06	ELLIGNIES-SAINTE-ANNE	29/05/2017
248	56022/01	GRAND-RENG	29-30/05/2017
249	STEP2	Bruxelles	29-30/05/2017
250	53065/01 WASMUEL 16-17/05/2017		16-17/05/2017
251	STEP2		
252	EPO3	St Gilles	42885
253	82009/05	HOLLANGE	31/05-01-06/2017

Les échantillons ont été réceptionnés et stockés en chambre froide à 4°C jusqu'à leur analyse. Chaque échantillon est enregistré avec un numéro de référence unique qui reprend le numéro de point de prélèvement suivi de la date à laquelle le prélèvement a eu lieu.

6. Résultats des analyses

Le tableau ci-dessous reprend le résumé des résultats. En dehors des teneurs qui sont proches de la LOQ, la fiabilité des teneurs en résidus de pesticides mesurées est considérée comme bonne dans la gamme de concentrations allant de 20 à 500 ng/L. Au-dessus et en dessous de ces valeurs, il y a extrapolation, et donc l'incertitude autour de la valeur de quantification pourrait-être plus importante.

N°	N° échantillon	Résidus (teneur en ng/L)
1	20181-20150526	néant
2	17949-20150526	1H-benzotriazole (32)
3	2493-20150526	néant
4	7133-20150526	1H-benzotriazole (27)
5	20149-20150526	néant
6	3183-20150601	néant
7	16485-20150601	1H-benzotriazole (29)
8	2611-20150601	1H-benzotriazole (20)
9	11064-20150601	1H-benzotriazole (20), florasulam (3), imidacloprid (3), prothioconazole desthio (12), terbuthylazine (21)
10	11820-20150601	néant
11	20335-20150601	prothioconazole desthio (12)
12	400-20150616	1H-benzotriazole (330), azoxystrobin (17), cyproconazole (20), cyprodinil (11), difenoconazole (31), fluroxypyr (37), fluoxastrobin (D), imidacloprid (7), prothioconazole desthio (33), tebuconazole (66), terbuthylazine (69), thiacloprid (40)
13	670-20150616	1H-benzotriazole (2868), azoxystrobin (21), cyproconazole (13), cyprodinil (8), difenoconazole (27), fluoxastrobin (D), imidacloprid (11), prothioconazole desthio (11), tebuconazole (35), terbuthylazine (14), thiacloprid (3)
14	630-20150616	1H-benzotriazole (653), clothianidine (45), cyproconazole (14), cyprodinil (3), difenoconazole (44), epoxiconazole (28), fipronil (10), fluroxypyr (30), imidacloprid (43), methiocarb (15), prothioconazole desthio (65), tebuconazole (95), terbuthylazine (1640), thiamethoxam (8)
15	360-20150616	1H-benzotriazole (520), azoxystrobin (16), cyproconazole (40), cyprodinil (4), difenoconazole (23), fluoxastrobin (D), imidacloprid (11), prothioconazole desthio (27), tebuconazole (58), terbuthylazine (27), thiacloprid (106), thiamethoxam (5)
16	1259-20150616	1H-benzotriazole (108), cyproconazole (10), difenoconazole (29), epoxiconazole (34), fluoxastrobin (D), imidacloprid (2), prothioconazole desthio (24), tebuconazole (63), terbuthylazine (399)

N°	N° échantillon	Résidus (teneur en ng/L)
17	1281-20150616	1H-benzotriazole (263), clothianidine (7), cyproconazole (20), cyprodinil (5), difenoconazole (36), epoxiconazole (48), fipronil (10), florasulam (2), fluroxypyr (148), fluoxastrobin (13), imidacloprid (7), prothioconazole desthio (89), tebuconazole (129), terbuthylazine (2267), thiacloprid (7)
18	4110-20150624	1H-benzotriazole (143), azoxystrobin (24), clothianidine (23), cyproconazole (40), cyprodinil (14), ETU (159), epoxiconazole (85), florasulam (1), fluroxypyr (119), fluoxastrobin (10), imidacloprid (5), prothioconazole desthio (176), tebuconazole (129), terbuthylazine (378), thiacloprid (4), thiamethoxam (8)
19	4130-20150624	1H-benzotriazole (156), azoxystrobin (29), cyproconazole (15), ETU (110), epoxiconazole (53), fluroxypyr (92), fluoxastrobin (D), imidacloprid (5), prothioconazole desthio (117), tebuconazole (121), terbuthylazine (484), thiacloprid (4)
20	40039-20150623	1H-benzotriazole (66), epoxiconazole (12), fluoxastrobin (6), imidacloprid (4), methiocarb (6), prothioconazole desthio (21), tebuconazole (71), terbuthylazine (387), thiamthoxam (D)
21	3315-20150624	1H-benzotriazole (707), imidacloprid (6), tebuconazole (34), terbuthylazine (39)
22	2930-20150624	1H-benzotriazole (770), imidacloprid (4), tebuconazole (19), terbuthylazine (25)
23	2930-20150702	1H-benzotriazole (1725), cyproconazole (11), epoxiconazole (14), imidacloprid (11), propiconazole (27), prothioconazole (31), prothioconazole desthio (12), tebuconazole (17), terbuthylazine (72)
24	3960-20150703	1H-benzotriazole (5775), cyproconazole (9), epoxiconazole (20), imidacloprid (11), propiconazole (24), prothioconazole (43), prothioconazole desthio (23), tebuconazole (31), terbuthylazine (172)
25	1395-20150707	1H-benzotriazole (263), fluroxypyr (38), fluoxastrobin (6), imidacloprid (21), prothioconazole desthio (17), tebuconazole (19), terbuthylazine (444)
26	1670-20150707	1H-benzotriazole (1633), fluroxypyr (19), imidacloprid (12), tebuconazole (9)
27	5720-20150707	1H-benzotriazole (143), fluroxypyr (40), imidacloprid (11), prothioconazole desthio (17), tebuconazole (22), trifloxystrobin (3)
28	4630-20150707	1H-benzotriazole (309), imidacloprid (9), tebuconazole (7)
29	1281-20150714	1H-benzotriazole (234), fluroxypyr (39), fluoxastrobin (6), imidacloprid (4), prothioconazole desthio (11), tebuconazole (33), terbuthylazine (688)
30	630-20150714	1H-benzotriazole (1048), chlotianidine (3), fluroxypyr (40), imidacloprid (27), methiocarb (11), prothioconazole desthio (8), tebuconazole (36), terbuthylazine (222)
31	670-20150714	1H-benzotriazole (3763), azoxystrobin (12), fluroxypyr (15), imidacloprid (9), tebuconazole (22)
32	40039-20150714	1H-benzotriazole (51), imidacloprid (2), terbuthylazine (22), thiamethoxam (9)

N°	N° échantillon	Résidus (teneur en ng/L)
33	4130-20150723	1H-benzotriazole (76), azoxystrobin (10), epoxiconazole (16), fluroxypyr (51), imidacloprid (4), prothioconazole desthio (18), terbuthylazine (62), thiacloprid (D)
34	12409-20150723	1H-benzotriazole (183), fluroxypyr (18), imidacloprid (7), terbuthylazine (148)
35	3960-20150728	1H-benzotriazole (1755), acetamiprid (2), imidacloprid (13), propiconazole (19), terbuthylazine (36), thiacloprid (D)
36	4800-20150729	1H-benzotriazole (14), imidacloprid (15), terbuthylazine (21)
37	12111-20150729	néant
38	4630-20150803	1H-benzotriazole (114), imidacloprid (7), terbuthylazine (9)
39	1395-20150803	1H-benzotriazole (128), azoxystrobin (7), epoxiconazole (8), fipronil (9), imidacloprid (12), prothioconazole desthio (11), terbuthylazine (63)
40	1670-20150804	1H-benzotriazole (566), azoxystrobin (5), epoxiconazole (7), fipronil (7), imidacloprid (19), prothioconazole desthio (9), terbuthylazine (18)
41	5720-20150804	1H-benzotriazole (180), difenoconazole (24), epoxiconazole (18), fipronil (6), imidacloprid (9), penconazole (D), prothioconazole desthio (11), terbuthylazine (34)
42	360-20150811	1H-benzotriazole (292), imidacloprid (28), terbuthylazine (3), thiacloprid (12)
43	400-20150811	1H-benzotriazole (343), imidacloprid (8), terbuthylazine (10), thiacloprid (6)
44	630-20150811	1H-benzotriazole (1411), acetamiprid (4), epoxiconazole (5), imidacloprid (30), terbuthylazine (78), thiacloprid (8)
45	670-20150811	1H-benzotriazole (2613), azoxystrobin (30), cyproconazole (13), imidacloprid (32), pyrimethanil (16), terbuthylazine (3), thiamethoxam (36)
46	1259-20150811	1H-benzotriazole (87), epoxiconazole (9), imidacloprid (2), myclobutanil (11), terbuthylazine (28)
47	1281-20150811	1H-benzotriazole (251), epoxiconazole (7), imidacloprid (11), terbuthylazine (132), thiacloprid (5)
48	2930-20150814	1H-benzotriazole (738), epoxiconazole (7), imidacloprid (5), propiconazole (16), pyrimethanil (10)
49	3315-20150814	1H-benzotriazole (742), epoxiconazole (9), imidacloprid (5), propiconazole (15), pyrimethanil (5)
50	4110-20150819	1H-benzotriazole (105), azoxystrobin (10), clothianidine (4), cyproconazole (23), cyprodinil (7), difenoconazole (14), epoxiconazole (40), fluoxastrobin (8), imidacloprid (7), methoxychlor (8), propiconazole (21), prothioconazole desthio (22), tebuconazole (36), thiamethoxam (D)
51	4130-20150819	1H-benzotriazole (6), epoxiconazole (9)
52	12409-20150819	1H-benzotriazole (273), imidacloprid (6)
53	40039-20150818	1H-benzotriazole (38), imidacloprid (2)
54	3960-20150825	1H-benzotriazole (3636), azoxystrobin (9), imidacloprid (6), methoxychlor (11), terbuthylazine (73)
N°	**N° échantillon**	**Résidus (teneur en ng/L)**

55	4800-20150825	1H-benzotriazole (29), imidacloprid (3), terbuthylazine (44)
56	1395-20150901	1H-benzotriazole (154), azoxystrobin (106), cyproconazole (11), epoxiconazole (9), imidacloprid (13), methoxychlor (80), myclobutanil (D), propiconazole (15)
57	1670-20150901	1H-benzotriazole (519), azoxystrobin (42), epoxiconazole (9), fluoxastrobin (62), imidacloprid (18), propiconazole (20), prothiconazole (50), prothioconazole desthio (45)
58	4630-20150901	1H-benzotriazole (120), cyproconazole (9), imidacloprid (12), propiconazole (13), pyrimethanil (D)
59	5720-20150901	1H-benzotriazole (140), epoxiconazole (12), imidacloprid (8), propiconazole (26)
60	1281-20150908	1H-benzotriazole (269), azoxystrobin (22), cyproconazole (6), ETU (297), epoxiconazole (10), fluroxypyr (110), imidacloprid (9), methoxychlor (38), propiconazole (23), prothioconazole (23), tebuconazole (86), terbuthylazine (108)
61	630-20150908	1H-benzotriazole (346), cyproconazole (6), cyprodinil (13), ETU (180), epoxiconazole (12), imidacloprid (16), methiocarb (7), methoxychlor (23), propiconazole (849), prothioconazole (751), tebuconazole (31), terbuthylazine (45)
62	670-20150908	1H-benzotriazole (2355), azoxystrobin (14), cyproconazole (8), cyprodinil (6), imidacloprid (13), methoxychlor (26), propiconazole (15), prothioconazole (21), tebuconazole (20), thiamethoxam (D)
63	4130-20150916	1H-benzotriazole (131), epoxiconazole (18), imidacloprid (4), propiconazole (D), prothioconazole (17), terbuthylazine (5)
64	40039-20150915	1H-benzotriazole (73), imidacloprid (2), methiocarb (3), propiconazole (D)
65	3960-20150922	1H-benzotriazole (5163), imidacloprid (6), propiconazole (15)
66	1395-20150929	1H-benzotriazole (353), imidacloprid (22), propiconazole (7), terbuthylazine (15)
67	1670-20150929	1H-benzotriazole (1035), azoxystrobin (10), epoxiconazole (11), imidacloprid (11), methoxychlor (23), propiconazole (10), terbuthylazine (5)
68	4630-20150929	1H-benzotriazole (126), imidacloprid (9), pyrimethanil (D)
69	5720-20150929	1H-benzotriazole (208), imidacloprid (11), propiconazole (12), terbuthylazine (5)

N°	Point de prélèvement	Résidus (teneur en ng/L)
70	3-Eaux de ruissellement-17/11/2015	1H-benzotriazole (22), azoxystrobin (12), clothianidine (47), cyproconazole (7), difenoconazole (28), epoxiconazole (67) imidacloprid (1), propiconazole (7), prothioconazole desthio (12), terbuthylazine (24)
71	4-Eaux de ruissellement (GISER, FSAGx/BV de Chastres)-21/11/2015	1H-benzotriazole (12), clothianidine (279), difenoconazole (30), epoxiconazole (40), imidacloprid (45), terbuthylazine (29)
72	2448-Ath - Maffle-01/12/2015	néant
73	2641-Waremme P1-30/11/2015	néant
74	2793-Hannut-Mohery - Avin P1 25M-30/11/2015	néant
75	2886-Boussu-Hornu P3-01/12/2015	néant
76	3509-Nivelles-Ramaix G1 Baulers Mel-30/11/2015	1H-benzotriazole (11)
77	5063-Assesse-Pre De L'Oie P2-01/12/2015	néant
78	12800-Seneffe-Arquennes G3-30/11/2015	néant
79	2921-Morlanwelz-Trichon G1 T00Pes-07/12/2015	1H-benzotriazole (4)
80	3481-Erquelinnes-P4 Source Trouille-08/12/2015	1H-benzotriazole (9)
81	20149-Eupen-Barrage De La Vesdre-07/12/2015	néant
82	2611-La Roche-En-Ardenne-Barrage De L'Ourthe-07/12/2015	néant
83	2922-Dave-Jacquet S1 Eb-08/12/2015	néant
84	4783-Beauraing-Tamizon E1 Eb-07/12/2015	1H-benzotriazole (8)
85	2635-Chaumont-Gistoux-Champtaine S Eb-18/01/2016	1H-benzotriazole (13)
86	2587-Beaumont P1 Eb-18/01/2016	fluoxastrobin (38), terbuthylazine (6)
87	7114-Gerpinnes-Evrard P3 Eb-18/01/2016	clothianidine (5)
88	20621-Chaumont-Gistoux-Champtaine S Eb-18/01/2016	néant

N°	N° échantillon	Résidus (teneur en ng/L)
89	20011-Pont-à-Celles-Viesville P3 Eb-18/01/2016	1H-benzotriazole (30)
90	11820-Profondeville-Bois de Villers Rés-19/01/2016	néant
91	3350-Brunehaut-Jollain-Merlin P2-18/01/2016	néant
92	5395-Orp-Jauche-Pissaumont-19/01/2016	1H-benzotriazole (12)
93	10746-Jemeppe-sur-Sambre-Onoz E1 Eb-19/01/2016	néant
94	4-Eaux de ruissellement-Giser BV de Chastres-28/01/2016	1H-benzotriazole (12), clothianidine (299), epoxiconazole (34) imidacloprid (27), propiconazole (27), prothioconazole (42), terbuthylazine (8)
95	30826-Tournai-Fontaine de l'Etang Saint Martin-08/02/2016	clothianidine (3), cyproconazole (18), epoxiconazole (11)
96	30404-Tournai-Fontaine d'Esplechin-23/02/2016	néant
97	30204-Honelles-Fontaine Angreau-01/03/2016	azoxystrobin (11), methoxychlore (17)
98	VIVAQUA-Profondeville-Tailfer (P. Meuse)-07/03/2016	1H-benzotriazole (35), imidacloprid (1)
99	1-Woluwe-source de la Woluwe-21/03/2016	1H-benzotriazole (12)
100	2-av. Hippocrate-Woluwe St Lambert-21/03/2016	1H-benzotriazole (42)
101	3-Hollebeek-av. du Bruel - Haren-21/03/2016	1H-benzotriazole (126)
102	9-Digue de Canal-23/03/2016	1H-benzotriazole (251), clothianidine (6), imidacloprid (4), propiconazole (20)
103	8-Senne-Pont Buda-23/03/2016	1H-benzotriazole (919), imidacloprid (10), propiconazole (14)
104	7-Senne-Av. de Vilvoorde-23/03/2016	1H-benzotriazole (741), imidacloprid (7), terbuthylazine (5)
105	4-Senne-Bd. Industriel-22/03/2016	1H-benzotriazole (598), imidacloprid (8), terbuthylazine (20)
106	5-Senne-R. Bienvenue-22/03/2016	1H-benzotriazole (610), imidacloprid (5), terbuthylazine (16)
107	6-Quai d'AA (Canal)-22/03/2016	1H-benzotriazole (447), clothianidine (4), imidacloprid (5), propiconazole (15)

N°	N° échantillon	Résidus (teneur en ng/L)
108	10-Bois de la Cambre-18/04/2016	1H-benzotriazole (34)
109	11-Forêt de Soigne-18/04/2016	1H-benzotriazole (32)
110	SO31-source trois fontaine - Auderghem-19/04/2016	néant
111	315-Ixelles-19/04/2016	1H-benzotriazole (21)
112	P13-Tilleul-Evere-19/04/2016	1H-benzotriazole (553)
113	P12-Casernes-Etterbeek-19/04/2016	1H-benzotriazole (41)
114	ST22-Forêt de Soignes Uccle-20/04/2016	néant
115	33106-BAT17 Stockis 17M-19/04/2016	1H-benzotriazole (19)
116	31509-Résurgence d'Eprave-20/04/2016	1H-benzotriazole (16)
117	32301-Source Bradfer-26/04/2016	néant
118	30312-Calvaire des Six Chemins II 6,5M-3/05/2016	1H-benzotriazole (32)
119	2797-Jandrain P1 EB-9/05/2016	néant
120	4424-Doux-Fonds G1 EB-9/05/2016	azoxystrobin (19), imidacloprid (2), methoxychlor (20)
121	6315-Lince P5 EB-9/05/2016	néant
122	12225-Botrange D EB-9/05/2016	néant
123	2618-P3 EB-9/05/2016	1H-benzotriazole (16)
124	2872-Eben-Emael P1 Chlor-10/05/2016	1H-benzotriazole (49), thiamethoxam (10)
125	12620-G EB-9/05/2016	néant
126	14325-St André Lhonneux-10/05/2016	néant
127	31605-A l'Abbeye LIE17 36M-9/05/2016	1H-benzotriazole (165)
128	31411-Fontaine de Thuillies-9/05/2016	néant
129	3640-Fosses-la-Ville-18/05/2016	1H-benzotriazole (9)
130	20668-Momignies-18/05/2016	néant
131	8417-La Louvière-17/05/2016	1H-benzotriazole (6)
132	6788-Ciney-17/05/2016	1H-benzotriazole (11)
133	6934-Gembloux-17/05/2016	1H-benzotriazole (4)
134	5140-Houyet-17/05/2016	néant

N°	N° échantillon	Résidus (teneur en ng/L)
135	31706-VWA034 15M-17/05/2016	1H-benzotriazole (4)
136	10754-Selange-23/05/2016	néant
137	9945-Weyler-23/05/2016	1H-benzotriazole (9)
138	16586-Bercheux-23/05/2016	néant
139	INASEP-Franchimont Tince-FontaineLa Chinelle PESHAP-23/05/2016	terbuthylazine (258)
140	INASEP-Somzée Pont-du-Diable-23/05/2016	1H-benzotriazole (9)
141	IECBW-Court-Saint-Etienne Ste Gertrude 1 -23/05/2016	néant
142	IECBW-Limal Au Château d'Eau CE Limal -23/05/2016	1H-benzotriazole (58)
143	IECBW-Corroy-le-Grand Corbais-23/05/2016	néant
144	30901-Hannut-31/05/2016	néant
145	4-BV de Chastres-5/06/2016	1H-benzotriazole (14), clothianidine (146), cyproconazole (848), epoxiconazole (1533), fluroxypyr (1943), fluoxastrobin (D), imidacloprid (9), metconazole (258), prothioconazole desthio (54), terbuthylazine (84)
146	0-Tailfer (P. Meuse)-15/06/2016	1H-benzotriazole (25), imidacloprid (3), terbuthylazine (14)
147	30502-Grez- Doiceau-14/06/2016	néant
148	3-BV de Chastres-23/06/2016	clopyralid (2094), clothianidine (1537), cyproconazole (450), epoxiconazole (349), fluquinconazole (30), imidacloprid (56), metconazole (98), propiconazole (21), prothioconazole desthio (1089), terbuthylazine (1801)
149	4-BV de Chastres-23/06/2016	clopyralid (980), clothianidine (1565), cyproconazole (273), epoxiconazole (408), fluquinconazole (35), imidacloprid (47), metconazole (60), propiconazole (26), prothioconazole desthio (1020), terbuthylazine (3071)
150	EPO1-Rés. Ixelles - Av du Port 86C-04/10/2016	1H-benzotriazole (D)
151	EPO2-Rés. Callois - rue de Termonde-05/10/2016	néant

N°	N° échantillon	Résidus (teneur en ng/L)
152	EPO3-Rés. Bosvoorde - Sterckstraat-05/10/2016	1H-benzotriazole (D)
153	EPO4-Rés. Rhode - rue des Moissonneurs-05/10/2016	néant
154	31601-PUITS P4 (+P5) STATION DE POMPAGE 2 - Geer-11/10/2016	néant
155	EPO5-Eau de dist. Rés. Daussoulx-Boitsfort - Av des Eglantiers - Uccle-12/10/2016	néant
156	2793-MOHERY - AVIN P1 25M-19/10/2016	néant
157	32904-Fleusch 44 - Lontzen-18/10/2016	néant
158	2712-TROUPETTE A BOIS D'HAINE-19/10/2016	néant
159	3509-RAMAIX G1 BAULERS MEL-19/10/2016	1H-benzotriazole (10)
160	3536-B3 VILLERS PERWIN - SAINT-AMAND-19/10/2016	néant
161	2812-LEUZE P1 - CHAPELLE-A-WATTINES-19/10/2016	néant
162	3227-BAUDOUR P2-18/10/2016	1H-benzotriazole (15)
163	2921-TRICHON G1 T00PES - CARNIERES-19/10/2016	néant
164	3183-NAMUR-JAMBES P3 T02PES-19/10/2016	néant
165	3273-LA LORETTE P3 - SOIGNIES-20/10/2016	1H-benzotriazole (186), imidacloprid (9)
166	3305-BRUGELETTE P1-20/10/2016	néant
167	12800-ARQUENNES G3 - SENEFFE-26/10/2016	néant
168	12645-HACQUEGNIES P2 mélange FRASNES LEZ_ANVAING-25/10/2016	néant
169	12310-MOLEMBAIS DRAIN MEL -JODOIGNE-26/10/2016	néant

N°	N° échantillon	Résidus (teneur en ng/L)
170	6719-NOMERANGE-P1-(THYS) - OREYE-26/10/2016	néant
171	9945-WEYLER NOUVEAU D2 MEL 1&2 - ARLON-25/10/2016	néant
172	6934-BOSSIERE G 1 puits - GEMBLOUX-25/10/2016	néant
173	20034-FORGES P2 (= forges 3 "tilleul") - AISEAU-PRESLES-26/10/2016	néant
174	2635-LILLOIS PUITS P1 - BRAINE-L'ALLEUD-26/10/2016	1H-benzotriazole (4)
175	20628-LA MOTTE P3 - GREZ-DOICEAU-26/10/2016	néant
176	LASNE - OHAIN 2 CE TP02PES-07/11/2016	1H-benzotriazole (50)
177	CHAUMONT-GISTOUX - CORBAIS-07/11/2016	néant
178	VILLERS-LA-VILLE - TRY COQUIAT 1 SGB184-07/11/2016	1H-benzotriazole (16)
179	ONHAYE - OSTEMEREE P1-07/11/2016	1H-benzotriazole (5)
180	30401-TOURNAI - Blandain Mazurel 12M-07/11/2016	1H-benzotriazole (21)
181	30802-COMINES-WARNETON - Saint Yvon-07/11/2016	Diazinon (21), epoxyconazole (34), terbuthylazine (41)
182	30818-ESTAIMPUIS- - Des Oiseaux 24M-07/11/2016	néant
183	MONT-SAINT-GUIBERT - L'ORNOY MEL-07/11/2016	néant
184	30319-BRUNEHAUT - SIN LA CENSE DU MAIRE-08/11/2016	néant
185	VIRTON - BON-LIEU-14/11/2016	néant
186	30604-LINCENT – LES 7 FONTAINES-17/11/2016	néant
187	32802-CHIMAY - PUITS SUD-16/11/2016	néant

N°	N° échantillon	Résidus (teneur en ng/L)
188	31007-JODOIGNE - CAMPAGNE DES VIGNES 40M-17/11/2016	néant
189	32101-ENGIS-ELECTRABEL P1-P2-17/11/2016	1H-benzotriazole (D)
190	30515-GEMBLOUX-- PUITS VANDAMME-17/11/2016	1H-benzotriazole (29)
191	30508-WALHAIN - Fontaine St Georges-17/11/2016	1H-benzotriazole (14)
192	32105-LIEGE-CAR-WASH UHODA-17/11/2016	néant
193	30505-GENAPPE - BAISY THY FERME AUDITEUR-17/11/2016	1H-benzotriazole (14)
194	31112-HERON - COUTHUIN-JOTTÉE-17/11/2016	néant
195	GEDINNE - BAIRY I-23/11/2016	néant
196	31333-TINLOT - SOHEIT TINLOT FORAGE ULG-23/11/2016	néant
197	32502 -ROUVROY - KLEIN-CHIERS-24/11/2016	néant
198	32207 -ATTERT - ATT02 Schockville-24/11/2016	néant
199	33304 -LEGLISE EBLY3 - DESSOUS L'ETANG-24/11/2016	néant
200	33201 -ARLON - PUITS CONTER (67M)-23/11/2016	néant
201	4-Giser - BV de Chastres-18/11/2016	1H-benzotriazole (17), clothianidine (23), cyproconazole (7), difenoconazole (15), epoxiconazole (64), imidacloprid (4), prothioconazole desthio (11), terbuthylazine (7)
202	OUFFET - NEBLON-LE-MOULIN-PAVILLON (HIMBE)-21/11/2016	néant
203	RESERVOIR DE ANS-21/11/2016	1H-benzotriazole (4)
204	30218-MORLANWELZ - Source P2-21/11/2016	néant
205	31505-METTET - SAINT GERARD BURE-21/11/2016	cyproconazole (56), hexaconazole (50), triadimenol (50)

N°	N° échantillon	Résidus (teneur en ng/L)
206	HAMOIS - EN VENEUX (SCY SOURCE)-21/11/2016	néant
207	VIVAQUA-HUY - BEN-AHIN PAVILLON V-28/11/2016	1H-benzotriazole (D)
208	VIVAQUA-YVOIR - CHAMBRE DE JAUGE- SPONTIN G-28/11/2016	néant
209	VIVAQUA-MONS - HAVRE P5-28/11/2016	1H-benzotriazole (7)
210	VIVAQUA-NAMUR - CAPTAGE DE VEDRIN-28/11/2016	néant
211	VIVAQUA-BRAINE-L'ALLEUD- - ST PIERRE 1-28/11/2016	1H-benzotriazole (26)
212	VIVAQUA-MODAVE - CAPTAGE DE MODAVE-28/11/2016	néant
213	VIVAQUA-MONS- - NIMY P2-28/11/2016	1H-benzotriazole (15)
214	VIVAQUA-GENAPPE - PLANCENOIT-28/11/2016	1H-benzotriazole (15)
215	20288-ANTOING - TH CIMESCAUT CA-29/11/2016	néant
216	21135-Rejet du CHU de Godinne-06/12/2016	1H-benzotriazole (28064)
217	21136-Rejet de la STEP de Godinne-06/12/2016	1H-benzotriazole (6095), fipronil (10), imidacloprid (81), propiconazole (14)
218	21102-Rejet du CHU de Liège-06/12/2016	1H-benzotriazole (87), imidacloprid (3), itraconazole (185), vorinconazole (365)
219	21103-Rejet de la STEP d'Embourg-06/12/2016	acetamiprid (2), 1H-benzotriazole (832), azoxystrobin (15), fipronil (28), imidacloprid (46), metoxychlor (10), propiconazole (17), pyrimethanil (27), vorinconazole (50)
220	21104-Charleroi - Hopital Marie Curie (rejet Fosse aile C)-13/12/2016	acetamiprid (7), 1H-benzotriazole (4284), itraconazole (237)
221	21105-Rejet de la STEP de Montignies sur Sambre-13/12/2016	1H-benzotriazole (1011), fipronil (43), imidacloprid (45)

N°	N° échantillon	Résidus (teneur en ng/L)
222	21106-Charleroi - Hopital Marie Curie (rejet aile F-Sortie Parking)-13/12/2016	1H-benzotriazole (106111), itraconazole (587)
223	52011/03 MONTIGNIES-SUR-SAMBRE 27-28/03/2017	1H-benzotriazole (309), fipronil (21), imidacloprid (42)
224	92140/01 Mornimont 26-27/03/2017	1H-benzotriazole (203), clothianidine (5), fipronil (17), imidacloprid (45)
225	52011/04 MARCHIENNE-AU-PONT 27-28/03/2017	1H-benzotriazole (498), fipronil (31), imidacloprid (34)
226	52074/01 - 99/9/4/006 – Igretec – step - ROSELIES	1H-benzotriazole (163), fipronil (11), imidacloprid (39)
227	81001/01 ARLON 24-25/04/2017	1H-benzotriazole (559), fipronil (27), imidacloprid (75), propiconazole (16)
228	62079/01 Liège-Oupeye 24-25/04/2017	1H-benzotriazole (1265), cyprodinil (20), fipronil (8), imidacloprid (47), propiconazole (32), tebuconazole (27)
229	62063/01 Liège Sclessin 24-25/04/2017	Acetamiprid (5), 1H-benzotriazole (657), fipronil (10), imidacloprid (63), propiconazole (12)
230	83034/01 MARCHE-EN-FAMENNE 24-25/04/2017	1H-benzotriazole (2279), fipronil (9), imidacloprid (48), propiconazole (75)
231	92094/04 NAMUR-BRUMAGNE 23-24/04/2017	1H-benzotriazole (927), cyprodinil (13), fipronil (9), imidacloprid (53), propiconazole (41)
232	63058/04 Wegnez 2-3/05/2017	1H-benzotriazole (525), diazinon (7), fipronil (10), imidacloprid (60), propiconazole (25)
233	63049/01 Malmedy 2-3/05/2014	1H-benzotriazole (445), imidacloprid (23), propiconazole (41)
234	54007/01 MOUSCRON versant ESPIERRES 1-2/05/2017	1H-benzotriazole (365), diazinon (14), fipronil (10), imidacloprid (30), tebuconazole (60)
235	57081/24 FROYENNES 1-2/05/2017	acetamiprid (2), 1H-benzotriazole (561), fipronil (22), imidacloprid (19), propiconazole (18), vorinconazole (12)
236	25112/01 BASSE WAVRE (Dyle) 8-9/05/2017	1H-benzotriazole (3683), cyproconazole (122), epoxiconazole (12), fipronil (30), imidacloprid (77), propiconazole (89), tebuconazole (37)
237	25091/01 ROSIERES (LASNE) 8-9/05/2017	acetamiprid (1), 1H-benzotriazole (10047), cyproconazole (15), fipronil (13), imidacloprid (70), propiconazole (17), prothioconazole desthio (14)

N°	N° échantillon	Résidus (teneur en ng/L)
238	25068/01 LOUVAIN-LA-NEUVE 8-9/05/2017	1H-benzotriazole (3382), clothianidine (10), fipronil (5), florasulam (42), fluroxypyr (1390), imidacloprid (276), pyrimethanil (21), terbutylazine (11), thiacloprid (10)
239	85047/01 DAMPICOURT 8-9/05/2017	1H-benzotriazole (767), azoxystrobin (17), fipronil (50), imidacloprid (58)
240	82003/01 BASTOGNE RHIN 8-9/05/2017	1H-benzotriazole (192), emamectin benzoate (38), eprinomectin (36), fipronil (25), fluvalinate (63), imidacloprid (32), phenothrin (64), propiconazole (29), pyrethrin I (34), resmethrin (55), spinosyne A (54), spinosyne B (66), trifloxystrobin (13)
241	53/2/4/040 METTET - SAINT GERARD BURE - 31505 - 17/05/2017	1H-benzotriazole (13), cyproconazole (5)
242	53065/01 WASMUEL 16-17/05/2017	1H-benzotriazole (932), azoxystrobin (6), cyproconazole (8), fipronil (40), imidacloprid (28), propiconazole (49), tebuconazole (39), triallate (35)
243	STEP1	acetamiprid (3), 1H-benzotriazole (755), fipronil (12), imidacloprid (38), propiconazole (33)
244	62006/04 AWANS-OTHEE 29-30/05/2017	1H-benzotriazole (612), bendiocarb (30), cyproconazole (16), epoxiconazole (16), fipronil (41), fluroxypyr (73), imidacloprid (307), propiconazole (24), terbutylazine (10)
245	91143/04 VRESSE-SUR-SEMOIS 29-30/05/2017	1H-benzotriazole (121), imidacloprid (87), propiconazole (D)
246	STEP1	acetamiprid (2), 1H-benzotriazole (785), azoxystrobin (7), diazinon (D), fipronil (11), imidacloprid (37), propiconazole (46)
247	51008/06 ELLIGNIES-SAINTE-ANNE 31/05-01-06/2017	acetamiprid (51), 1H-benzotriazole (756), azoxystrobin (15), clothianidine (32), cyproconazole (13), cyprodinil (43), difenoconazole (201), ETU (349), epoxiconazole (249), fipronil (178), fluroxypyr (437), imidacloprid (38), metconazole (13), metoxychlor (29), propiconazole (66), prothioconazole desthio (690), tebuconazole (22809), terbuthylazine (193), thiacloprid (14), triallate (108)
248	56022/01 GRAND-RENG 30-31/05/2017	1H-benzotriazole (696), cyproconazole (15), diazinon (8), ETU (125), imidacloprid (4), propiconazole (74), prothioconazole (53), tebuconazole (53), terbuthylazine (196)

N°	N° échantillon	Résidus (teneur en ng/L)
249	IBGE STEP SUD Bruxelles	1H-benzotriazole (1295), fipronil (20), imidacloprid (35), propiconazole (41), tebuconazole (21)
250	**Watch list** - 2017 0620/003410/Neo - 20/06/2017	1H-benzotriazole (39), imidacloprid (3)
251	**Watch list** - 2017 0620/004110/Neo - 20/06/2017	1H-benzotriazole (201), azoxystrobin (9), cyproconazole (11), ETU (193), epoxiconazole (53), imidacloprid (4), propiconazole (55), prothioconazole (68), prothioconazole desthio (49), tebuconazole (37), terbuthylazine (550), thiacloprid (601)
252	EPO3	1H-benzotriazole (10)
253	82009/05 HOLLANGE 29-30/05/2017	1H-benzotriazole (586), epoxiconazole (18), fipronil (11), imidacloprid (29), propiconazole (14), prothioconazole desthio (117), tebuconazole (420), terbuthylazine (2335)

D = molécule détectée mais < LOQ

Ces résultats ont été obtenus sur base de quantifications réalisées à partir de droites de calibration en eau ULC-MS (échantillons où les teneurs sont élevées) ou directement à partir de droites construites à partir d'ajouts dosés sur l'échantillon (coefficient de détermination $R^2 \geq 0.99$, présence d'un effet matrice (pentes ≠ de celle en eau ULC-MS) et teneur dans l'échantillon relativement faible).
Nous avons aussi vérifié la qualité des résultats pour chaque échantillon au niveau de plusieurs paramètres et cela afin de limiter les risques de faux positif et celui de faux négatif. Pour ce faire, nous avons vérifié la bonne correspondance des temps de rétention, évalué l'effet matrice (comparaison des pentes des droites de calibration (20, 100 et 500 ng/L) en eaux ULC-MS et en matrice (échantillons dopés), la différence d'intensité entre blanc (eau ULC-MS) et l'échantillon ainsi que l'intersection à l'origine des droites de calibration.

7. Analyse et conclusion

7.1 Essais préliminaires (11 premiers échantillons ESO (eaux souterraines))

L'analyse des résultats concernant les eaux souterraines ou potabilisables (ESO / échantillons de 1 à 11) montre une absence totale de résidus de pesticides à l'exception du point de prélèvement n° 11064 (Bois de Villers). Quelques échantillons présentent des traces de 1H-benzotriazole, un polluant industriel commun qui est utilisé comme additif anticorrosif dans les liquides de refroidissement industriels ainsi que dans les fluides hydrauliques. On trouve aussi des traces de prothioconazole-desthio, un métabolite du prothioconazole, pour le point de prélèvement n° 20335 (Ry-surface lac).

7.2 Périodes allant du 16 juin 2015 au 29 septembre 2015 pour des échantillons ESU (eaux de surface)

L'analyse des résultats concernant les eaux de surface pour les prélèvements réalisés pour la période allant du 16 juin 2015 au 29 septembre 2015, montre la présence dans certains échantillons d'ETU (l'ETU n'est validé que pour certains échantillons), le métabolite des dithiocarbamates mancozeb, maneb et zineb repris en catégorie 1 dans le classement de la base de données européenne EDs. Il faut préciser que l'ETU est toujours utilisé dans l'industrie comme accélérateur de vulcanisation pour le polychloroprène (caoutchouc néoprène).
Les points de prélèvements 4110 et 4130 du 24/06/15 et les prélèvements 630 et 1281 du 8/09/15 contiennent de l'ETU.
On ne trouve aucun résidu de carbaryl, fenarimol, ketoconazole, methoxyclore, ométhoate, procymidone et resmethrin, qui sont eux aussi repris en catégorie 1, et aucun résidu de bioallethrine, fenoxycarb, fluvalinate, phenothrine et triadimenol repris en catégorie 2.
Le cyproconazole, le difenoconazole et l'époxiconazole, repris en catégorie 3, sont retrouvés dans certains échantillons.
Il faut encore préciser qu'à ces observations il faudra ajouter les mesures concernant les molécules exclusivement analysées en GC-MS/MS et celles communes aux 2 techniques et pour lesquels la limite de quantification par GC-MS/MS est plus basse.
Les recoupements qui pourront être faits avec les résultats obtenus dans les autres 'workpackages' devront permettre d'améliorer la façon de monitorer la qualité des eaux de surface en ciblant les molécules les plus pertinentes.

Les concentrations en 1H-benzotriazole retrouvées dans les eaux de surface sont beaucoup plus importantes qu'en eaux souterraines, avec des maxima dépassant 1000 ng/L dans les échantillons issus des points de prélèvement n° 3960, 670, 630 et 2930 qui sont caractérisés par une zone d'influence amont qui correspondent à des zones à fortes densités de population suivant le modèle PEGASE (excepté 2930 / canal Albert).

L'analyse globale des résultats montre qu'on ne retrouve sur l'ensemble de cette campagne d'échantillonnage, que 2 herbicides, le florasulam et le fluroxypyr qui sont agréés pour des usages en céréales et 7 insecticides ; le methiocarb utilisé sur fruits et légumes et sur plantes ornementales et ; le fipronil agréé pour un usage sur semence de poireau, en oignon et échalote ; et les 5 néonicotinoïdes (acétamiprid (fruits et légumes), imidacloprid, clothianidine (semence), thiacloprid (fruit et légumes) et thiamethoxam (semence + autres)) repris dans la 'watch list' Européenne sont retrouvé au moins un fois.

On retrouve aussi de nombreux fongicides à usages agricoles. Le tableau ci-dessous reprends leurs usages ;

Fongicides	Usages agréés en Belgique				
	Céréales	Betteraves	Fruits et légumes	Arboriculture (pomme/poire)	Ornementale
Azoxystrobin	X		X		X
Cyproconazole	X		X (fève/fèverole)		
Cyprodinil	X		X	X	X
Difenoconazole		X	X		
Epoxiconazole	X				
Fluoxastrobin	X		X (oignon)		
Myclobutanil			X		X
Penconazole			X	X	
Propiconazole	X	X			X
Prothioconazole	X				
Pyrimethanil			X	X (post récolte)	
Tebuconazole	X		X		X

Le tebuconazole fait aussi l'objet d'une agréation en colza.

Dans l'ensemble, les résultats sont cohérents. Les points de prélèvements où l'on retrouve le moins de résidus de pesticides sont situés soit en zones forestières, soit en zones de pâtures. Une analyse plus poussée de la base de données reprenant l'ensemble des résultats permettra de dégager des tendances et de faire un bilan globalisé précis de l'état qualitatif des eaux.

7.3 Périodes allant du 17 novembre 2015 au 30 mai 2017

Dans la plupart des échantillons on retrouve le 1H-benzotriazole dans des concentrations allant du ng/L aux dizaines de µg/L et cette observation conforte le choix de l'avoir inclus comme marqueur d'activité humaine.

Les néonicotinoïdes sont aussi bien représentés. Ils pourraient constituer un problème pour l'environnement. Les données produites par les projets BIODIEN et SEMTEP pourraient être utiles comme outil dans le management de cet problèmatique.

Le fipronil récemment incriminé dans la crise des œufs contaminés est fréquemment retrouvé dans les échantillons de rejets de STEP (inclus entre les numéros d'échantillons CRA-W allant de 217 à 253). Des études françaises ont montrées qu'il s'agit d'une pollution issue de l'usage domestique du produit, protection des animaux de compagnies contre les puces et les tiques.

Les **perturbateurs endocriniens de catégorie 1** (au moins un cas avéré scientifiquement en *in vivo*) : on ne retrouve que le **methoxychlore** et la **resmethrin**.

Le **methoxychlor** est retrouvé dans les échantillons suivants à des concentrations proches de 20 ng/L ;

N°	Point de prélèvement	Résidus (teneur en ng/L)
97	30204-Honelles-Fontaine Angreau-01/03/2016	azoxystrobin (11), **methoxychlore (17)**
120	4424-Doux-Fonds G1 EB-9/05/2016	azoxystrobin (19), imidacloprid (2), **methoxychlor (20)**
219	21103-Rejet de la STEP d'Embourg-06/12/2016	acetamiprid (2), 1H-benzotriazole (832), azoxystrobin (15), fipronil (28), imidacloprid (46), **methoxychlor (10)**, propiconazole (17), pyrimethanil (27), vorinconazole (50)
247	56022/01 GRAND-RENG 30-31/05/2017	acetamiprid (51), 1H-benzotriazole (756), azoxystrobin (15), clothianidine (32), cyproconazole (13), cyprodinil (43), difenoconazole (201), ETU (349), epoxiconazole (249), fipronil (178), fluoroxypyr (437), imidacloprid (38), metconazole (13), **methoxychlor (29)**, propiconazole (66), prothioconazole desthio (690), tebuconazole (22809), terbuthylazine (193), thiacloprid (14), triallate (108)

La **resmethrin** est retrouvée dans l'échantillon numéro CRA-W 240 repris ci-dessous et qui contient aussi d'autres pyréthrinoïdes (fluvalinate, phenothrin et pyrethrin I). Le **fluvalinate** et la **phenothrin** sont classés en **catégorie 2** (au moins un cas avéré scientifiquement en *in vitro*).

N°	N° échantillon	Résidus (teneur en ng/L)
240	82003/01 BASTOGNE RHIN 8-9/05/2017	1H-benzotriazole (192), emamectin benzoate (38), eprinomectin (36), fipronil (25), **fluvalinate (63)**, imidacloprid (32), **phenothrin (64)**, propiconazole (29), pyrethrin I (34), **resmethrin (55)**, spinosyne A (54), spinosyne B (66), trifloxystrobin (13)

Cet échantillon est particulier car il contient aussi des composés utilisés en médecine vétérinaire (emamectin benzoate, eprinomectin, spinosyne A, spinosyne B) dont certains sont aussi utilisés en agriculture, notamment en production biologique. On y trouve aussi du 1H-benzotriazole, des fongicides (propiconazole et trifloxystrobin) et un néonicotionoïde (imidacloprid).

Les eaux de ruissellements

Les eaux de ruissellements sont représentées par les échantillons repris ci-avant avec les numéros CRA-W 70, 71, 94, 145, 148, 149 et 201. Ils contiennent essentiellement des fongicides, certains néonicotinoïdes (clothianidine et imidacloprid) et 2 herbicides (clopyralid et fluroxypyr). Le clopyralid et fluroxypyr sont très utilisés comme herbicides sélectifs en céréales, mais aussi pour l'entretient des prairies et des pelouses. Les concentrations en résidus sont assez élevées par rapport à ce qui a été mesuré dans d'autres échantillons. Pour ces composés, l'érosion des sols pourrait-être un facteur important pour expliquer la contamination des eaux de surfaces.

Echantillons SEMTEP

Globalement pas de résidus retrouvés.

Echantillons de STEP

Les échantillons de numéro CRA-W de 217 à 253 reprennent principalement les échantillons de STEP et constituent les échantillons où les concentrations en résidus mesurées sont les plus élevées.

Pour obtenir une vue d'ensemble sur les données concernant les pesticides suspectés d'être perturbateurs endocriniens, il faudra recouper les données reprises dans ce rapport final avec les données obtenues par les analyses en chromatographie gazeuse réalisées par le CRA-W et les analyses réalisées par la SWDE pour d'autres pesticides et l'ISSeP pour les métabolites de certains pesticides.

Gembloux, le 15 décembre 2017.

Ir. Gilles ROUSSEAU,
Directeur d'étude.

Dr. ir. Olivier PIGEON,
Coordinateur d'Unité de Recherche.

Annexe 1 :

- **Liste par catégories des substances actives extraites de la base de données EDs (Endocrinian Disruptors database) et analysées par LC-MS/MS**

EDS Database: Categorisation

NO	CASNR:	NAME:	HH	WL	Overall	No of records Reference decision	Short Overview:
107	119446-68-3	Difenoconazole	CAT3b	CAT3b	CAT3b	BKH 2002	HH WL
52	32809-16-8	Procymidon	CAT1	CAT3b	CAT1	BKH 2002	HH WL
65	72-43-5	Methoxychlor	CAT1	CAT1	CAT1	BKH 2002	HH WL
84	584-79-2	Bioallethrin = d- trans allethrin	CAT2	CAT3b	CAT2	BKH 2002	HH WL
90	69409-94-5	Fluvalinate	CAT2	CAT3b	CAT2	BKH 2002	HH WL
92	10453-86-8	Resmethrin	CAT1	CAT3b	CAT1	BKH 2002	HH WL
3	63-25-2	Carbaryl	CAT1	CAT2	CAT1	BKH 2002	HH WL
106	94361-07-6	Cyproconazole	CAT3b	CAT3b	CAT3b	BKH 2002	HH WL
661	1918-02-1	Picloram	CAT1	CAT3b	CAT1	BKH 2002	HH WL
108	NoCAS 008	Epoxiconazole	CAT3b	CAT3b	CAT3b	BKH 2002	HH WL
119	72490-01-8	Fenoxycarb	CAT3b	CAT2	CAT2	BKH 2002	HH WL
523	2921-88-2	Chlorpyrifos	CAT3a	CAT3b	CAT3a	BKH 2002	HH WL
574	65277-42-1	Ketoconazol	CAT1	CAT3b	CAT1	BKH 2002	HH WL
576	123-88-6	Triadimenol	CAT2	CAT3b	CAT2	BKH 2002	HH WL
93	60168-88-9	Fenarimol	CAT1	CAT2	CAT1	BKH 2002	HH WL
82	121-29-9	Pyrethrin	CAT2	CAT3b	CAT2	DHI 2006	HH WL
604	1113-02-6	Omethoate	CAT1	CAT3b	CAT1	DHI 2006	HH WL

HH impact on Human Health
WL impact on Wild Life
CAT1 au moins un cas avéré scientifiquement en in vivo
CAT2 au moins un cas avéré scientifiquement en in vitro
CAT3a pas de données scientifiques
CAT3b pas de données

- **Données scientifiques accréditant le rôle de perturbateur endocrinien en santé humaine (données extraites de la base de données EDs) pour les substances actives analysées en LC-MS/MS.**

Carbaryl (CAT 1)

Details — SHORT OVERVIEW: HUMAN HEALTH RELEVANT EFFECTS DATA

Key	Chno	Name	Species/receptor	Effect	Crit.	Dose/ conc.	Unit	Test type		In file	RefID
☑ GFh254	3	Carbaryl	Rat, Male and female (90-130g)	Inhibition AChE; prolonged estrus cycle; changes hypophysis & thyroid	EL	70	ug/kg body	In vivo	+e	No	Sht70\Ryb66\Sht6
☐ GFh222	3	Carbaryl	Mouse, male and female	Decreased ovary weight	LOEL	7000	mg/kg diet	In vivo	+e	No	Ham91b
☑ GFh224	3	Carbaryl	Rat, Male and female	Affected spermatocytes; increased estral cycle; decreased thyroid	LOEL	7	mg/kg body	In vivo	+e	No	Ryb67
☐ GFh225	3	Carbaryl	Rat, Male and female	Changes in sex glands function	NEL	2	mg/kg body	In vivo	+e	No	Orl68
☐ GFh230	3	Carbaryl	Mouse, Swiss Webster, Male	Weight of testis and accessory glands; uptake of testosterone	NOEL	34	mg/kg body	In vivo	-e	Yes	Tho74
☐ GFh231	3	Carbaryl	Mouse, Swiss Webster, Male	Significantly decreased androstenedione synthesis	LOEL	68	mg/kg body	In vivo	+e	Yes	Die74
☐ GFh233	3	Carbaryl	Rat, Wistar	No perinatal effects	LOEL	200	ug/kg body	In vivo	-e	Yes	Wei73
☐ GFh235	3	Carbaryl	Rat, Male and female	Reductions in stem cells and spermatozoa	LOEL	5	mg/kg body	In vivo	+e	No	Vas75
☐ GFh132	3	Carbaryl	Mouse	Increased hepatic androgen hydroxylase activity		68	mg/kg body	In vivo	+e	No	EHC94
☐ GFh249	3	Carbaryl	Monkey, Rhesus	Adverse effects	NOEL	32	mg/kg body	In vivo	-e	No	Cou74
☐ POhs021	3	Carbaryl	rat male	Paternal Effects - spermatogenesis (incl. genetic material, sperm	TDLo	1370	mg/kg	REP	+e	No	Rte01
☐ GFh255	3	Carbaryl	Rat	Affected thyroid function and decreased iodine uptake by thyroid	LOEL	5	mg/kg. day	In vivo	+th	No	Dya71
☐ GFh256	3	Carbaryl	Rat	Changes in thyroid and increased corticosteroid excretion in urine	LOEL	36	mg/kg. day	In vivo	+th	No	Dya71
☐ GFh259	3	Carbaryl	Prostate tissue	Stimulated formation of hydroterstosterone-3H				In vitro	+e	Yes	Die74
☐ GFh269	3	Carbaryl	Human	Only small excess in number of oligospermic men		4.9	mg/m3	Epidemiological	-e	Yes	Who79
☐ POh144	3	Carbaryl	Yeast, ER-a and coactivator TIF2		REC10	> 1*10-4	M	In vitro	-e	Yes	Nis00
☐ LBh013	3	Carbaryl	Male mice	NO testicular toxicity	NOEL	800	mg/kg/day	In vivo	-e	Yes	Ost83
☐ MMh015	3	Carbaryl	rat		IC50	> 1,0 x 10 E-04	M	In vitro	-e	Yes	Bla00
☐ GFh236	3	Carbaryl	Rat, Wistar, Male and female	Increased sperm shape abnormalities	LOEL	12.5	mg/kg body	In vivo	+e	Yes	Luc87

Fenarimol (CAT 1)

Details — SHORT OVERVIEW: HUMAN HEALTH RELEVANT EFFECTS DATA

Key	Chno	Name	Species/receptor	Effect	Crit.	Dose/ conc.	Unit	Test type		In file	RefID
☐ LBh024	93	Fenarimol	Human placental microsomes	Aromatase activity [3H]2O (dpm)	IC50	10	uM	In vitro	+e	Yes	Vin00
☐ gphs0470	93	Fenarimol	rat male	Reproductive fertility male fertility index	TDLo	980	mg/kg	REP	+e	No	Rte01
☑ WWh024	93	Fenarimol	male rat (LE)	Decreased mounting	LOEL	70	mg/kg body	In vivo	+e	Yes	gra91
☐ GFh024	93	Fenarimol	Rat, Harlan-Sprague-Dawley;	50% Inhibition of ovarian microsome aromatase activity	IC50	4.1	uM	In vitro	+e	Yes	Hir87
☐ GFh023	93	Fenarimol	Rat, Harlan-Sprague-Dawley	Increased nuclear estrogen receptors in brain	NOEL	350	ppm	In vivo	-e	Yes	Hir87

Ketoconazole (CAT 1)

Details — SHORT OVERVIEW: HUMAN HEALTH RELEVANT EFFECTS DATA

Key	Chno	Name	Species/receptor	Effect	Crit.	Dose/ conc.	Unit	Test type		In file	RefID
MMh043	574	Ketoconazol	LE hooded rats	delayed onset of parturition, nr of live pups	LOAEL	50	mg/kg/ day	In vivo	+e	Yes	gra99
gphs0724	574	Ketoconazol	rat male	Reproductive paternal effects spermatogenesis	TDLo	300	mg/kg	REP	+e	No	Rte01
gphs0722	574	Ketoconazol	rat female	Reproductive maternal effects parturition	TDLo	1040	mg/kg	REP	+e	No	Rte01
gphs0719	574	Ketoconazol	rat male	Reproductive paternal effects spermatogenesis	TDLo	600	mg/kg	REP	+e	No	Rte01
gphs0718	574	Ketoconazol	rat male and female	Reproductive fertility mating performance mating performance	TDLo	6480	mg/kg	REP	+e	No	Rte01
Gph061	574	Ketoconazol	Human, male	Suppression of sex steroids and lowering of testosterone levels		1600	mg. day	In vivo	+e	Yes	sch01
Gph039	574	Ketoconazol	Human, male	Suppression of sex steroids (acute medical castration)		2000	mg. day	In vivo	+e	Yes	hay01

Methoxychlor (CAT 1)

Details — SHORT OVERVIEW: HUMAN HEALTH RELEVANT EFFECTS DATA

Key	Chno	Name	Species/receptor	Effect	Crit.	Dose/ conc.	Unit	Test type		In file	RefID
CGh041	65	Methoxychlor	Mouse	effects on estrus cycle and ovary		67.6	mg/kg	In vivo	+e	Yes	Ero95
CGh436	65	Methoxychlor	Mouse	increased urine marking	LOEL	0.02	mg/kg bodyw	In vivo	+e	Yes	Saa95
CGh435	65	Methoxychlor	Human; MCF-7 cells	relative binding affinity				In vitro	+e	Yes	Saa95
CGh393	65	Methoxychlor	Rat	increased uterus glycogen content	LOEL	20	mg/kg	In vivo	+e	Yes	Bit70
CGh392	65	Methoxychlor	Rat	increased uterus glycogen content	LOEL	80	mg/kg	In vivo	+e	Yes	Bit70
CGh356	65	Methoxychlor		binding to the androgen receptor	Ki (inhibitio	500	uM	In vitro	+e	Yes	Wal96
GFh139	65	Methoxychlor	Rat, Long-Evans hooded (21 days)	Increased pituitary prolactin and hypothalamus GnRH levels		50	mg/kg	In vivo	+pi	Yes	Gol89
CGh042	65	Methoxychlor	Rat	reproductive disturbances		200	mg/kg	In vivo	+e	No	Har74
CGh558	65	Methoxychlor	Rat; prostate cells	specific binding of 5-a-DHT(dihydrotestosterone) to the	NOEL	100	uM	In vitro	-e	Yes	Dan97
CGh040	65	Methoxychlor	Human; MCF-7 cells	proliferation of cells	EC100	10	uM	In vitro	+e	Yes	Sot95
CGh036	65	Methoxychlor	Rat	increased ODC activity in the uterus		8000	nmol	In vivo	+e	No	Kup87a
POh045	65	Methoxychlor	Mouse	Estrogenic effects		0.5	mg/kg	In vivo	+e	Yes	Wal93
GFh193	65	Methoxychlor	Rat, neonatal	Effects on reproductive organ weight in adulthood	NOEL	-		In vivo	-e	Yes	Gel74
GFh142	65	Methoxychlor	Rat; prostate	Decreased prostate size and cell content		2000	ppm	In vivo	+e	Yes	Sha77
GFh141	65	Methoxychlor	Rat, Male	Inhibition of spermatogenenis		100-200	mg/kg body	In vivo	+e	Yes	Bal84
CGh043	65	Methoxychlor	Rat	accelerated maturation		25	mg/kg	In vivo	+e	Yes	Gra89
gph059	65	Methoxychlor	Human, MCF-7 cells	Induction of endogenous estrogen-regulated marker genes	LOEL	10-7	M	In vitro	+e	Yes	jor00
MMh013	65	Methoxychlor	rat		IC50	1,44 x 10E-04	M	In vitro	+e	Yes	Bla00
gph077	65	Methoxychlor	Rat, ELT-3 and ELT-6	Transactivation of the vitellogenin ERE receptor construct.	EC25	1	uM	In vitro	+e	Yes	hod00
gph074	65	Methoxychlor	Rat, Sprague-Dawley	Plasma testosterone levels	LOEL	25	mg/kg body	In vivo	+pi	Yes	laf00
gph073	65	Methoxychlor	Rat, Sprague-Dawley	Testis cord formation	LOEL	2	uM	In vitro	+e	Yes	cup01
gph071	65	Methoxychlor	Mice, CD-1	Uterine weight	LOEL	1000	mg/kg	In vivo	+e	Yes	new01
gph070	65	Methoxychlor	Rat, Holtzman	Exhebition of implantation sites	LOEL	50	mg/kg	In vivo	+e	Yes	cum00
CGh446	65	Methoxychlor	Chicken, hens	decreased hepatic vitamin A level	LOEL	1	ml	In vivo	+re	No	Vav76

☐ gph060	65	Methoxychlor	Mice, CD-1	Uterine weight	LOEL	500	mg/kg	In vivo	+e	Yes	meh00
☐ CGh545	65	Methoxychlor	Rabbit; uteri cells	inhibition of estradiol binding to the estrogen receptor	LOEL	100	uM	In vitro	+e	Yes	Dan97
☐ gph058	65	Methoxychlor	Mice, ND4 Swiss Webster	Uterine epithelium high	LOEL	4	mg/kg body	In vivo	+e	Yes	ero00
☐ CGh1062	65	Methoxychlor	rat	increased uterus weight	NOEL	50	mg/kg	In vivo	-e	Yes	Ash97
☐ CGh1059	65	Methoxychlor		increased activated estrogen receptors	LOEL	2	uM	In vitro	+e	Yes	Ash97
☐ CGh577	65	Methoxychlor	Rat; epididermis cells	Decreased specific binding of DHT to the protein ABG (androgen-binding	LOEL	100	uM	In vitro	+e	Yes	Dan97
☐ CGh572	65	Methoxychlor	Human serum	reduce specific binding of DHT to the protein SHBG (sex-hormone binding	NOEL	100	uM	In vitro	-e	Yes	Dan97
☐ POh167	65	Methoxychlor	Yeast, ER-a and coactivator TIF2		REC10	> 1*10-4	M	In vitro	-e	Yes	Nis00
☐ gph069	65	Methoxychlor	Mice, CD1-1	Increase in uterine weight	LOEL	10	mg/kg body	In vivo	+e	Yes	alj00

Omethoate (CAT 1)

Details — SHORT OVERVIEW: HUMAN HEALTH RELEVANT EFFECTS DATA

Key	Chno	Name	Species/receptor	Effect	Crit.	Dose/ conc.	Unit	Test type		In file	RefID
☐ GPh045yr06	604	Omethoate	rat and mice	induced micronuclei and sperm malformation in mice	ED	53.91 and	mg/kg	In vivo		abs	ji90
☐ GPh044yr06	604	Omethoate	MCF-7 cells	Increased proliferation of MCF-7 cells treated with 0.4 mM omethoate	LOEC	0.4	mM	In vitro		abs	iso05
☑ GPh043yr06	604	Omethoate	Kunming male mice	Increased in body wt. and decreased testicle wt. The activities of AKP,	ED	1, 2 and 4	mg/kg	In vivo		abs	zha05

Picloram (CAT 1)

Details — SHORT OVERVIEW: HUMAN HEALTH RELEVANT EFFECTS DATA

Key	Chno	Name	Species/receptor	Effect	Crit.	Dose/ conc.	Unit	Test type		In file	RefID
☑ Gph063	661	Picloram	Rat, Osborne-Mendel	Increased number of neoplasms in endocrine organs, thyroid gland,	LOEL	7437	ppm	In vivo	+e	Yes	reu81
☑ POh130	661	Picloram	Rat	Induced thyroid tumours				In vivo	+th	Yes	Reu81

Procymidon (CAT 1)

Details

SHORT OVERVIEW: HUMAN HEALTH RELEVANT EFFECTS DATA

Key	Chno	Name	Species/receptor	Effect	Crit.	Dose/ conc.	Unit	Test type		In file	RefID
LBh014	52	Procymidon	Long-Evans hooded rats	reproductive development of male offspring	LOEL	50	mg/kg/day	In vivo	+e	Yes	Ost99
MMh035	52	Procymidon	male rats	increased testosterone levels	LOAEL	700	ppm	In vitro	+e	No	Mur86
MMh034	52	Procymidon	Sprague-Dawley rats	relative testes weight	LOAEL	6000	ppm	In vivo	+e	No	Mur88a
MMh033	52	Procymidon	ICR mice	binding affinity of hCG for LH/hCG receptor	LOAEL	5000	ppm	In vivo	+e	No	Mur88a
MMh031	52	Procymidon	androgen receptors in mice prostate		RBA			In vitro	+e	No	Mur88b
MMh031	52	Procymidon	androgen receptors in rat prostate		RBA			In vitro	+e	No	Mur88b
LBh029	52	Procymidon	Human placental microsomes	Aromatase activity [3H]2O (dpm)	IC50	50	uM	In vitro	-e	Yes	vin00
GFh021	52	Procymidon	Rat, Sprague-Dawley Male	Increased serum testosterone (increased LH from 6000 ppm)	LOEL	700	ppm	In vivo	+e	Yes	Hos93
LBh015	52	Procymidon	monkey kidney COS-1 cells	inhibition binding of [3H]R1881 to AR	LOEC	3.16	uM	In vitro	+e	Yes	Ost99
MMh039	52	Procymidon	not mentioned	reduced anogenital distance, retained nipples and hypospadias		100	mg/kg/day	In vivo	+e	Yes	Gra98b
CGh511	52	Procymidon	Mouse	increased production of testosterone	NOEL	>10000	ppm	In vivo	-e	Yes	Mur95
CGh510	52	Procymidon	Mouse	decreased hCG-binding affinity	LOEL	5000	ppm	In vivo	+e	Yes	Mur95
CGh509	52	Procymidon	Rat	hCG-binding affinity and number of binding sites for hCG	NOEL	>6000	ppm	In vivo	+e	Yes	Mur95
CGh508	52	Procymidon	Rat	increased production of testosterone	LOEL	6000	ppm	In vivo	+e	Yes	Mur95
CGh507	52	Procymidon	Mouse	increased testicular and serum testosterone levels	NOEL	>10000	ppm	In vivo	-e	Yes	Mur95
CGh506	52	Procymidon	Rat	increased testicular and serum testosterone levels	LOEL	6000	ppm	In vivo	+e	Yes	Mur95
WWh026	52	Procymidon	Male rat	Decreased ventral prostate and seminal vesicle weight; Formation of	LOEL	100	mg/kg body	In vivo	+e	Yes	Gra96
LBh016	52	Procymidon	CV-1 cells	inhibition DHT-induced transcriptional activation	LOEC	0.2	uM	In vitro	+e	Yes	Ost99
MMh075	52	Procymidon	rat	reduction in ano-genital distance	LOEL	12,5	mg/kg bw/day	In vivo	+e	No	Pro01
MMsh030	52	Procymidon	Alpk:APfSD rats	diverse, see remarks	NOAEL	50	ppm	REP	+e	No	Wic88b
MMh083	52	Procymidon	rat	relative binding affinity	Other	0,09	%	In vitro	+e	No	Mur88
MMh082	52	Procymidon	rat	relative binding affinity	Other	0,06	%	In vitro	+e	No	Mur88
MMh081	52	Procymidon	rat	increase in testosterone levels		6000	ppm	In vivo	+e	No	Mur86
MMh080	52	Procymidon	ratr	increase in testosterone levels	LOEL	2000	ppm	In vivo	+e	No	Mur86
MMh079	52	Procymidon	Osborne-Mendel rat	sign. increase in testicular interstitial adenomas (males) and a sign.	LOEL	1000	ppm	In vivo	+e	No	Lit86
MMh078	52	Procymidon	rat	Altered reproductive development.	LOEL	25	mg/kg/day	In vivo	+e	No	Pro01
MMh036	52	Procymidon	male rats	increase of testosterone level	non-hormona	300	ppm	In vitro	+e	No	Mur86
MMh076	52	Procymidon	human	inhibition af androgen binding		3,16	uM	In vitro	+e	Yes	Ost99
MMh037	52	Procymidon	male rats	testosterone level			ppm	In vitro	-e	No	Mur86
MMh074	52	Procymidon	monkey	no effects	NOAEL	300	mg/kg bw/day	In vivo	-e	No	Bee92
MMh052	52	Procymidon	mouse prostate androgen receptor	binding to androgen receptor				In vitro	+e	Yes	Hos93
MMh051	52	Procymidon	rat prostate androgen receptor	binding to androgen receptor				In vitro	+e	Yes	Hos93
MMh050	52	Procymidon	ICR mice	increased LH level in serum and pituitary	LOEL	5000	ppm	In vivo	+e	Yes	Hos93
MMh049	52	Procymidon	Sprague Dawley rats	increased LH in pituitary	LOEL	700	ppm	In vivo	+e	Yes	Hos93
MMh040	52	Procymidon	pregnant LE hooded rats	demasculinisation and feminisation of male offspring	ED	100	mg/kg/day	In vivo	+e	Yes	Gra99
POh159	52	Procymidon	Yeast, ER-a and coactivator TIF2		REC10	> 3*10-4	M	In vitro	-e	Yes	Nis00
MMh077	52	Procymidon	human	inhibition af androgen binding		0,2	uM	In vitro	+e	Yes	Ost99

Resmethrin (CAT 1)

Details — SHORT OVERVIEW: HUMAN HEALTH RELEVANT EFFECTS DATA

Key	Chno	Name	Species/receptor	Effect	Crit.	Dose/ conc.	Unit	Test type		In file	RefID
☐ Gph037	92	Resmethrin	Human, skin fibroblast androgen	Displacement of synthetic androgen from androgen binding sites	IC50	0,44	mM	In vitro	+e	Yes	eil90
☐ CGh1005	92	Resmethrin	rabbit, New Zealand White	no effect on testes weight	NOEL	0.247	mg/cm 3	In vivo	-e	No	swe77
☑ CGh1004	92	Resmethrin	rat Wistar	thyroid changes	NOEL	>1000	mg/m3	In vivo	-th	No	coo85a
☑ CGh1003	92	Resmethrin	rat	reduced prostate weight	LOEL	2000	mg/kg body	In vivo	+e	No	glo--

Bioalletrin (trans-allethrin) (CAT 2)

Details — SHORT OVERVIEW: HUMAN HEALTH RELEVANT EFFECTS DATA

Key	Chno	Name	Species/receptor	Effect	Crit.	Dose/ conc.	Unit	Test type		In file	RefID
☐ Gph111	84	Bioallethrin = d- trans allethrin	Human, T-47D cells; Yeast	No effect on binding to the progesterone receptor		1	-M	In vitro	-e	Yes	Sum01
☐ Gph106	84	Bioallethrin = d- trans allethrin	HeLa cells (mammalian); yeast	No estrogenic or antiestrogenic activity at concentration tested	NOEL	10	-M	In vitro	-e	Yes	Sai00
☑ gph098	84	Bioallethrin = d- trans allethrin		Estrogen induced AlkP production	LOEL	30	uM	In vitro	+e	Yes	gar98
☑ gph097	84	Bioallethrin = d- trans allethrin		Ability to compete for [3H]R 1881binding to androgen binding sites	ED50	2,5 x 10-5	M	In vitro	+e	Yes	eil90
☐ gph087	84	Bioallethrin = d- trans allethrin		Binding to human progesterone receptor	NOEL	1	uM	In vitro	-e	Yes	sum01
☑ POH086	84	Bioallethrin = d- trans allethrin	Human T47D cells	Progesterone induced alkaline phosphatase production	EC	30	uM	In vitro	+e	Yes	Gar98
☐ POH082	84	Bioallethrin = d- trans allethrin	Human Ishikawa Vat-I cancer cells	Alkaline phosphatase production as indicator of estrogen activity	NOEL	>=30	uM	In vitro	-e	Yes	Gar98

Fluvalinate (CAT 2)

Details — SHORT OVERVIEW: HUMAN HEALTH RELEVANT EFFECTS DATA

Key	Chno	Name	Species/receptor	Effect	Crit.	Dose/ conc.	Unit	Test type		In file	RefID
☐ POh174	90	Fluvalinate	Yeast, ER-a and coactivator TIF2		REC10	> 3*10-4	M	In vitro	-e	Yes	Nis00
☐ Gph038	90	Fluvalinate	Human, skin fibroblast androgen	Displacement of synthetic androgen from androgen binding sites	IC50	0,28	mM	In vitro	+e	Yes	eil90

Pyrethrins (CAT 2)

Details — SHORT OVERVIEW: HUMAN HEALTH RELEVANT EFFECTS DATA

Key	Chno	Name	Species/receptor	Effect	Crit.	Dose/ conc.	Unit	Test type		In file	RefID
☑ GPh258yr06	82	Pyrethrin	mice	Significant percentage of sperm abnormalities. See remarks	LOAEL	45	mg/kg body	In vivo	(+)e	yes	Fah(01)
☐ POh140	82	Pyrethrin	Rodent	Induced thyroid tumours				In vivo	+th	Yes	Hur98

Triadimenol (CAT 2)

Details — SHORT OVERVIEW: HUMAN HEALTH RELEVANT EFFECTS DATA

Key	Chno	Name	Species/receptor	Effect	Crit.	Dose/ conc.	Unit	Test type		In file	RefID
☐ POh245	576	Triadimenol	Yeast, ER-a and coactivator TIF2		REC10	> 3*10-4	M	In vitro	-e	Yes	Nis00
☑ LBh025	576	Triadimenol	Human placental microsomes	Aromatse activity [3H]2O (dpm)	IC50	21	uM	In vitro	+e	Yes	Vin00

Chlorpyrifos (CAT 3)

Details — SHORT OVERVIEW: HUMAN HEALTH RELEVANT EFFECTS DATA

Key	Chno	Name	Species/receptor	Effect	Crit.	Dose/ conc.	Unit	Test type		In file	RefID
LBh027	523	Chlorpyrifos	Human placental microsomes	Aromatase activity [3H]2O (dpm)	IC50	50	uM	In vitro	-e	Yes	vin00
Gph116	523	Chlorpyrifos	Human, MFC-7 cells	Increased cell proliferation, increased ER transactivation gene response	LOEL	25	-M	In vitro	+e	Yes	And02
Gph034	523	Chlorpyrifos	Rat	Earlier onset on reproductive maturation, increase in GnRH mRNA	LOEL	1	mg/kg	In vivo	+e	Yes	gor01
Gph033	523	Chlorpyrifos	Rat, male Sprague-Dawley	Testicular damage		¾ LD50		In vivo	+e	Yes	Mik79
Gph032	523	Chlorpyrifos	Sheep, female polypay	Decresed T4 concentrations, increased serum concentrations of	LOEL	12,5	mg/kg	In vivo	+th	Yes	Raw98
Gph031	523	Chlorpyrifos	Human, oestrogen receptor	No increase in cell proliferation	NOEL	>10	-M	In vitro	-e	Yes	Vin99

Difenoconazole (CAT 3)

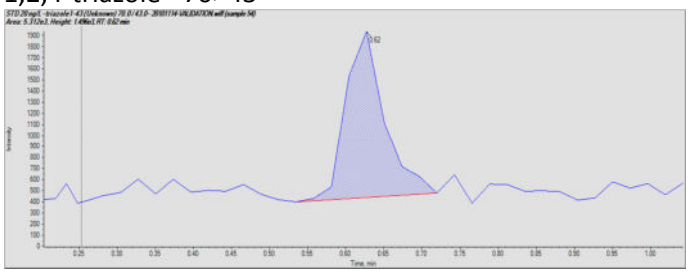
Details — SHORT OVERVIEW: HUMAN HEALTH RELEVANT EFFECTS DATA

Key	Chno	Name	Species/receptor	Effect	Crit.	Dose/ conc.	Unit	Test type		In file	RefID
gphs0477	107	Difenoconazole	rabbit	Sense organs and special senses effect not otherwise	TDLo	22000	mg/kg/22W-C	RDT	+z	No	Rte01
gphs0476	107	Difenoconazole	dog	Sense organs and special senses effect not otherwise	TDLo	29400	mg/kg/28W-I	RDT	+z	No	Rte01
gphs0475	107	Difenoconazole	mouse	Liver other changes Liver changes in liver weight	TDLo	27300	mg/kg/13W-I	RDT	+z	No	Rte01
gphs0474	107	Difenoconazole	rabbit		LD50	>2010	mg/kg	acute	+z	No	Rte01
gphs0473	107	Difenoconazole	rat		LC50	>45	mg/m3/4H	acute	+z	No	Rte01
gphs0472	107	Difenoconazole	rat		LD50	1453	mg/kg	acute	+z	No	Rte01

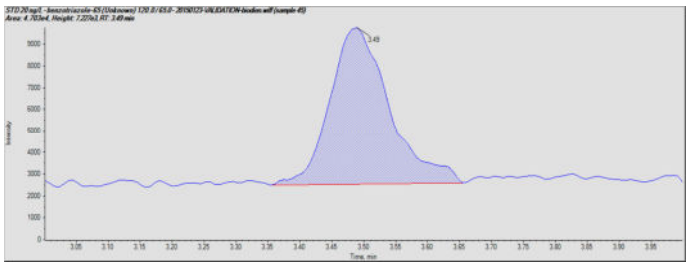
Annexe 2 :

- **Chromatogrammes représentatifs des analyses par LC-MS/MS (20 ng/L)**

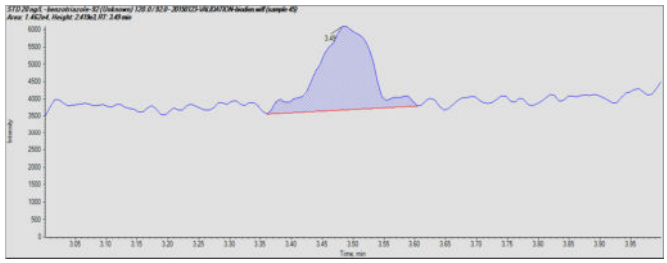
1,2,4-triazole - 70>43



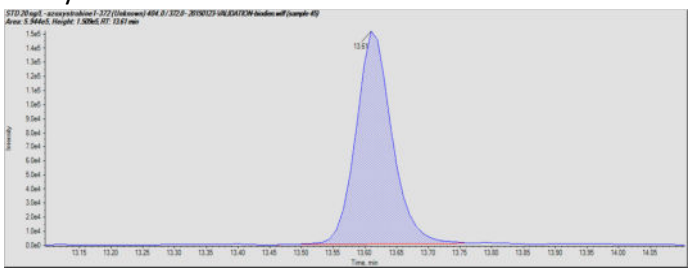
1H-Benzotriazole - 120>65



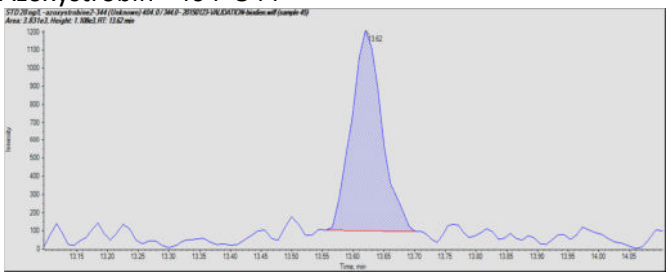
1H-Benzotriazole - 120>92



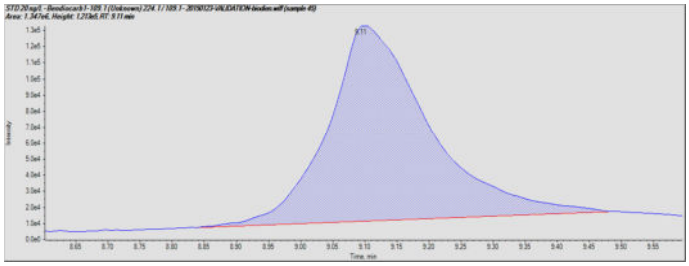
Azoxystrobin - 404>372



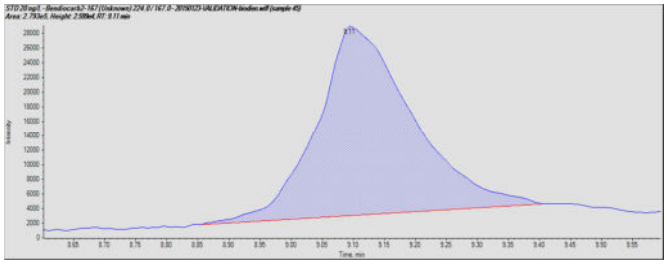
Azoxystrobin - 404>344



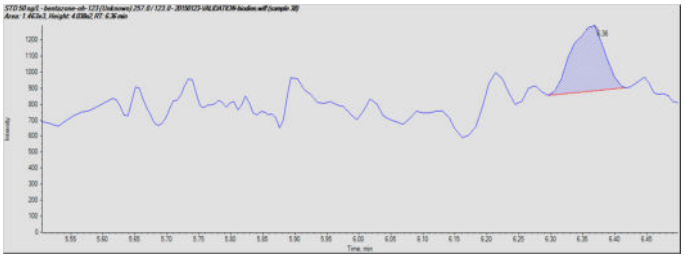
Bendiocarb - 224.1>109.1



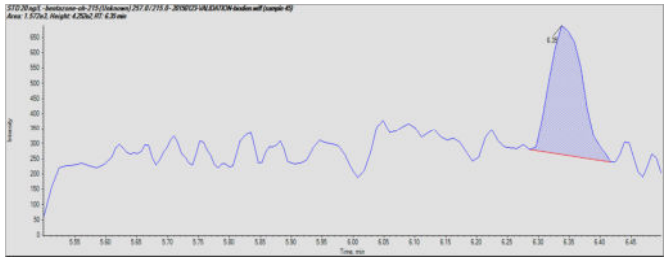
Bendiocarb - 224.1>167



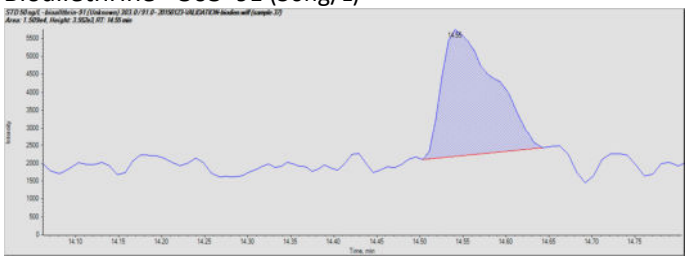
Bentazone-OH - 257>123



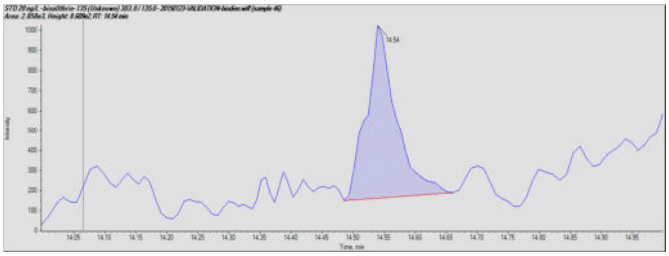
Bentazone-OH - 257>215



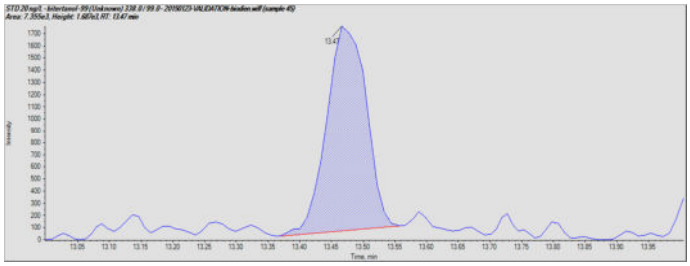
Bioallethrine - 303>91 (50ng/L)



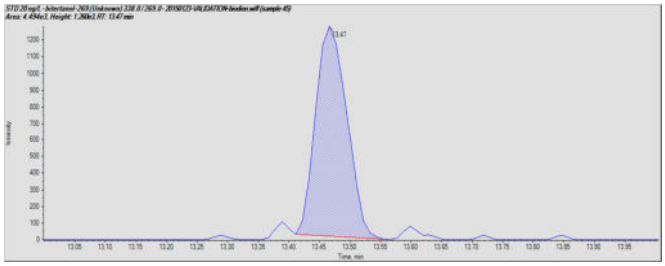
Bioallethrine - 303>135



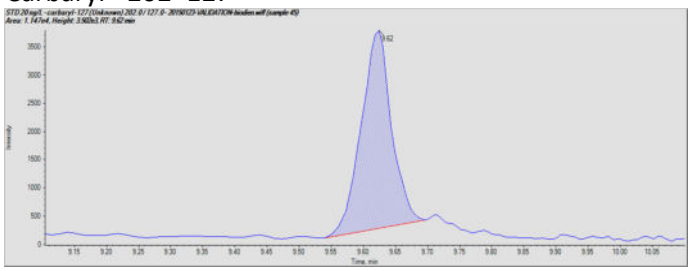
Bitertanol - 338>99



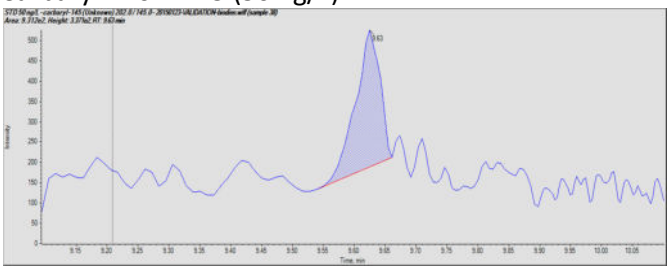
Bitertanol - 338>269



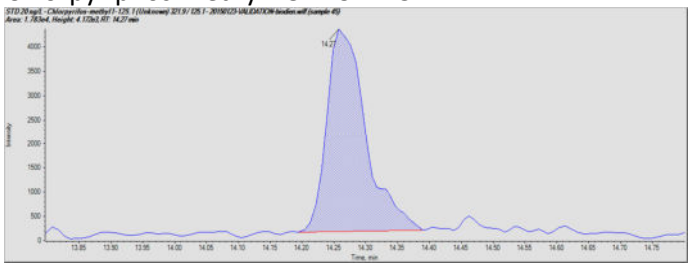
Carbaryl - 202>127



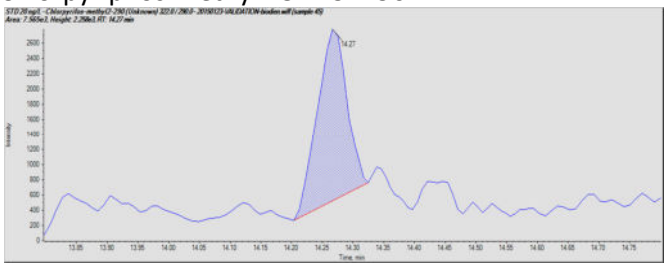
Carbaryl - 202>145 (50 ng/L)



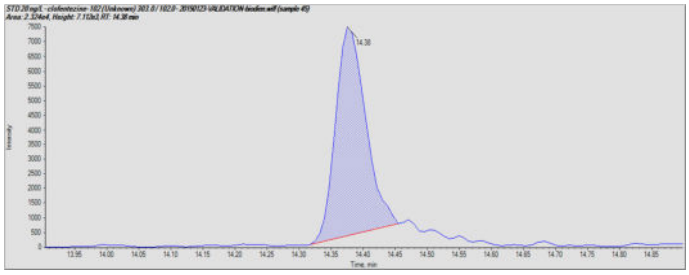
Chlorpyriphos-methyl - 321.9>125.1



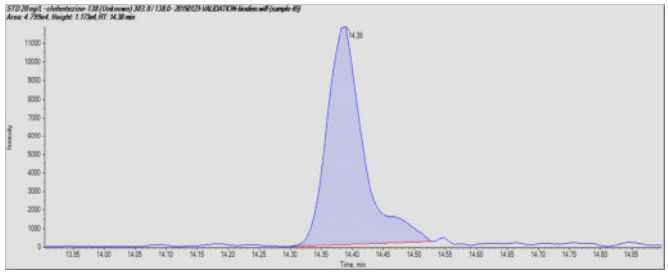
Chlorpyriphos-methyl - 321.9>290



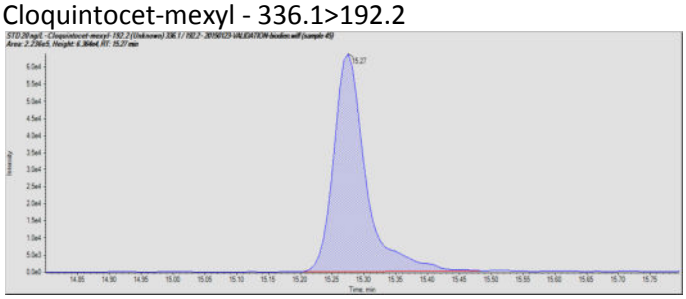
Clofentezine - 303>102



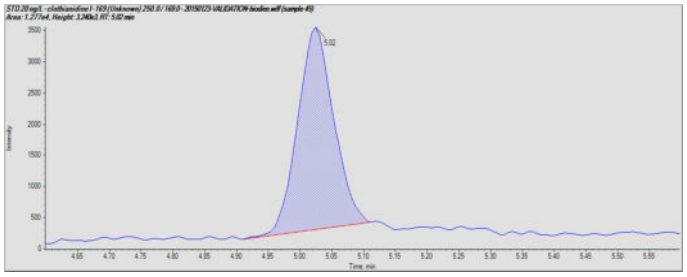
Clofentezine - 303>138



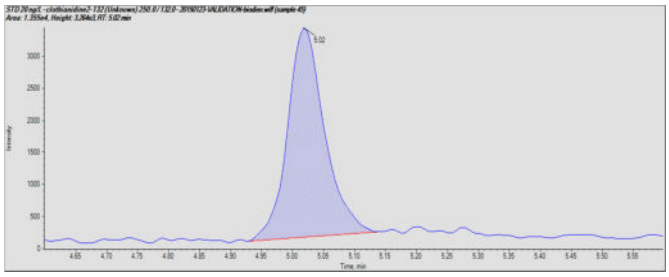
Cloquintocet-mexyl - 336.1>192.2



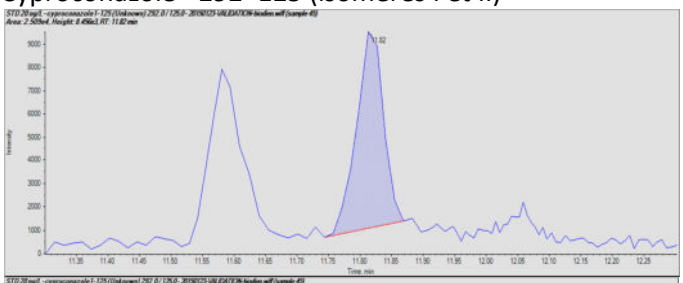
Clothianidine - 250>169

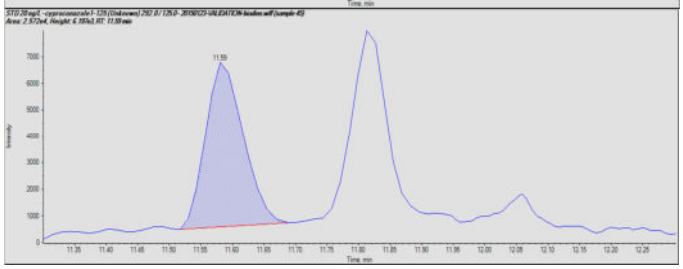


Clothianidine - 250>132

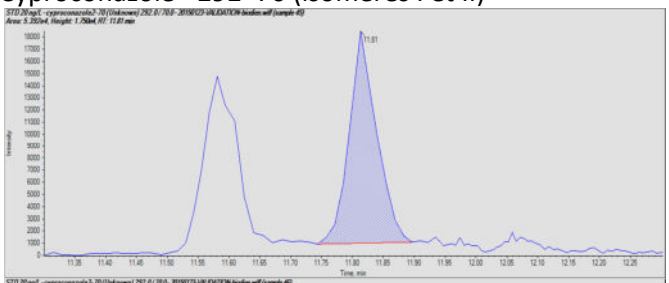


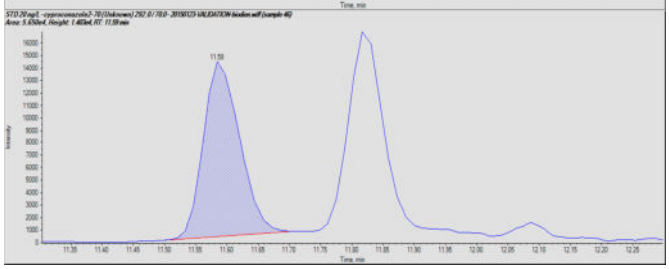
Cyproconazole - 292>125 (isomères I et II)



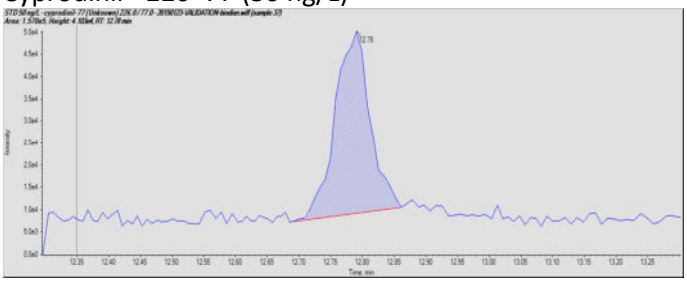


Cyproconazole - 292>70 (isomères I et II)

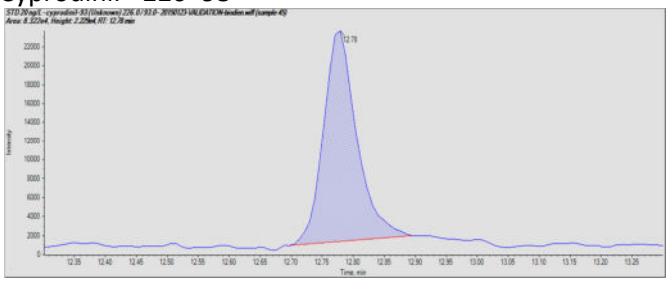




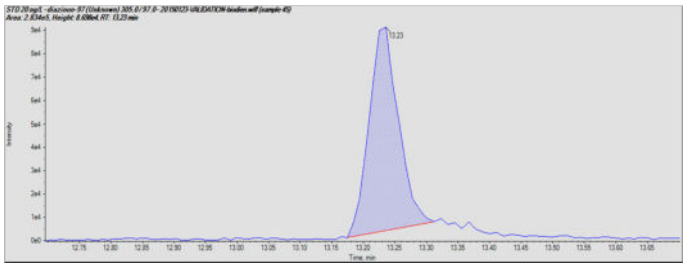
Cyprodinil - 226>77 (50 ng/L)



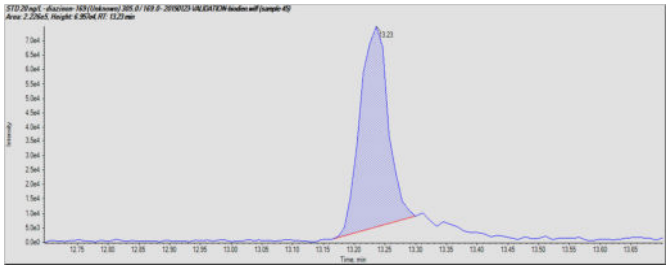
Cyprodinil - 226>93



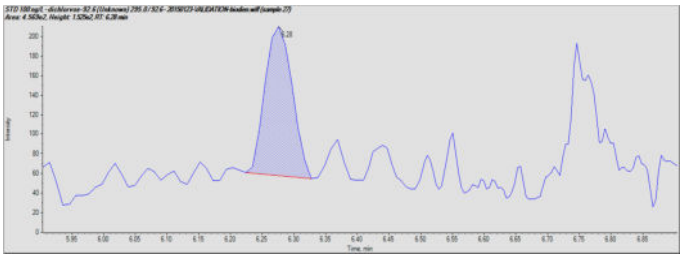
Diazinon - 305>97



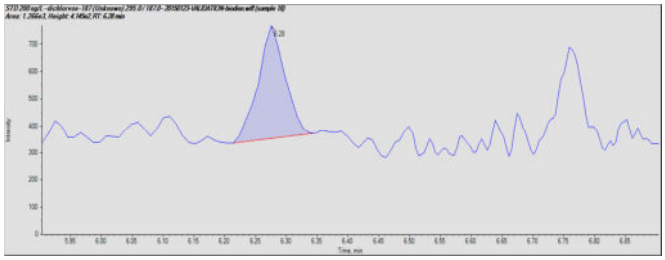
Diazinon - 305>169



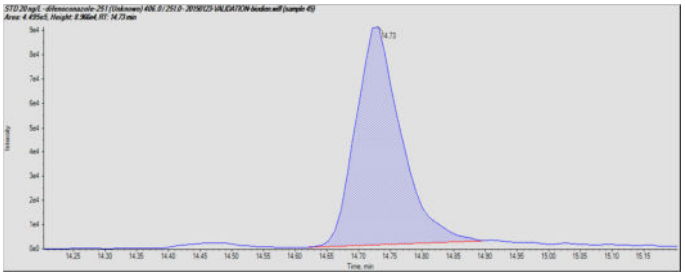
Dichlorvos - 295>92.6



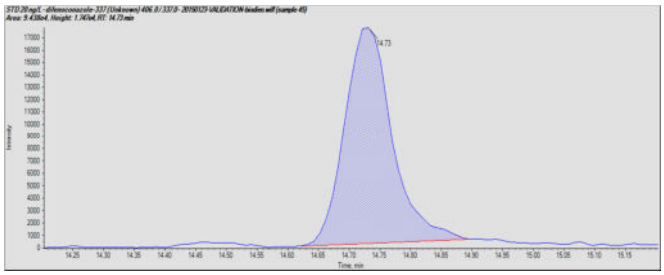
Dichlorvos - 295>187



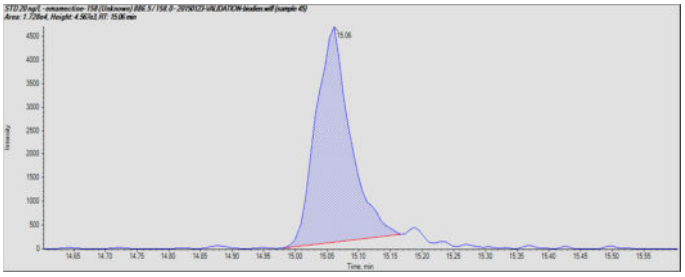
Difenoconazole - 406>251



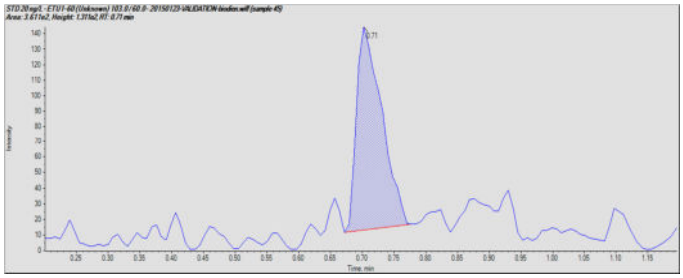
Difenoconazole - 406>337



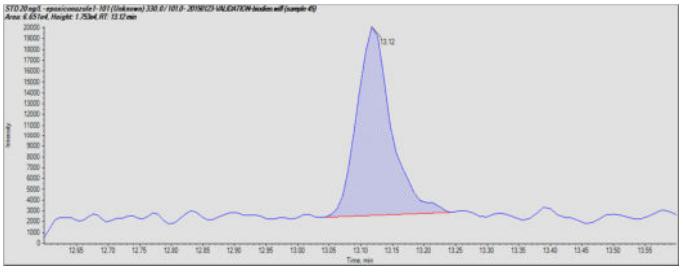
Emamectin benzoate - 886.5>158



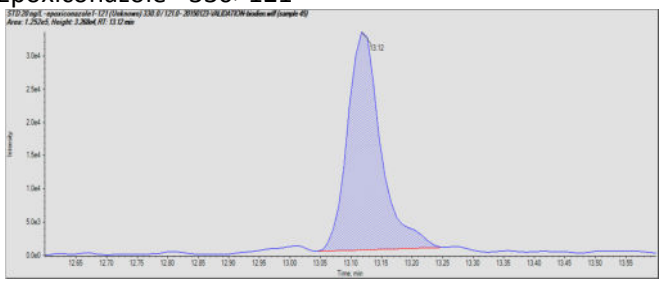
ETU - 103>60



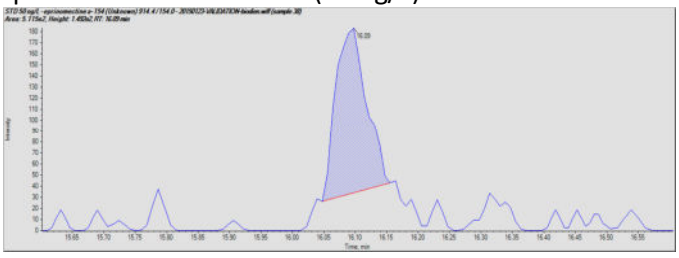
Epoxiconazole - 330>101



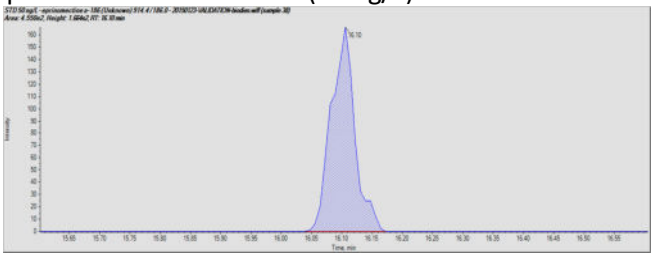
Epoxiconazole - 330>121



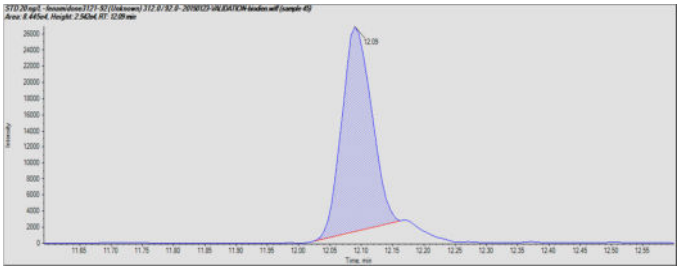
Eprinomectin - 914.4>154 (50 ng/L)



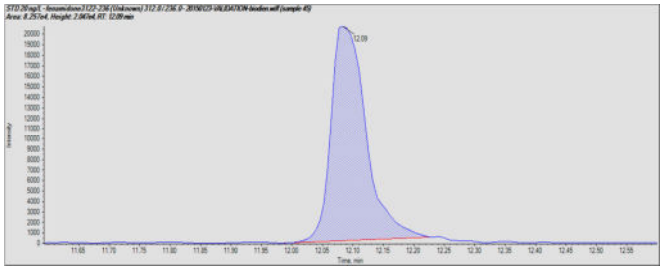
Eprinomectin - 914.4>186 (50 ng/L)



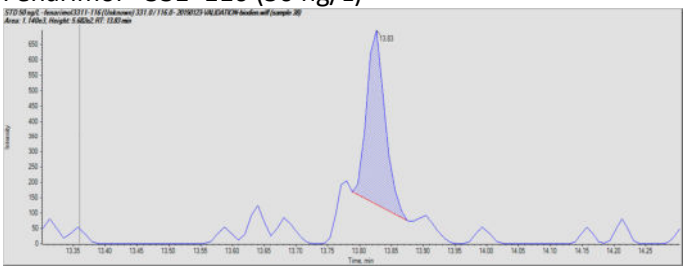
Fenamidone - 312>92



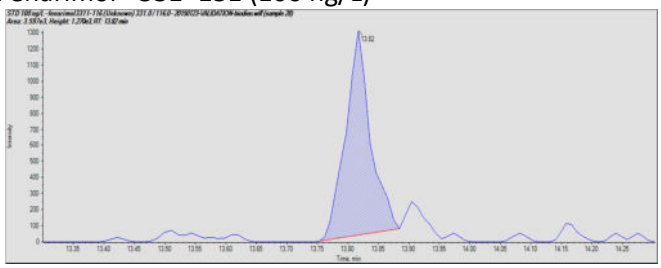
Fenamidone - 312>236



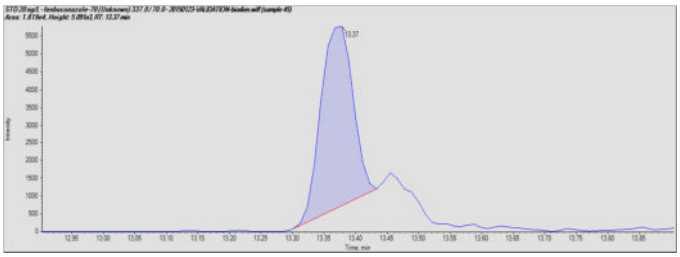
Fenarimol - 331>116 (50 ng/L)



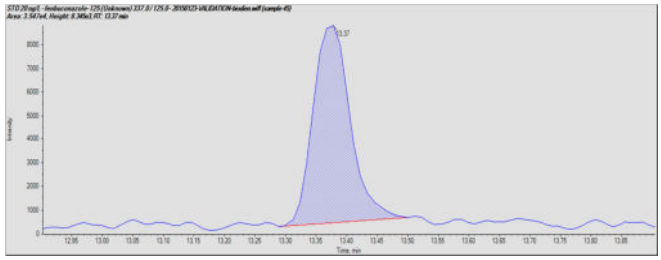
Fenarimol - 331>131 (100 ng/L)



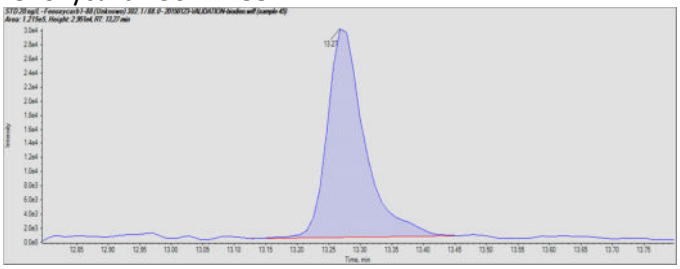
Fenbuconazole - 337>70



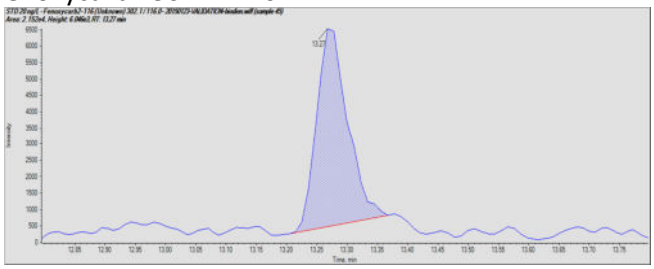
Fenbuconazole - 337>125



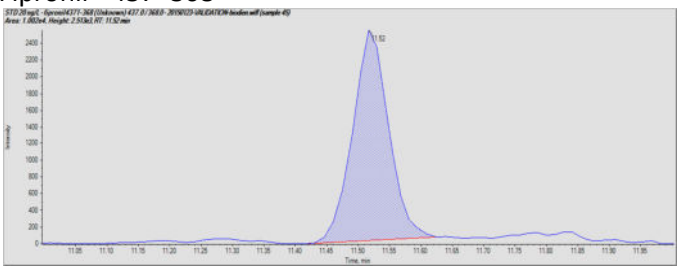
Fenoxycarb - 302.1>88



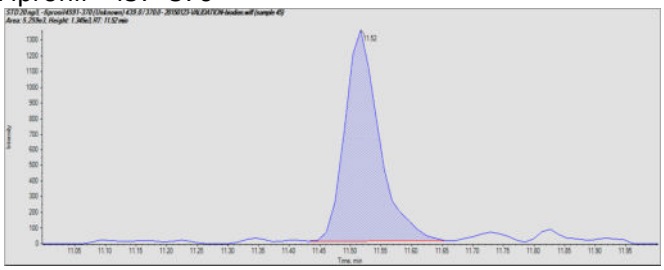
Fenoxycarb - 302.1>116



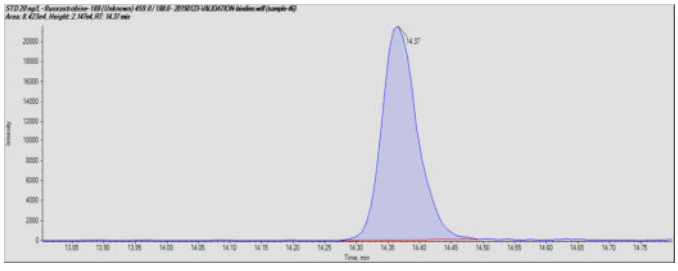
Fipronil - 437>368



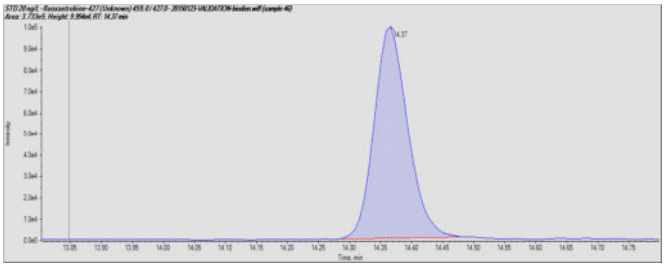
Fipronil - 437>370



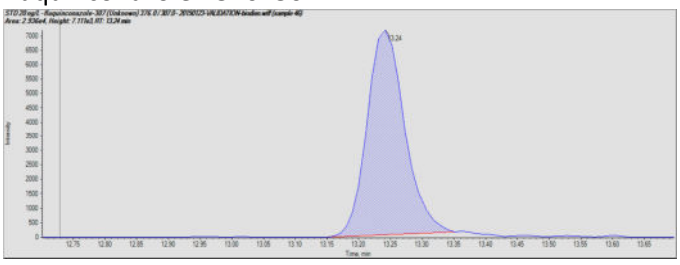
Fluoxastrobin - 459>188



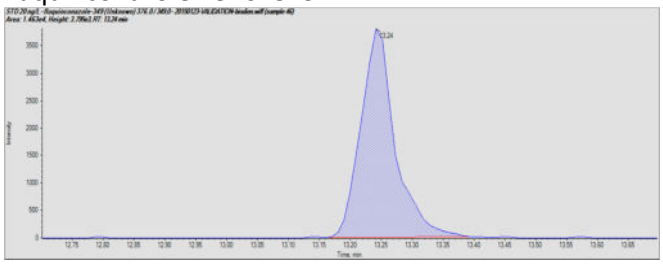
Fluoxastrobin - 459>427



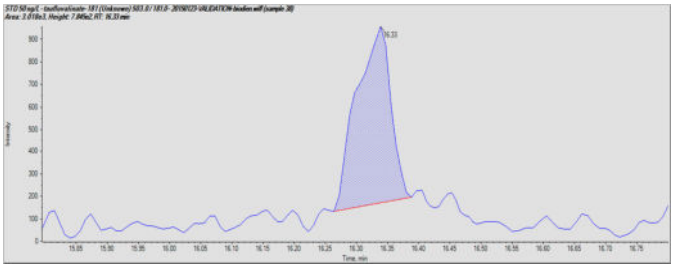
Fluquinconazole - 376>307



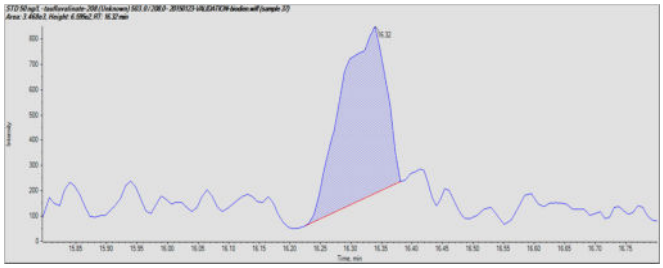
Fluquinconazole - 376>349



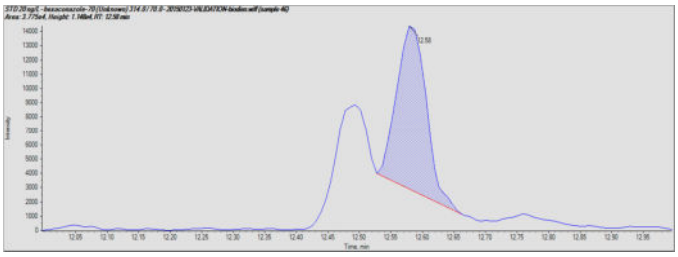
Fluvalinate - 503>181



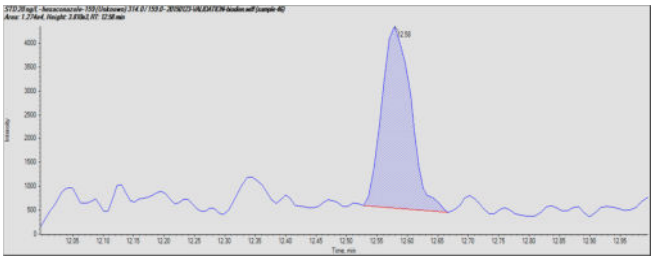
Fluvalinate - 503>208



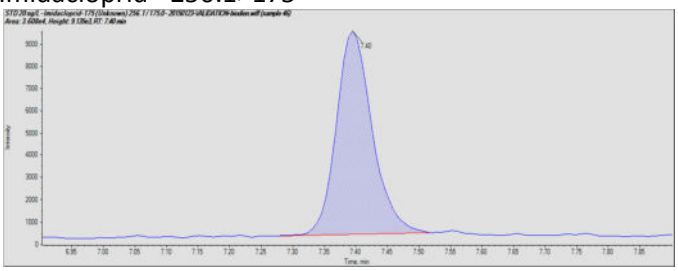
Hexaconazole - 314>70



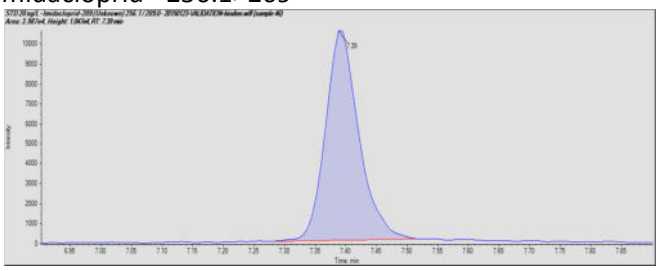
Hexaconazole - 314>159



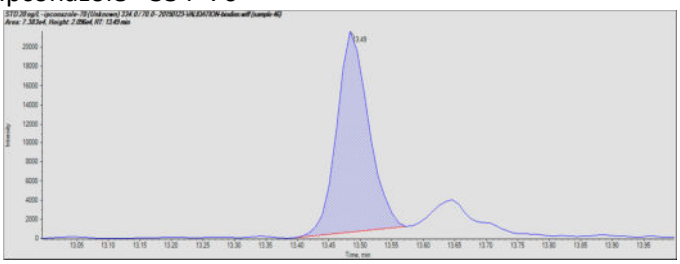
Imidacloprid - 256.1>175



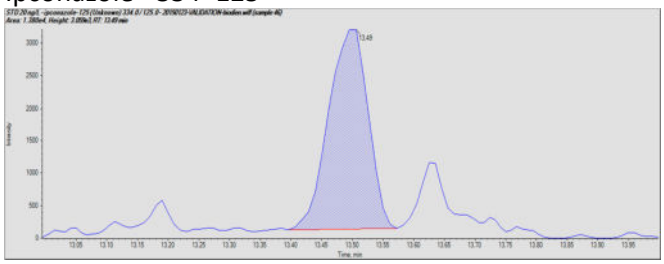
Imidacloprid - 256.1>209



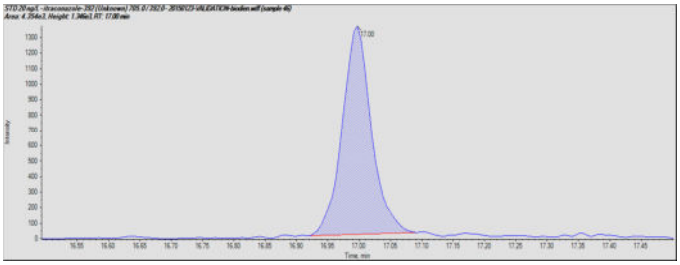
Ipconazole - 334>70



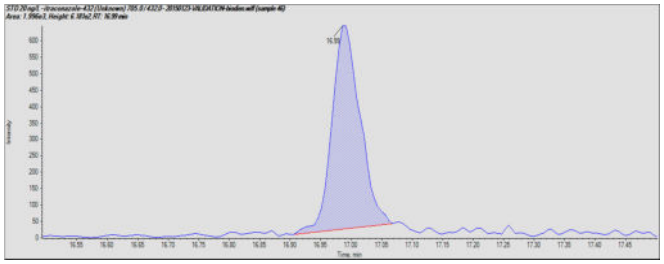
Ipconazole - 334>125



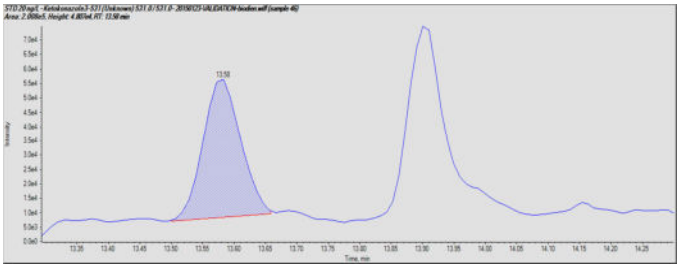
Itraconazole - 705>392



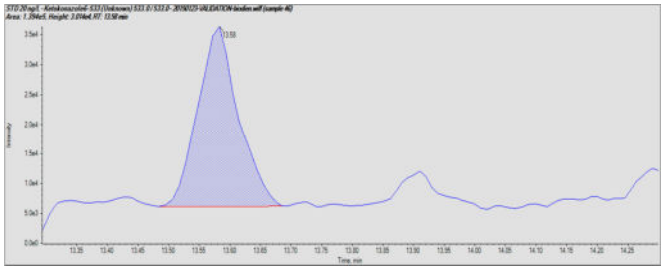
Itraconazole - 705>432



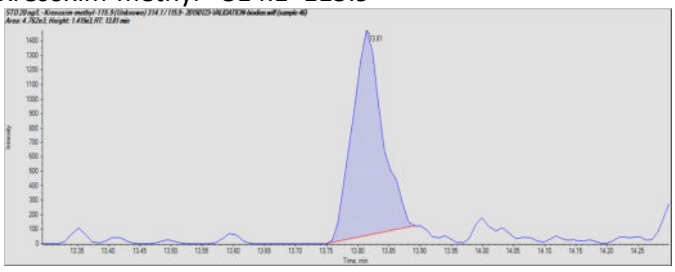
Ketoconazole - 531>531



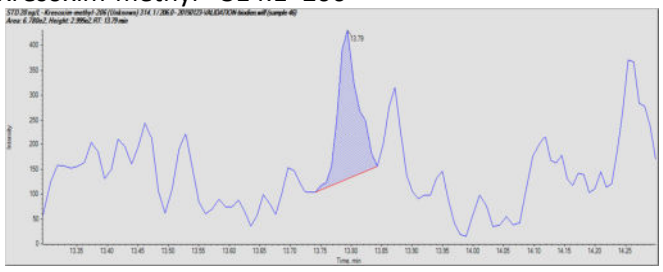
Ketoconazole - 533>533



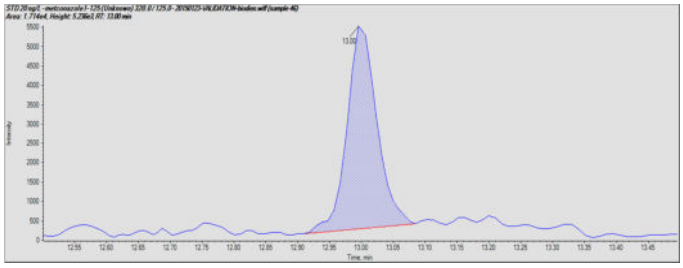
Kresoxim-methyl - 314.1>115.9



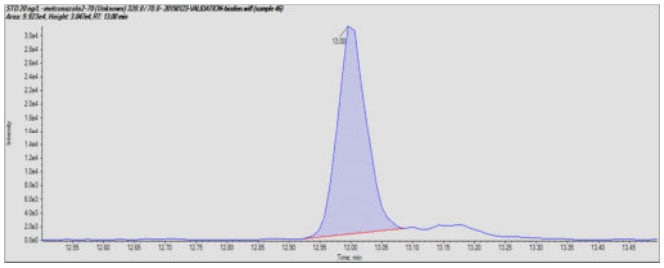
Kresoxim-methyl - 314.1>206



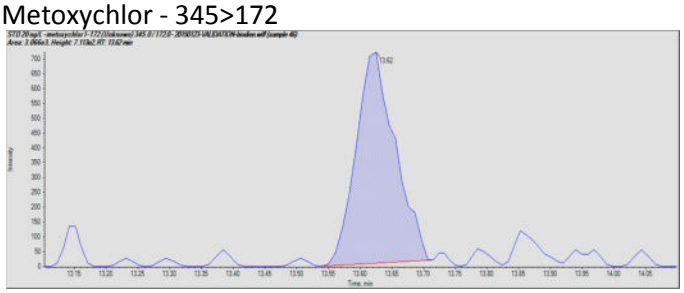
Metconazole - 320>125



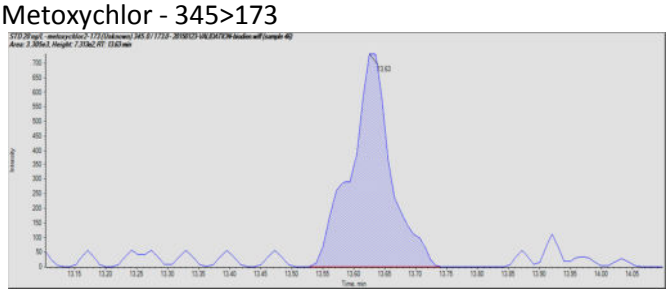
Metconazole - 320>70



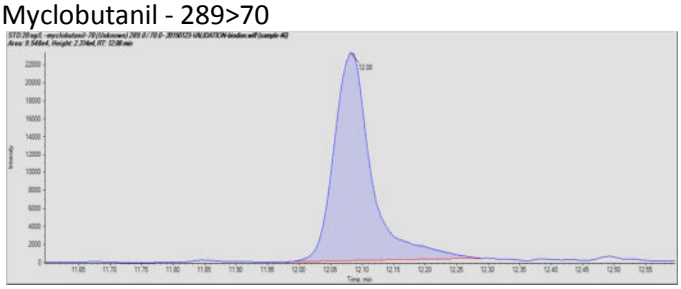
Metoxychlor - 345>172



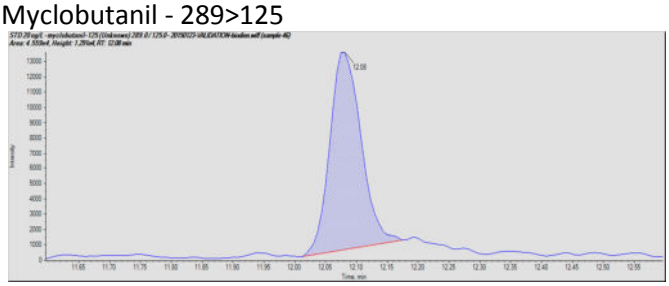
Metoxychlor - 345>173



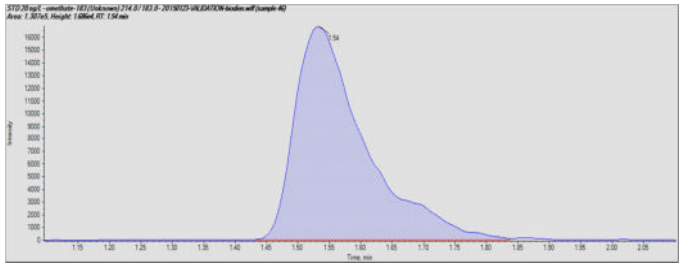
Myclobutanil - 289>70



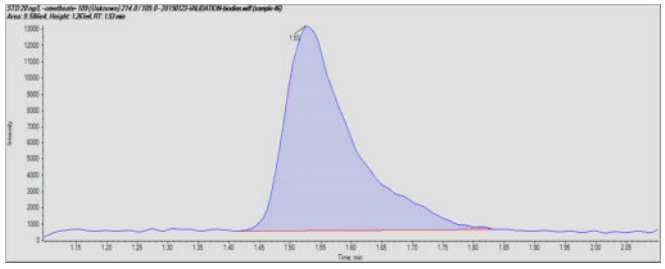
Myclobutanil - 289>125



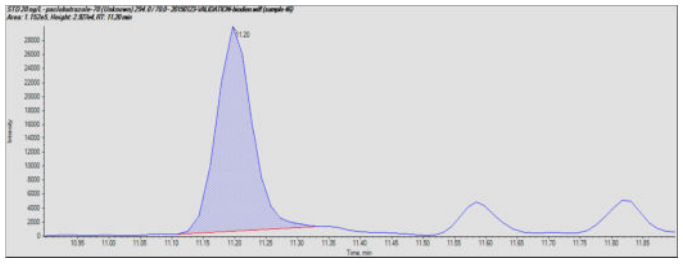
Omethoate - 214>183



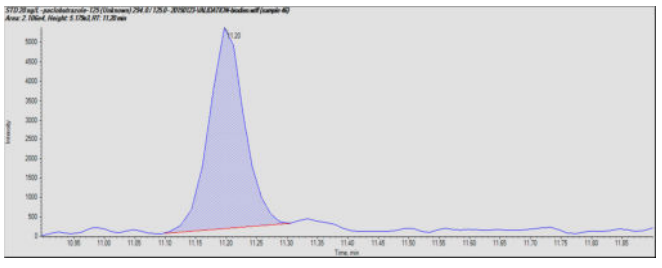
Omethoate - 214>109



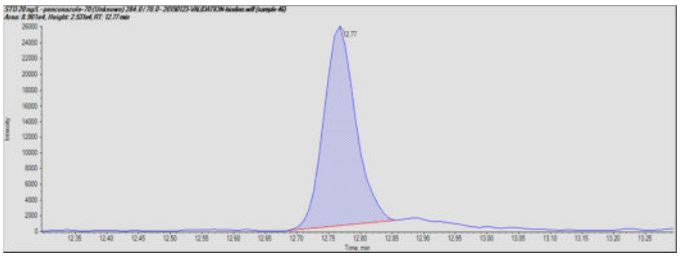
Paclobutrazol - 294>70



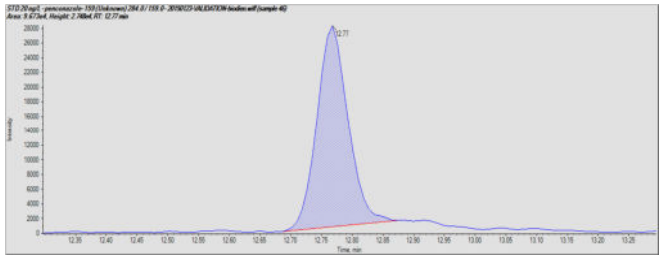
Paclobutrazol - 294>125



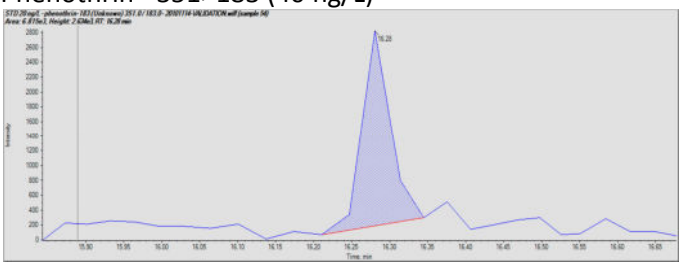
Penconazole - 284>70



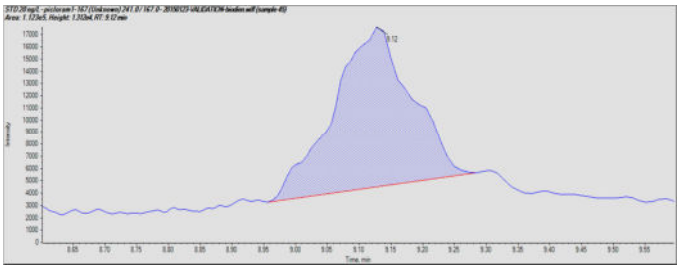
Penconazole - 284>159



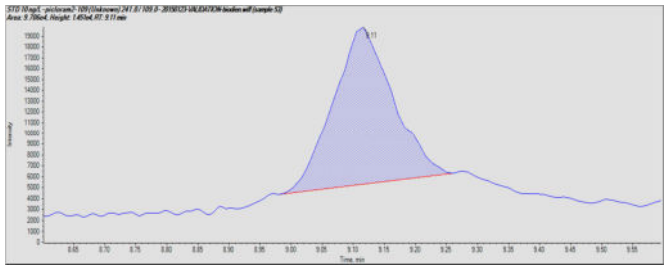
Phenothrin - 351>183 (40 ng/L)



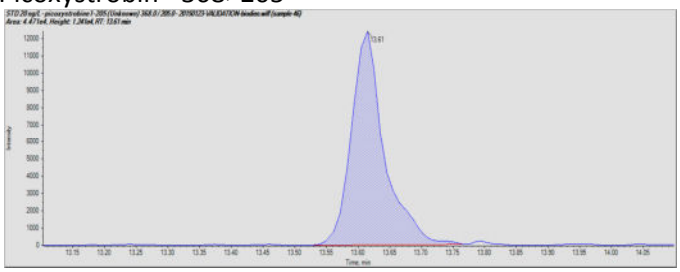
Picloram - 241>167



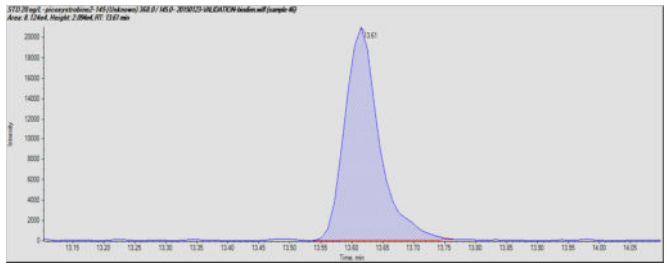
Picloram - 241>109



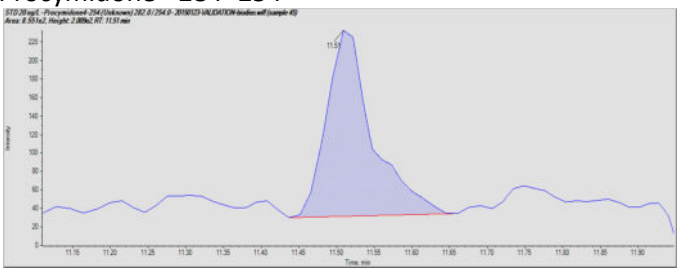
Picoxystrobin - 368>205



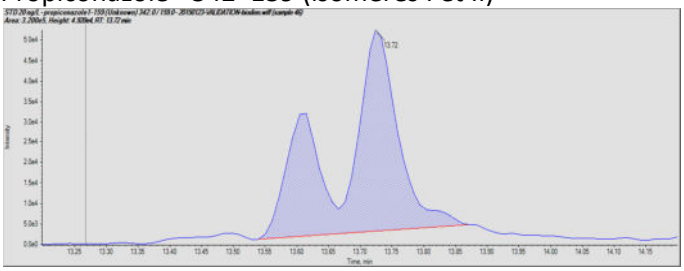
Picoxystrobin - 368>145



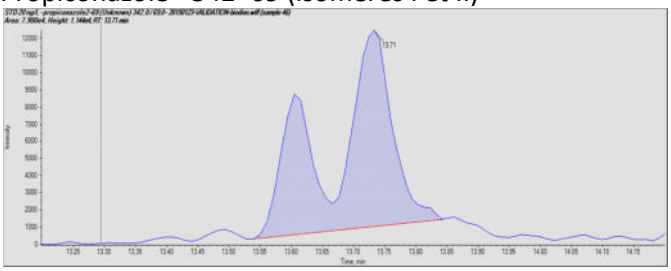
Procymidone - 284>254



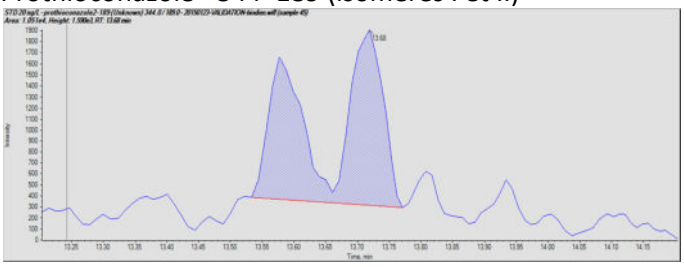
Propiconazole - 342>159 (isomères I et II)



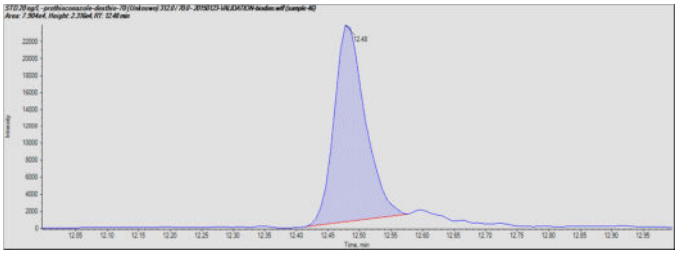
Propiconazole - 342>69 (isomères I et II)



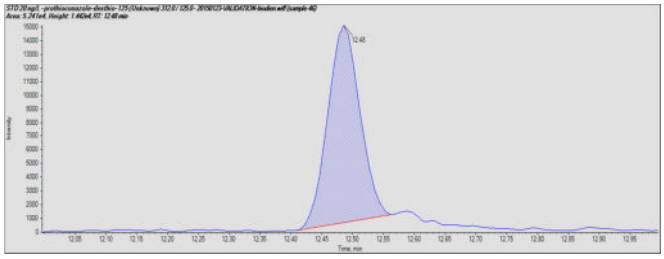
Prothioconazole - 344>189 (isomères I et II)



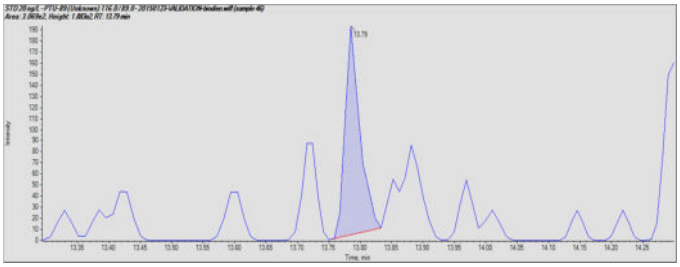
Prothioconazole desthio - 312>70



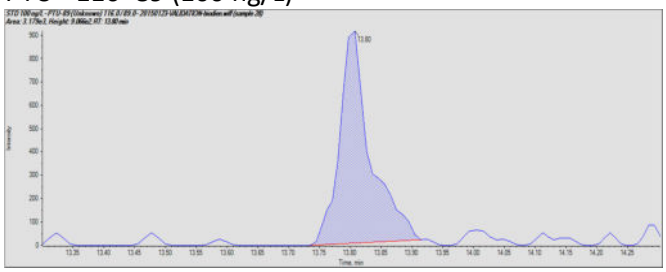
Prothioconazole desthio - 312>125



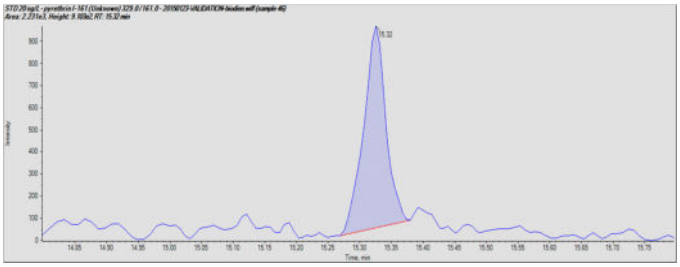
PTU - 116>89



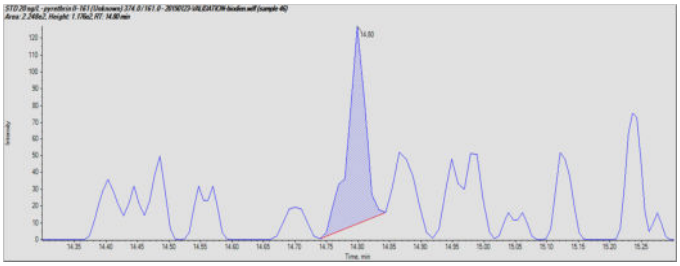
PTU - 116>89 (100 ng/L)



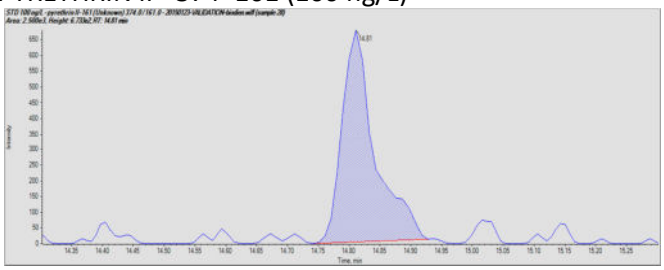
PYRETHRIN I - 329>161



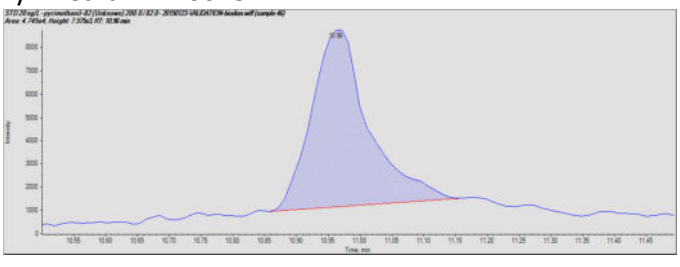
PYRETHRIN II - 374>161



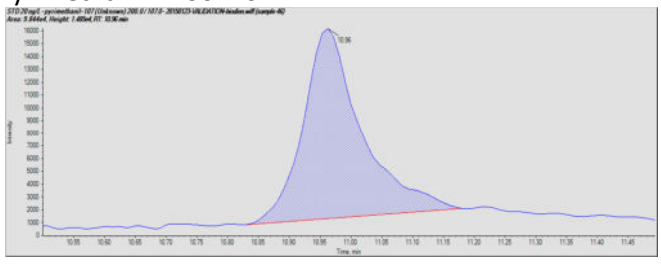
PYRETHRIN II - 374>161 (100 ng/L)



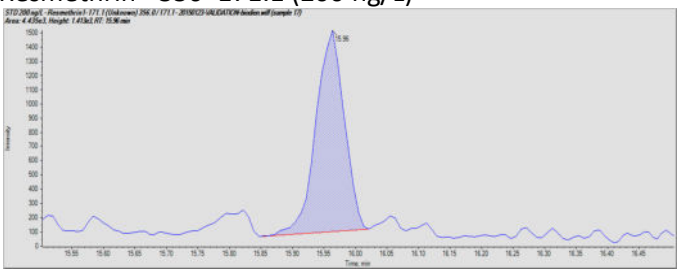
Pyrimethanil - 200>82



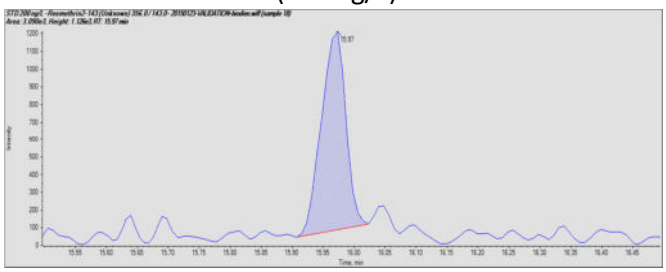
Pyrimethanil - 200>107



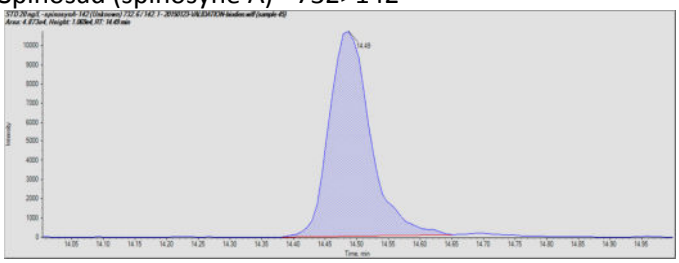
Resmethrin - 356>171.1 (200 ng/L)



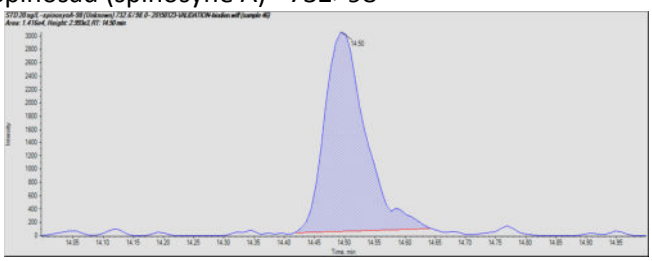
Resmethrin - 356>143 (200 ng/L)



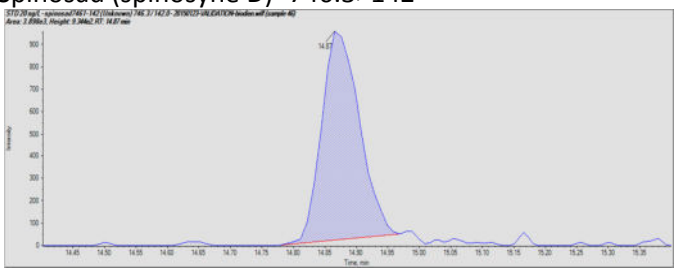
Spinosad (spinosyne A) - 732>142



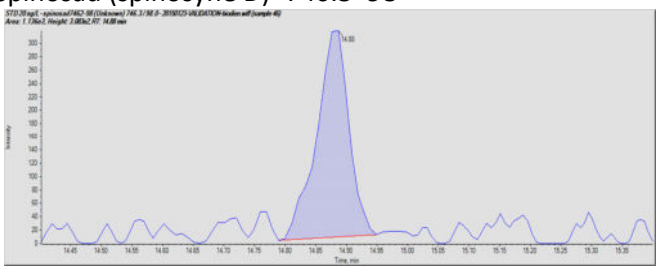
Spinosad (spinosyne A) - 732>98



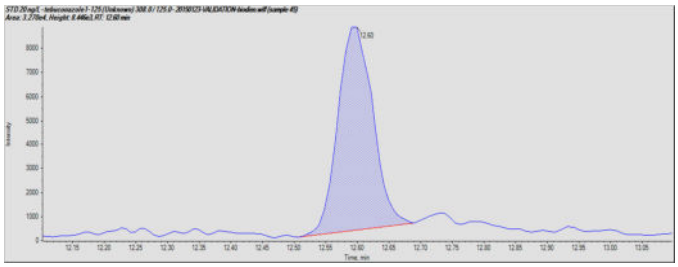
Spinosad (spinosyne D)- 746.3>142



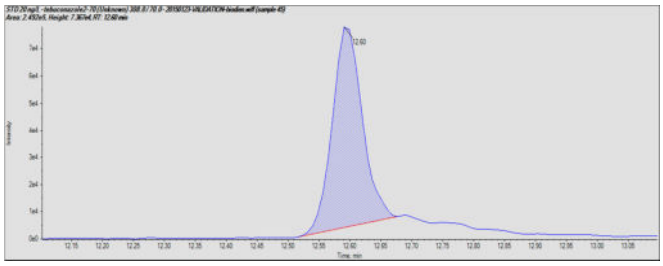
Spinosad (spinosyne D)- 746.3>98



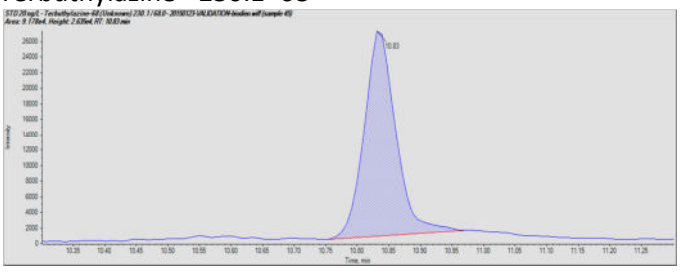
Tebuconazole - 308>125



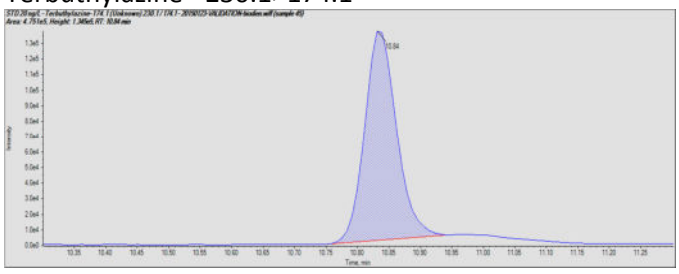
Tebuconazole - 308>70



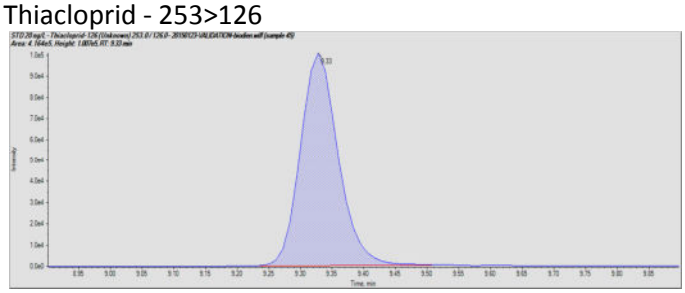
Terbuthylazine - 230.1>68



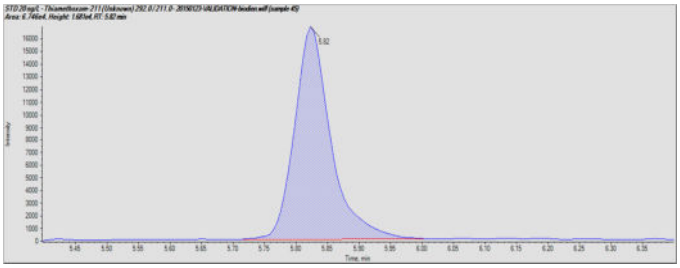
Terbuthylazine - 230.1>174.1



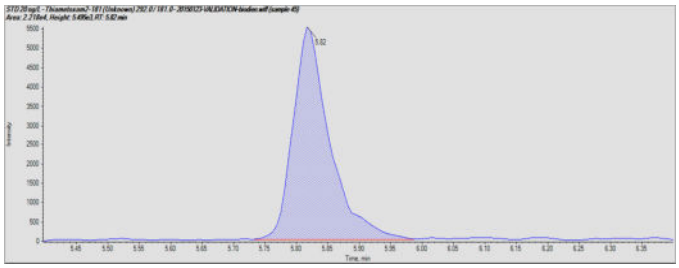
Thiacloprid - 253>126



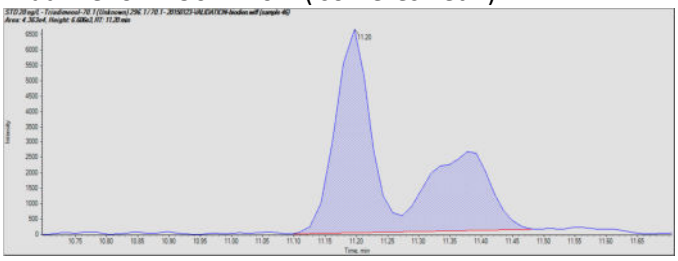
Thiamethoxam - 292>211



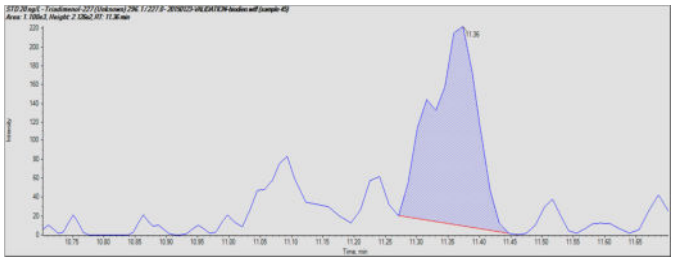
Thiamethoxam - 292>181



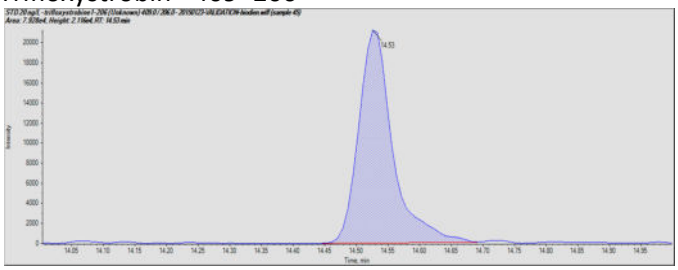
Triadimenol - 296.1>70.1 (isomères I et II)



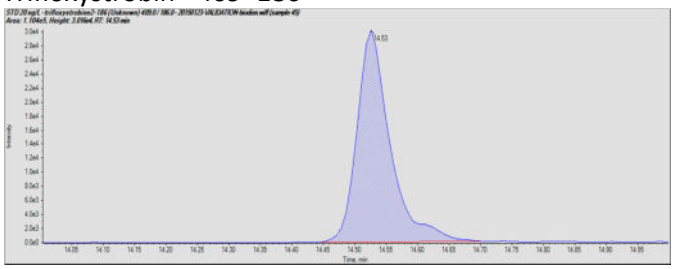
Triadimenol - 296.1>227



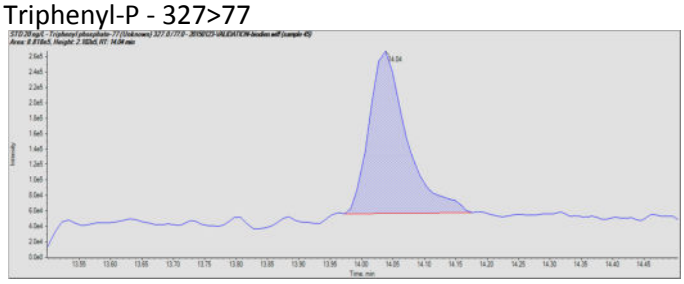
Trifloxystrobin - 409>206



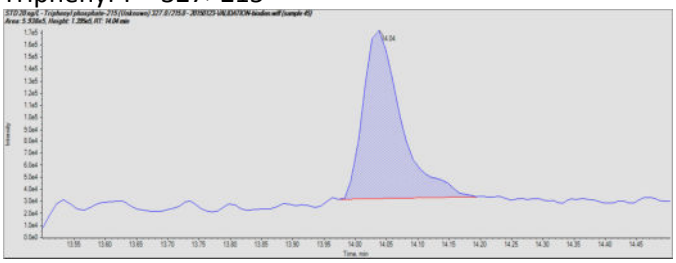
Trifloxystrobin - 409>186



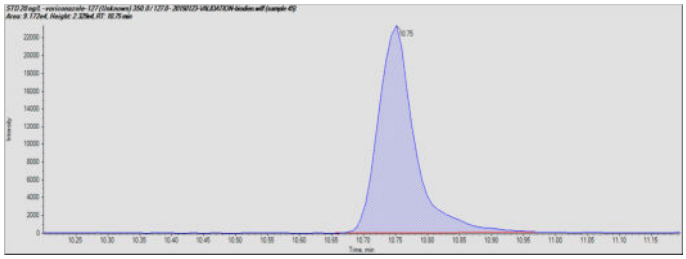
Triphenyl-P - 327>77



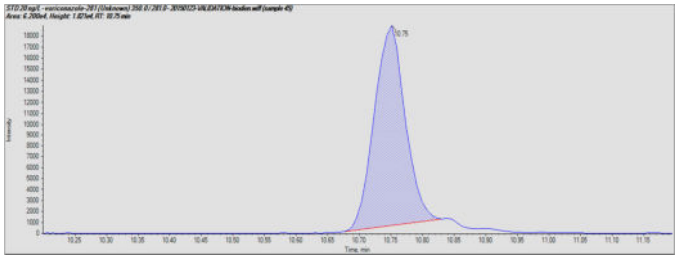
Triphenyl-P - 327>215



Vorinconazole - 350>127



Vorinconazole - 350>281



Etudes n° 23623 et 24221

Programmes de recherche BIODIEN et SEMTEP

RECHERCHE DE PERTURBATEURS ENDOCRINIENS ET DE CERTAINES SUBSTANCES EMERGENTES DANS LES EAUX EN VUE DE LA PROTECTION DE LA SANTE PUBLIQUE ET DE L'ENVIRONNEMENT

Workpackage 6

Analyses chimiques de pesticides agissant comme perturbateurs endocriniens par le CRA-W

Analyse d'échantillons d'eaux par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem quadripôles (GC-MS/MS)

Responsables du projet : ir. Gilles ROUSSEAU et Dr. ir. Olivier PIGEON

Responsables analytiques : ir. Nathalie DUCAT et Lic. Alain DELVAUX

Projets : BIODIEN / Workpackage 6 et SEMTEP

RAPPORT SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE N°6

Janvier 2018

Centre wallon de Recherches agronomiques

Département Agriculture et Milieu naturel

Unité Physico-chimie et Résidus des Produits Phytopharmaceutiques et des Biocides

Bât. Carson, Rue du Bordia, 11 – B-5030 GEMBLOUX - Tél : ++ 32 (0)81 62 52 62- Fax : ++ 32 (0)81 62 52 72

Centre wallon de Recherches agronomiques

Wallonie

Informations générales

Sponsor : **Service public de Wallonie (DGO3) via le groupement d'intérêt scientifique wallon de référence pour la qualité des eaux (GISREAUX)**

Projets : BIODIEN et SEMTEP

Objets d'essai : Echantillons d'eaux.

Substances actives validées en GC-MS/MS (LOQ ≤ 20 ng/L) :

Azoxystrobin	Cyproconazole (*)	Iprodione	Pyrimethanil
Bifenthrin	Deltamethrin	Methoxychlor (isomère I)	Resmethrin
Bioallethrin	Dichlorvos	Methoxychlor (isomère II)	Triadimenol (*)
Chlordecone	Etridiazole	Myclobutanil	Triphenyl phosphate
Chlorpyrifos (-ethyl)	Famoxadone	Oxychlordane	Vinclozolin
Chlorpyrifos-methyl	Fenarimol	Permethrin (*)	
Cyfluthrin (*)	Fenbuconazole	Phenothrin (*)	
Cyhalothrin (-lambda)	Fenvalerate (*)	Procymidone	
Cypermethrin (*)	Fluvalinate (*)	Prothioconazole-Desthio	

(*) La quantification est réalisée sur la somme des isomères de position (complètement ou partiellement séparable en GC). Les isomères chiraux (énantiomères) ne sont pas séparés; la colonne analytique étant achirale.

Les molécules dichlorvos et étridiazole, qui ont donné des résultats de validation qui sont en dehors des critères AFNOR et des normes EU SANCO ne sont repris qu'à titre indicatif.

Responsables de l'étude : ir. Gilles ROUSSEAU et Dr. ir. Olivier PIGEON
Centre Wallon de Recherches Agronomiques (CRA-W)
DÉPARTEMENT AGRICULTURE ET MILIEU NATUREL
Unité Physico-chimie et Résidus des Produits
Phytopharmaceutiques et des Biocides
Bâtiment Carson
Rue du Bordia, 11
B-5030 GEMBLOUX
BELGIQUE
Téléphone : +32 (0) 81 62 52 62
Fax : +32 (0) 81 62 52 72
E-mail : g.rousseau@cra.wallonie.be, o.pigeon@cra.wallonie.be

Responsables analytiques : ir. Nathalie DUCAT (LC-MS/MS)
Lic. Alain DELVAUX (GC-MS/MS)
Centre Wallon de Recherches Agronomiques (CRA-W)
DÉPARTEMENT AGRICULTURE ET MILIEU NATUREL
Unité Physico-chimie et Résidus des Produits
Phytopharmaceutiques et des Biocides
Bâtiment Carson
Rue du Bordia, 11
B-5030 GEMBLOUX
BELGIQUE
Téléphone : +32 (0) 81 62 52 62
Fax : +32 (0) 81 62 52 72
E-mail : n.ducat@cra.wallonie.be, a.delvaux@cra.wallonie.be

Personnel : Gilles ROUSSEAU
Alain DELVAUX
Nathalie DUCAT
Patricia DE VOS
Dimitri VILLETTE
Solange MAHIAT
Aurore BAYOT

Archives : Tous les documents relatifs à ce projet (convention, correspondance, protocoles, données brutes, rapports) sont conservés dans les archives de L'Unité Physico-chimie et Résidus des Produits Phytopharmaceutiques et des Biocides du Centre Wallon de Recherches Agronomiques (CRA-W) sous les numéros de dossier 23623 et 24221 pour une période de 5 ans à partir de la date d'achèvement des projets.

Confidentialité : Les informations contenues dans ce rapport d'étude sont confidentielles et ne peuvent être divulguées sans le consentement des différents partenaires des projets BIODIEN et SEMTEP. L'Unité Physico-chimie et Résidus des Produits Phytopharmaceutiques et des Biocides du Centre Wallon de Recherches Agronomiques (CRA-W) s'engage à ne dévoiler aucun résultat concernant les projets sans le consentement des différents partenaires des projets BIODIEN et SEMTEP. Le rapport scientifique et technique ne peut être dupliqué que dans son entièreté et avec l'approbation écrite du laboratoire.

RAPPORT SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE / Workpackage 6

Analyses chimiques de pesticides agissant comme perturbateurs endocriniens par le CRA-W

1. Objectif du Workpackage 6

Les perturbateurs endocriniens (PE), selon la définition de l'OMS, sont des substances exogènes qui altèrent les fonctions des systèmes endocriniens et par conséquent entraînent des effets néfastes sur les organismes et les populations. Plus précisément, l'USEPA se base plutôt sur les effets biologiques spécifiques pour élaborer sa définition : synthèse, sécrétion, transport, élimination des hormones naturelles responsables de la maintenance de l'homéostasie, reproduction, développement et comportement.

Ils constituent un challenge majeur, tant pour la santé humaine que pour l'environnement. Partout dans le monde, le cancer des testicules et du sein progressent et le nombre de spermatozoïdes diminue. L'âge de la puberté chez les jeunes filles a diminué et d'autres maladies, ne touchant pas nécessairement le système reproducteur, ont également progressé en lien avec les PE. Sur la faune, des effets sont avérés depuis de nombreuses années : diminution de la résistance générale, augmentation en taille de la thyroïde, du foie, anomalies testiculaires et ovariennes, perturbation des hormones thyroïdiennes, des œstrogènes et des androgènes. Par exemple, plusieurs études concernant les effets œstrogéniques chez les poissons ont révélé que les substances présentes dans l'eau (généralement des œstrogènes stéroïdes naturels et des alkylphénols) sont responsables de la féminisation des poissons mâles qui sont qualifiés « intersex ».

Les perturbateurs endocriniens sont des substances de structures très diverses. Ils comprennent une grande variété de classes chimiques qui rendent difficile une recherche et une étude systématique, d'où l'intérêt pour ces catégories de substances d'utiliser des outils basés sur l'effet dans une approche de screening pour orienter le monitoring chimique.

Bien que très diversifiés en termes de structure, tous les composés partagent, en effet, des mécanismes communs avec des effets biologiques comme :
- le mimétisme ou l'antagonisme des effets des hormones ;
- l'altération des voies de synthèse et de métabolisme des hormones ;
- la modification au niveau des récepteurs hormonaux.

Au final, ces composés ont la capacité d'exercer des effets néfastes sur les plantes, les animaux, l'homme, et éventuellement tous les écosystèmes. La plupart des composés chimiques avec une activité endocrinienne sont œstrogéniques et seule une petite partie a un potentiel androgénique ou anti-androgénique. L'union européenne a établi une liste de perturbateurs endocriniens, parmi lesquels 150 sont des composés synthétiques et 7 sont naturels. Certains sont des polluants organiques persistants (POPs), d'autres sont dégradés rapidement dans l'environnement ou métabolisés. Certains métaux lourds sont aussi connus pour affecter le système endocrinien.

Les perturbateurs endocriniens entrent dans l'environnement aquatique à partir de différentes sources :

- les effluents de stations d'épuration ;
- les eaux de ruissellement des milieux urbains, des routes, et celles issues des sols agricoles ;
- les rejets directs en eaux de surface ;
- les rejets accidentels.

Le Workpackage 6 du programme de recherche BIODIEN porte sur l'analyse d'environ 150 échantillons sur 2 ans et dont une partie concerne les échantillons analysés par le YES/YAS test (WP2). Il porte sur l'analyse des pesticides qui figurent dans la liste prioritaire du programme d'actions de la Commission Environnement de l'Union Européenne concernant les perturbateurs endocriniens de tout type (à action œstrogénique et androgénique ou non). Sur base de la catégorisation réalisée par les experts européens reprise dans la base de données EDs (voir annexe 1) et qui classifie 432 substances actives de la façon suivante : catégorie 1 (au moins un cas avéré scientifiquement in vivo), catégorie 2 (au moins un cas avéré scientifiquement in vitro) et les catégories 3a (pas de données scientifiques) et 3b (pas de données), seuls les pesticides repris dans les catégories 1 et 2 ont été sélectionnés, en prenant en compte également l'évaluation du risque en rapport avec l'exposition. Certains pesticides classés en catégorie 3 ou non classifiés ont également fait l'objet d'analyses soit comme indicateurs, ou à titre informatif en raison de leur caractère de polluant émergent dans les eaux de surface suite aux résultats du projet PESTEAUX (CRA-W, 2009-2010).

Les 150 échantillons d'eau analysés dans le cadre du projet de recherche BIODIEN ont été complétés par :

- 25 échantillons d'eau dans le cadre d'une convention entre le GISREAUX et L'Institut Bruxellois pour la Gestion de l'Environnement (IBGE).
- 60 échantillons d'eau dans le cadre du programme de recherche SEMTEP (Evaluation des risques posés pour l'eau distribuée par certaines substances émergentes).

4 échantillons d'eau de rejet de STEP dans le cadre d'un contrat avec le SPW - DGO3.

Pour les pesticides qui ne sont pas analysés en routine par les laboratoires du GISREAUX, une méthode d'analyse par LC-MS/MS a été mise au point et validée par le CRA-W avant l'analyse des échantillons sur base de la liste des substances à considérer dans le cadre du projet BIODIEN qui est reprise dans le tableau ci-dessous :

Substance active	**Catégorie de toxicité**			**Exposition EU**	**Agréation agricole**	**Agréation biocide**	**Familles**	**Classes/groupes chimiques**
	1	**2**	**3**					
bifenthrin	X			XX			I	pyréthrinoïdes
carbaryl	X			XX			I	carbamates
cyhalothrin	X			XX			I	pyréthrinoïdes
deltamethrin	X			XX	X		I	pyréthrinoïdes
fenarimol	X			XX			F	dérivés de la pyrimidine

ketokonazole	X			XX	-			imidazoles (hépatotoxique)
methoxychlor	X			XX			I	organochlorés
procymidone	X			XX	X		F	dicarboximides
resmethrin	X			XX	-		I	pyréthrinoïdes
picloram	X			X	-		H	pyridines
amitrol	X						H	triazoles
chlordane	X				-		I	organochlorés
chlordecone	X				-		I	organochlorés
mancozeb	X				X		F	dithiocarbamates
maneb	X						F	dithiocarbamates
omethoate	X						I	organophosphorés
thiram	X				X		F	carbamates
vinclozolin	X						F	dicarboximides
zineb	X						F	dithiocarbamates
bioalletrin (trans-allethrin)		X					I	pyréthrinoïdes
cypermethrin		X			X		I	pyréthrinoïdes
etridiazole		X					F	thiadiazoles
fenvalerate		X					I	pyréthrinoïdes
fenoxycarb		X					I	carbamates
fluvalinate		X			X		I	pyréthrinoïdes
iprodione		X			X		F	dicarboxidimes
permethrin		X					I	pyréthrinoïdes
phenothrin (sumithrin)		X					I	pyréthrinoïdes
pyrethrins		X			X	X	I	pyréthrines naturelles
triadimenol		X			X		F	triazoles
ziram		X					F	carbamates
chlorothalonil					X		F	organochlorés
chlorpyrifos			X		X		I	organophosphorés
cloquintocet-mexyl					X			phytoprotectant
cyproconazole			X		X		F	triazoles
difenoconazole			X		X		F	triazoles
epoxiconazole			X		X		F	triazoles
fluoxastrobine					X		F	strobilurines

Familles : I = insecticide, F = fongicide, H = herbicide.

La quasi-totalité des pesticides de catégorie 1 ont vu leur agréation pour usage agricole retirée dans le courant des années 2000 en raison de leur toxicité (sauf le thiram et la deltamethrin qui sont encore agréés), à l'exception du chlordane et du chlordecone dont le retrait est plus ancien mais qui sont toutefois maintenus dans la liste en raison de leur très grande persistance et de leur bioaccumulabilité. Le ketoconazole n'est pas agréé pour des usages agricoles mais est abondamment utilisé dans les préparations fongicides à usage médical (nizoral). Certains pesticides repris en catégorie 2 sont encore agréés.

Certaines substances actives ne sont pas reprises dans cette liste mais sont toutefois utilisées comme biocides. Ces substances ont aussi été ajoutées à la liste des composés à suivre : bendiocarbe, cyfluthrine, spinosad et fipronil.

D'autres classes de pesticides sont intéressantes à suivre pour d'autres raisons tels que les insecticides néonicotinoïdes (imidaclopride (analysé dans le cadre du WP7), clothianidine, thiaclopride et thiamethoxam), les fongicides strobilurines (azoxystrobin, picoxystrobin, fenamidone, famoxadone, kresoxim-methyl et trifloxystrobin), certains fongicides triazoles à usages médicaux (itraconazole, voriconazole et posaconazole), les produits anti-parisitaires de type avermectines et aussi d'autres fongicides triazoles à usage agricole (metconazole, tebuconazole, propiconazole et prothioconazole).

Certaines substances ont été retirées et d'autres ont été ajoutées au fil des différentes réunions du groupe de travail « molécules » commun aux projets IMHOTEP et BIODIEN et des échanges de mails avec la DGO3 (Francis Delloye). La liste ainsi définie a servi de base de travail pour la mise au point de méthodes multi-résidus par LC-MS/MS et GC-MS/MS.

Au final, la méthode d'analyse multi-résidus par LC-MS/MS qui a été développée par le CRA-W pour les pesticides non encore analysés par les laboratoires du GISREAUX reprend 61 substances actives dont 12 en catégories 1 et 2. Auxquelles s'ajoute l'éthylène thiourée (ETU) qui se substitue aux mancozeb, maneb et zineb dont il est le principal métabolite ayant encore une activité biologique. Ces dithiocarbamates nécessiteraient une méthode d'analyse spécifique s'ils étaient directement ciblés. Dans la même famille s'ajoute aussi le PTU qui est le métabolite d'autres dithiocarbamates (propineb). La méthode couvre aussi 6 autres substances actives en catégorie 3 ou non classées du tableau ci-dessus.

La méthode d'analyse multi-résidus par GC-MS/MS a été développée pour pouvoir déterminer les molécules dont les caractéristiques physico-chimiques sont propices à leur analyse par cette méthode et/ou dont la détermination en LC-MS/MS n'est pas possible dans les conditions de préparation par injection directe pour atteindre la limite de quantification requise (20 ng/litre). Elle a permis de valider 31 molécules, dont 17 ont aussi été validées en LC-MS/MS (12 validées à 20 ng/L et 5 à 100 ng/L). Les 14 autres molécules sont réparties comme suit ; 5 en catégorie 1, 5 catégories 2 et 1 en catégories 3.

2. Standards analytiques

N°	Substance active	N° CAS	Application	Formule brute	Poids moléculaire	Pureté (%)	Pesée (mg)	N° Référence
4	azoxystrobin	131860-33-8	Fongicide	$C_{22}H_{17}N_3O_5$	403.39	99.4	26.3	SR/4879
6	bifenthrin	82657-04-3	Insecticide	$C_{23}H_{22}ClF_3O_2$	422.88	98.7	24.7	SR/5177
7	bioallethrin (trans-allethrin)	584-79-2	Insecticide	$C_{19}H_{26}O_3$	302.4	98.6	25.4	SR/5521
10	chlordane	57-74-9	Insecticide	$C_{10}H_6Cl_8$	409.78	99.5	28.1	SR/5448
11	chlordecone	143-50-0	Insecticide	$C_{10}Cl_{10}O$	490.64	93.4	24.9	SR/5442
12	chlorothalonil	1897-45-6	Fongicide	$C_8Cl_4N_2$	265.91	98.5	24.8	SR/5441
13	chlorpyrifos	2921-88-2	Insecticide	$C_9H_{11}ClNO_3PS$	350.59	99.8	24.4	SR/5206
14	chlorpyrifos-methyl	5598-13-0	Insecticide	$C_7H_7Cl_3NO_3PS$	322.53	99.9	26.2	SR/5495
18	cyfluthrine	68359-37-5	Insecticide	$C_{22}H_{18}Cl_2FNO_3$	434.29	96.3	28.6	SR/5195
19	cyhalothrin (lamda)	91465-08-6	Insecticide	$C_{23}H_{19}ClF_3NO_3$	449.85	97.8	25.5	SR/5249
20	cypermethrin	52315-07-8	Insecticide	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$	416.3	94.0	26.9	SR/5022
21	cyproconazole	94361-06-5	Fongicide	$C_{15}H_{18}ClN_3O$	291.8	97.9	25.5	SR/4748
23	deltamethrin	52918-63-5	Insecticide	$C_{22}H_{19}Br_2NO_3$	505.2	99.6	27.9	SR/5332
25	dichlorvos	62-73-7	Herbicide	$C_4H_7Cl_2O_4P$	220.98	98.0	26.3	SR/5482
31	etridiazole	2593-15-9	Fongicide	$C_5H_5Cl_3N_2OS$	247.53	98.9	24.9	SR/5458
33	famoxadone	131807-57-3	Fongicide	$C_{22}H_{18}N_2O_4$	374.4	98.9	24.8	SR/5475
35	fenarimol	60168-88-9	Fongicide	$C_{17}H_{12}Cl_2N_2O$	331.2	99. 0	25.6	SR/5456
36	fenbuconazole	114369-43-6	Fongicide	$C_{19}H_{17}ClN_4$	336.82	99.6	24.2	SR/5528
38	fenvalerate	51630-58-1	Insecticide	$C_{25}H_{22}ClNO_3$	419.91	98.0	25.9	SR/5457
42	fluvalinate (tau-)	102851-06-9	Insecticide	$C_{26}H_{22}ClF_3N_2O_3$	502.91	91.6	26.1	SR/5063
47	iprodione	36734-19-7	Fongicide	$C_{13}H_{13}Cl_2N_3O_3$	330.17	99.5	25.2	SR/5455
53	methoxychlor	72-43-5	Insecticide	$C_{16}H_{15}Cl_3O_2$	345.65	98.9	24.9	SR/5446
55	myclobutanil	88671-89-0	Fongicide	$C_{15}H_{17}ClN_4$	288.8	99.3	25.7	SR/4467 SR/4468
57	oxychlordane	27304-13-8	Métabolite	$C_{10}H_4Cl_8O$	423.76	99.6	25.1	SR/5466
60	Permethrin (40/60)	76578-14-8	Insecticide	$C_{21}H_{20}Cl_2O_3$	391.29	99.0	25.7	SR/5444
61	phenothrin (sumithrin)	26002-80-2	Insecticide	$C_{23}H_{26}O_3$	350.45	97.5	20.2	SR/5454
65	procymidone	32809-16-8	Fongicide	$C_{13}H_{11}Cl_2NO_2$	284.1	98.0	24.8	SR/5460
67	prothioconazole	178928-70-6	Fongicide	$C_{14}H_{15}Cl_3N_3OS$	344.26	95.7	25.1	SR/5478
68	prothioconazole-desthio	120983-64-4	Fongicide	$C_{14}H_{15}Cl_2N_3O$	312.19	98.6	19.9	SR/5352
71	pyrimethanil	53112-28-0	Fongicide	$C_{12}H_{13}N_3$	199.25	99.9	25.1	SR/4411
72	resmethrin	10453-86-8	Insecticide	$C_{22}H_{26}O_3$	338.45	99.0	25.1	SR/5450
79	triadimenol	55219-65-3	Fongicide	$C_{14}H_{18}ClN_3O_2$	295.76	97.6	24.8	SR/5452
81	triphényl phosphate	115-86-6	Plastifiant	$C_{18}H_{15}O_4P$	326.28	> 99.0	29.5	-
82	vinclozolin	50471-44-8	Fongicide	$C_{12}H_9Cl_2NO_3$	286.11	98.7	25.9	SR/5449

Tous les standards analytiques ont été mis en solution dans de l'acétone dans des ballons jaugés ambrés de 50 ml et constituent les solutions stock individuelles (concentration à ± 500 µg/ml).

La solution mixte (concentration à ± 5 µg/ml par molécule) est réalisée dans un ballon jaugé de 100 ml à partir de 1 ml de chacune de ces solutions stock (solution STOCK du mixte) mise au trait avec un mélange d'isooctane / toluène (90/10, v/v).

A partir de la solution STOCK, les dilutions suivantes sont réalisées dans un mélange d'isooctane / toluène (90/10, v/v) ;

Code solution	Volume de prélèvement	Solution prélevée	Volume final	Concentration finale
STOCK	-	-	100	**5000** µg/L
A	2	STOCK	100	**100** µg/L
B	1,5	STOCK	100	**75** µg/L
C	1	STOCK	100	**50** µg/L
D	50	B	100	**37,5** µg/L
E	25	A	100	**25** µg/L
F	20	A	100	**20** µg/L
G	10	A	100	**10** µg/L
H	5	A	100	**5** µg/L
I	2	A	100	**2** µg/L
J	1	A	100	**1** µg/L

Ces solutions servent à réaliser les références en matrice.

A partir de la solution STOCK en isooctane / toluène (90/10, v/v), les dilutions suivantes sont réalisées avec de l'acétone ;

Code solution	Volume de prélèvement	Solution prélevée	Volume final	Concentration finale
A'	5	STOCK	100	**250** µg/L
B'	3	STOCK	100	**150** µg/L
C'	1	STOCK	100	**50** µg/L

Les solutions A' et C' sont utilisées pour les essais de fortification.

Toutes les solutions sont conservées à une température ≤ -18°C.

3. Dispositif expérimental

La validation de la méthode d'analyse par GC-MS/MS a été réalisée à partir d'eau ULC-MS, qui est une eau désionisée et exempte de contaminants. Les résidus de pesticides sont extraits de l'eau ULC-MS par la technique d'extraction liquide-liquide avec du dichlorométhane (méthode générique d'analyse des pesticides recommandée par la METHOD 8081B EPA). Après reconcentration par évaporation et reprise par un mélange isooctane/toluène, ils sont déterminés par chromatographie en phase gazeuse capillaire avec détection par spectrométrie de masse (GC-MS/MS).

Un échantillon d'eaux de station d'épuration (STEP) de Marche-en-Famenne, a servi à évaluer la méthode dans une eau réelle.

Le plan d'échantillonnage est consultable dans le rapport reprenant les informations relatives aux prélèvements.

La méthode d'analyse par GC-MS/MS a été validée sur base des normes AFNOR (NF T90-210 - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire et NF XP T90-223 - Qualité de l'eau - Dosage de certains résidus médicamenteux dans la fraction dissoute des eaux - Méthode par extraction en phase solide et analyse par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS) ainsi que selon les normes Européennes et Internationales en matière de validation de méthodes d'analyse des résidus de pesticides (SANCO 3029/99, 2000, SANCO 825/00, 2010 et SANCO/12571/2013, 2014). Pour chaque substance active, les paramètres suivants ont été mesurés et évalués : la spécificité, la linéarité de la réponse, la précision, la justesse, les limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ) et la stabilité des pesticides dans l'échantillon.

Préalablement à la validation des méthodes, de nombreux essais ont été réalisés afin d'optimiser tous les paramètres analytiques que ce soit en LC-MS/MS ou en GC-MS/MS, en fonction des données de la littérature scientifique et de l'expérience du laboratoire. Entre autres, les paramètres étudiés ont porté sur la préparation des échantillons au laboratoire, de séparation chromatographique et de détection/quantification par spectrométrie de masse.

4. Méthode d'analyse par GC-MS/MS

4.0 PREVENTION DES RISQUES DE BIAIS

Des précautions particulières ont été prises d'emblée étant donné la très faible limite de quantification devant être atteinte, la nature de la matrice et la variabilité des propriétés physico-chimiques des pesticides étudiés. Ces précautions visent à éviter autant que possible des biais de sous-estimation ou de sur-estimation de la teneur réelle en pesticides dans l'échantillon. La gestion des risques consiste principalement à veiller à :

Minimiser les risques de dégradation :

- Une quantité de thiosulfate de sodium est ajoutée dès le prélèvement sur site et est ajoutée également lors de leur réception au laboratoire pour minimiser les risques d'oxydation, particulièrement ceux dus à la présence de chlore (chloration).
- Les échantillons sont conservés à une température d'environ 4°C.
- La préparation des échantillons est réalisée le plus rapidement possible après leur réception et endéans maximum 8 jours après prélèvement.

- La reprise finale est réalisée à l'aide d'un mélange de solvant (isooctane/toluène, 90/10 (v/v)) choisi entre autres pour leur absence de réactivité intrinsèque, leur absence de sous-produits réactifs et leur non-hygroscopicité.
- Toutes les solutions de référence de pesticides en solvant pour la calibration ainsi que les solutions de pesticides pour la fortification sont conservées à une température $\leq$ -18°C. Les solutions de référence de pesticides en matrice pour la calibration ainsi que les échantillons extraits sont conservés à une température $\leq$ -18°C avant et après leur injection en GC-MS/MS. Pendant leur injection, les fioles sont maintenues à une température de 5°C dans l'auto-échantillonneur.
- Toutes les manipulations d'échantillon se font à l'abri de la lumière directe et si possible en verrerie ambrée. Le stockage des solutions de référence en solvant pour la calibration et des solutions de pesticides pour la fortification est également réalisé dans de la verrerie ambrée.
- Les fioles d'injection sont en verre ambré désactivé pour minimiser la dégradabilité de certains pesticides (organophosphorés par exemple).

Minimiser les pertes par évaporation :

Afin de minimiser autant que possible les pertes lors des étapes d'évaporation, notamment lors de l'évaporation du dichlorométhane par l'évaporateur de type Multivapor (Büchi), 5 ml d'isooctane est ajouté aux ~150 ml de dichlorométhane résultant de l'extraction liquide/liquide comme solvant de garde et une pression limite au-delà de laquelle le vide est coupé est intégrée au programme d'évaporation. Pour la même raison, l'évaporation de l'isooctane résiduel (0.5 à 1 ml) est réalisée à pression atmosphérique et température ambiante par évaporation "naturelle" et l'opération de reprise par le mélange isooctane / toluène (90/10, v/v) est réalisée immédiatement après.

Minimiser et/ou maîtriser les risques de contamination :

- Le personnel technique a été spécialement sensibilisé et formé aux contraintes liées à l'analyse en ultra-traces.
- Les réactifs et solvants utilisés sont de qualité analytique au minimum ou spécifiquement dédicacés à l'analyse des pesticides (qualité Pesti-S).
- Les emplacements de stockage des réactifs, références, solutions de dopage, échantillons, consommables, verrerie,… ont été spécifiquement définis pour éviter les cross-contaminations.
- Les opérations de laboratoire sont réalisées dans une zone séparée des autres activités d'analyse (analyses de résidus dans les matrices végétales).
- Toute la verrerie utilisée dans le cadre du projet BIODIEN est nettoyée à part et suit une procédure spéciale.
- Un blanc de procédure est intégré à chaque série d'échantillon.

Minimiser les biais liés aux opérations quantitatives :

- Les instruments de prélèvement (pipette automatique) sont régulièrement contrôlés et calibrés.
- Etant donné les coefficients relativement élevés d'expansion thermique des solvants organiques, les solutions et solvants sont thermostatisés à 20°C en vue des prélèvements et de la mise au volume.

4.1 PREPARATION DES ECHANTILLONS

Pour éviter les pertes de molécules que pourrait entrainer la filtration et avoir une méthodologie commune entre les partenaires du projet, les eaux analysées ne sont pas filtrées.
Lors du prélèvement des échantillons sur site, 5 ml de thiosulfate de sodium pentahydraté ($Na_2S_2O_3.5H_2O$) à 1.9 g/l est ajouté par litre d'échantillon. Les bouteilles utilisées sont d'une contenance approximative de 1,1 litre en verre brun. Dès réception au laboratoire, les bouteilles d'échantillon sont placées dans une enceinte frigorifique à 4°C ± 3°C et le volume d'échantillon excédant le trait au niveau de l'inflexion supérieure de la bouteille d'échantillonnage (contenance d'environ 1 litre) est éliminé. Concomitamment, si possible, ou au maximum, endéans les 24 heures, 1 ml de thiosulfate de sodium pentahydraté à une concentration de 80 g/l par litre est ajouté à l'échantillon et ce dernier est homogénéisé manuellement.

4.1.1 Fortification des échantillons

Les fortifications d'échantillons sont réalisées pour évaluer les rendements d'extraction à deux niveaux de concentration (20 ng/L et 100 ng/L) à partir d'échantillons de 500 ml (eau ULC-MS, eau de STEP) auxquels on ajoute 200 µL de solution de fortification à 50 µg/L et à 250 µg/L dans l'acétone (voir point 2). L'homogénéisation est réalisée par agitation manuelle. Le temps entre la fortification et l'analyse est défini comme le temps de résidence avant analyse et est fixé à minimum 15 heures et maximum 8 jours. Les essais de rendement d'extraction ont été réalisés sur ces deux temps. Durant ces laps de temps, les bouteilles ont été replacées en chambre froide (4°C ± 3°C) jusqu'au moment de leur analyse. Après 8 jours, l'ensemble des molécules, à l'exception du dichlorvos et du chlorothalonil, donnent des rendements en eau ULC-MS équivalents à ceux obtenu à 15 heures après fortification.

4.1.2 Extraction liquide-liquide

- 500 ml d'échantillon (prise d'essai) sont transférés quantitativement de la bouteille ambrée dans une ampoule à décanter de 1 litre.
- 65 ml de dichlorométhane Pesti-S sont versés dans la bouteille d'échantillon préalablement vidée. La bouteille est rincée durant environ 1 minute avec la fraction de dichlorométhane par agitation douce en veillant à imprégner l'ensemble des parois. La même opération est réalisée avec les 2 fractions suivantes (60 et 30 ml).
- La première fraction de dichlorométhane (65 ml) est quantitativement versée de la bouteille d'échantillonnage dans l'ampoule à décanter. L'extraction liquide-liquide est réalisée par agitation vive et continue durant 1 minute (en cas d'émulsion, l'agitation est plus modérée et de plus longue durée). On laisse décanter les 2 phases complètement et au minimum durant 10 minutes. La récolte de la fraction dichlorométhane (fraction inférieure) est réalisée à travers un papier filtre dans un flacon d'évaporation de 220 ml dans lequel 5 ml d'isooctane (solvant de garde) ont été préalablement ajouté. Cet ajout n'est réalisé qu'à la première extraction.
- L'opération d'extraction est renouvelée successivement avec une deuxième fraction de 60 ml et une troisième fraction de 30 ml de dichlorométhane.
- Le filtre et l'entonnoir sont rincés avec 2 x environ 5 ml de dichlorométhane. Ce volume est récolté avec les 3 fractions d'extraction. Le flacon d'évaporation est doucement agité pour homogénéiser les différentes fractions avec le solvant de garde.

4.1.3 Reconcentration par évaporation

L'évaporation de la phase organique est réalisée presque à sec à l'aide d'un évaporateur Multivapor (Büchi) et d'une pompe à vide programmable. Le solvant de garde résiduel (isooctane) est évaporé à pression atmosphérique et température ambiante éventuellement, en roulant délicatement le flacon pour diminuer le temps d'évaporation. Les essais préliminaires ont montré que l'évaporation sous courant d'azote des dernières traces de solvant pouvait engendrer la perte conséquente de certains pesticides et une variabilité plus importante dans les rendements d'extraction. En conséquence, cette technique ne sera plus utilisée. Dès l'évaporation terminée, le flacon est fermé avec un bouchon équipé d'un joint en caoutchouc siliconé protégé par du PTFE.

4.1.4 Préparation de la solution en vue de la détermination par GC-MS/MS

Les résidus secs des échantillons témoins et des échantillons fortifiés sont repris par 2 ml du mélange isooctane / toluène (90/10, v/v), sont passés aux ultra-sons, homogénéisés et ensuite mis en fiole.

4.2 PREPARATION DES REFERENCES EN MATRICE POUR LA VALIDATION

Pour compenser un éventuel effet lié à la matrice de l'échantillon sur le signal lors de la détermination en GC-MS/MS, les solutions de référence de pesticides pour la calibration doivent être préparées en matrice.

Le mode de préparation consiste à faire subir à une eau témoin (dans le cas de la validation, de l'eau ULC/MS) la procédure de préparation des échantillons décrite au point 4.1) jusqu'à l'évaporation de l'isooctane résiduel (fin du point 4.1.3). Le résidu sec de l'échantillon témoin est repris par 2 ml de dichlorométhane, passé aux ultra-sons et homogénéisé par agitation manuelle. Plusieurs échantillons matrice témoins peuvent être ainsi rassemblés de manière à pouvoir reconstituer un extrait unique qui servira de base à la préparation des références. Ce volume total est fractionné en plusieurs volumes identiques qui seront évaporés à sec (pression atmosphérique et à température ambiante) et ensuite repris par un volume identique de solution de référence.

Les fractions d'échantillons ainsi obtenus sont reconstituées et dopées de manière à obtenir une échelle de concentrations allant de 5 ng/ml à 25 ng/ml de substance active en fiole d'injection (correspondant à une échelle allant de 20 ng/L à 100 ng/L de substance active dans l'échantillon analysé). La mesure de la réponse du détecteur (aire du pic) en fonction de la concentration en substance active pour une série de références de concentrations connues (5, 10 et 25 ng/mL de substance active (moyenne de 2 injections)), nous a permis par régression linéaire (méthode des moindres carrés) de doser les échantillons en tenant compte de l'effet matrice.

Toutes les solutions sont conservées à une température ≤ -18°C en cas de stockage avant injection.

4.3 CALIBRATION PAR ADDITION STANDARD POUR L'ANALYSE DES ECHANTILLONS

La calibration par références en matrice (matrix-matched calibration) n'est pas indiquée dans le cas d'échantillons dont la matrice est inconnue et variable et pour lequel un échantillon « témoin » n'est pas disponible. Le cas des échantillons d'eaux de nature très diverse (eau du robinet, eau de surface, eau souterraine, eau de rejet de station d'épuration, eau de ruissellement de champs,… qui diffèrent dans le temps et dans l'espace) qui font l'objet de ce projet nécessite l'utilisation de la technique de calibration par addition standard car elle permet de prendre en compte l'effet matrice de l'échantillon. Cet effet matrice peut, selon la nature et l'importance de la matrice et les caractéristiques de l'analyte à quantifier, avoir un effet suppresseur ou au contraire potentiateur sur la quantification.

Le principe de la calibration par addition standard consiste à ajouter un volume précis de référence en solvant à un aliquote de volume déterminé d'échantillon en fin d'étape de préparation (avant injection en GC-MS/MS). L'opération est répétée pour réaliser plusieurs points de droite en matrice, en générale 3 (hors échantillon seul).

Dans notre cas, 4 aliquotes de 180 µl sont prélevés à partir des 2 ml d'isooctane/toluène 9/10 (v/v) résultant de la préparation des échantillons et placés dans 4 flacons d'injection. Au premier flacon est ajouté 20 µl de solvant utilisé pour réaliser les références en solvant, au deuxième flacon est ajouté 20 µl de référence en solvant à 50 ng/ml (ppb), au troisième flacon est ajouté 20 µl de référence en solvant à 150 ng/ml et au quatrième flacon est ajouté 20 µl de référence en solvant à 200 ng/ml. Ces concentrations correspondent respectivement à 0, 20, 60 et 100 ng de pesticides /litre dans l'échantillon de départ (volume de 500 ml).

La linéarité est vérifiée sur cette gamme de concentration et la droite de régression obtenue par la méthode des moindres carrés permet de quantifier la teneur en pesticides dans l'échantillon inconnu par l'équation suivante : concentration inconnue = |-b/a|, b étant l'ordonnée à l'origine et a la pente de la droite de régression. La concentration obtenue est corrigée en tenant compte du facteur de dilution consécutif à l'ajout du solvant ou des solutions de référence (180 µl d'échantillon + 20 µl de solvant ou solution de référence) : on multiplie la valeur (concentration) obtenue plus haut (|-b/a|) par (10/9).

Pour les concentrations qui sortent légèrement de la zone de la droite (20-100 ng/litre), une extrapolation est réalisée. Si les concentrations sont fortement différentes, une dilution de l'échantillon est préalablement réalisée.

4.4 PARAMETRES CHROMATOGRAPHIQUES POUR L'ANALYSE PAR GC-MS/MS

- Chromatographe en phase gazeuse : Thermo Scientific Trace GC Ultra.
- Autosampler : CombiPal XLS-LHX-xt.
- Mode d'injection : Surge splitless
- Liner : Double Gooseneck Liner, 4 mm x 8.0 x 105 Siltek deactiv. for Thermo GCs
- Détecteur : Thermo Scientific TSQ Quantum XLS Triple Quadrupole.
- Analytical Software : Thermo Scientific TSQ 2.1.0.
- Colonne capillaire : DB-35MS Ultra Inert, 20 m x 0.18 mm x 0.18 µm.
- Pré-colonne : Fused Silica Deactivated Hi-Temp, 0.320 mm x 2-5 m.
- Gaz porteur : Helium - 1 mL / minute (constant flow).
- Température du four : 80°C, maintient 1.5 minutes
  20°C / minute jusqu'à 220°C, maintient 0 minutes
  5°C / minute jusqu'à 300°C, maintient 2.30 minutes
  25°C / minute jusqu'à 320°C, maintient 2.40 minutes
- Volume d'injection : 4 µL.

N°	Acquisition Name SRM	Ion Parent (uma)	Ion Product (uma)	SRM Collision Energy	SRM Start Time	SRM End Time
1	Azoxystrobin	344.102	329.1	20	25.75	30
		388.11	345.1	15	25.75	30
2	Bifenthrin	181.05	141.04	22	14.25	15.6
		181.052	166.05	15	14.25	15.6
3	Bioallethrin	123.08	81.05	15	10.1	10.9
		168.1	123.08	15	10.1	10.9
4	Chlordane	372.81	265.87	18	11	12
	(somme des isomères)	374.81	267.87	15	11	12
5	Chlordecone	271.82	236.85	20	12.9	14.8
		273.82	238.84	20	12.9	14.8
6	Chlorothalonil	265.88	132.94	20	9.55	10.5
		265.881	169.92	20	9.55	10.5
7	Chlorpyrifos (-ethyl)	313.93	257.95	15	9.95	11
		315.93	259.95	12	9.95	11
8	Chlorpyrifos-methyl	124.96	78.97	10	9.4	10.15
		285.91	92.97	20	9.4	10.15
9	Cyfluthrin	163.021	127.02	10	19.15	20.4
	(somme des isomères)	226.03	206.03	5	19.15	20.4
10	Cyhalothrin (-lambda)	181.04	152.03	23	16.15	17.1
		197.04	141.03	15	16.15	17.1

11	Cypermethrin	163.03	127.02	10	19.9	21.5
	(somme des isomères)	181.03	152.03	25	19.9	21.5
12	Cyproconazole	222.09	125.05	20	12.8	14.5
	(somme des isomères)	224.09	127.05	20	12.8	14.5
13	Deltamethrin	180.99	151.99	20	23.35	24.4
		252.99	93	18	23.35	24.4
14	Dichlorvos	184.95	92.98	17	4.8	5.65
		184.951	108.97	15	4.8	5.65
15		219.95	184.95	10	4.8	5.65
	Etridiazole	210.93	139.95	15	6.25	7
		210.931	182.94	15	6.25	7
16		212.93	184.94	10	6.25	7
	Famoxadone	224.08	196.07	10	25.25	26.7
		330.111	237.08	15	25.25	26.7
17	Fenarimol	251.02	139.01	15	18	19.4
		330.03	139.01	10	18	19.4
18	Fenbuconazole	129.04	102.03	15	20.6	24.2
		198.07	129.04	10	20.6	24.2
19	Fenvalerate	167.05	125.04	10	21.75	23.1
	(somme des isomères)	419.131	225.07	10	21.75	23.1
20	Fluvalinate	250.06	200.05	20	21.15	22.3
	(somme des isomères)	252.06	200.05	20	21.15	22.3
21	Iprodione	314.03	245.03	15	15.4	16.3
		314.031	271.03	10	15.4	16.3
22	Methoxychlor	227.01	169.01	20	14.85	16
	(isomère I)	227.011	212.01	15	14.85	16
23	Methoxychlor	227.01	169.01	20	15.85	17
	(isomère II)	227.011	212.01	15	15.85	17
24	Myclobutanil	179.07	125.05	15	12.65	14.2
		288.11	179.07	10	12.65	14.2
25	Oxychlordane	386.79	262.86	15	10.3	11.2
		386.791	322.83	15	10.3	11.2
26	Permethrin	183.041	165.03	15	18.1	19.5
	(somme des isomères)	183.042	168.03	15	18.1	19.5
27	Phenothrin	183.1	153.08	18	15.6	16.6
	(somme des isomères)	183.101	165.09	10	15.6	16.6
28	Procymidone	283.02	96.01	15	11.05	12
		283.021	255.02	10	11.05	12

29	Prothioconazole-Desthio	185.852	82.27	10	12.55	13.6
		185.853	77.21	15	12.55	13.6
30	Pyrimethanil	198.113	183.1	15	8.5	10.5
		199.11	198.11	10	8.5	10.5
31	Resmethrin	171.11	128.08	9	14.05	14.9
		171.111	143.09	9	14.05	14.9
32	Triadimenol	128.051	100.04	10	10.9	12.5
	(somme des isomères)	168.06	70.03	10	10.9	12.5
33	Triphenylphosphate	326.071	233.05	10	15.05	16.1
		326.072	325.07	10	15.05	16.1
34	Vinclozolin	285.001	212	15	9.2	10.3
		287	214	15	9.2	10.3

5. Validation de la méthode d'analyse

5.1 SPECIFICITE

L'analyse de témoins (eau ULC-MS) et de blancos méthode en comparaison avec des solutions de référence a montré l'absence de composé pouvant interférer avec l'identification des substances actives analysées (< 30 % LOQ). De plus, l'analyse par GC-MS/MS utilisant la quantification / confirmation des molécules sur base de 2 transitions MS/MS assure une spécificité importante.

5.2 LINEARITE DE LA REPONSE DU DETECTEUR, JUSTESSE, PRECISION, LOD ET LOQ

La linéarité a été évaluée sur une échelle de concentrations allant de 2 ng/ml à 50 ng/ml de substance active en fiole d'injection (correspondant à une échelle allant de 8 ng/L à 200 ng/L de substance active dans l'échantillon analysé) en mesurant la réponse du détecteur (aire du pic) en fonction de la concentration en substance active pour une série de références de concentrations connues (2 5, 10, 25, 37.5 et 50 ng/mL de substance active). La régression linéaire (méthode des moindres carrés) a été calculée sur la moyenne de 2 injections.

Pour la totalité des substances actives, les régressions linéaires ont un coefficient de détermination (R^2) supérieur ou égal à 0.99. Le choix de la gamme de concentration utilisée pour réaliser les droites d'étalonnage est fait de manière à ce que chaque droite soit constituée au minimum de 3 points de référence de concentrations différentes et que ces points encadrent les concentrations des échantillons fortifiés.

La justesse et la précision de la méthode ont été évaluées à partir du calcul des taux de récupération obtenus par ajouts dosés réalisés sur de l'eau ULC-MS (eau désionisée et exempte de toute contamination) dopée avec des quantités connues de substances actives.

Les tableaux ci-après résument les résultats de la validation, à savoir le nom de la substance active, le rendement de récupération obtenu pour les 5 ajouts dosés par niveau (100 et 20 ng/L), la moyenne de ces 5 ajouts dosés, leur écart-type relatif, le coefficient de détermination R^2 de la régression qui a servi au dosage des échantillons enrichis ainsi que la gamme de cette droite.

Résultats de validation

n°	Substance active	MRM			Niveau de fortification	Taux de récupération (%) 1	2	3	4	5	Statistiques Mean	RSD	Droite de calibration R^2	ref. bas	ref. haut	LOQ (ng/L)	LOD (ng/L)
1	Azoxystrobin	344.1	>	329.1	100	78	80	93	94	88	87	8.3	0.9969	40	200	14	9
					20	127	138	140	132	135	134	3.8	0.9950	8	40		
		388.1	>	345.1	100	80	82	94	94	91	88	7.5	0.9959	40	200	18	11
					20	128	138	143	120	128	131	7.2	0.9939	8	40		
2	Bifenthrin	181.1	>	141.0	100	71	68	93	91	83	81	14.2	0.9981	40	200	13	8
					20	62	111	106	91	95	93	20.6	1.0000	8	40		
		181.1	>	166.1	100	73	70	94	91	82	82	12.9	0.9977	40	200	13	8
					20	63	105	103	91	97	92	18.5	0.9999	8	40		
3	Bioallethrin	123.1	>	81.1	100												
					20												
		168.1	>	123.1	100	86	97	99	96	89	93	6.1	0.9854	40	200	20	12
					20	106	99	96	66	98	93	16.7	0.9928	8	40		
4	Chlordane (somme des isomères)	372.8	>	265.9	100	104	93	108	98	89	99	8.0	0.9994	40	200	8	5
					20	152	149	155	140	168	153	6.6	0.9989	8	40		
		374.8	>	267.9	100	102	96	105	94	91	98	5.5	0.9993	40	200	26	16
					20	139	135	154	130	167	145	10.6	0.9990	8	40		
5	Chlordecone	271.8	>	236.9	100	92	88	90	108	109	97	10.4	0.9974	40	200	13	8
					20	92	99	118	101	131	108	14.8	1.0000	8	40		
		273.8	>	238.8	100	92	94	89	113	109	99	10.9	0.9954	40	200	11	6
					20	98	102	120	100	127	109	12.1	0.9981	8	40		
6	Chlorothalonil	265.9	>	132.9	100	70	65	70	62	58	65	8.1	0.9985	40	200	3	2
					20	30	31	33	31	33	32	4.6	0.9995	8	40		
		265.9	>	169.9	100	68	66	67	63	60	65	5.2	0.9990	40	200	3	2
					20	32	31	35	34	36	34	5.9	1.0000	8	40		
7	Chlorpyrifos (-ethyl)	313.9	>	258.0	100	94	88	93	95	104	95	6.4	0.9990	40	200	6	4
					20	123	140	98	79	93	107	23.1	0.9984	8	40		
		315.9	>	260.0	100	91	87	93	93	101	93	5.7	0.9993	40	200	6	3
					20	123	153	108	78	99	112	25.0	0.9999	8	40		
8	Chlorpyrifos-methyl	125.0	>	79.0	100	100	94	101	96	93	97	3.7	0.9994	40	200	8	5
					20	121	129	128	101	126	121	9.5	1.0000	8	40		
		285.9	>	93.0	100	100	93	100	93	88	95	5.3	0.9993	40	200	6	3
					20	105	109	107	99	106	105	3.6	1.0000	8	40		
9	Cyfluthrin (somme des isomères)	163.0	>	127.0	100	82	81	91	90	84	86	5.5	0.9939	40	200	14	8
					20	84	104	111	93	91	97	11.1	1.0000	8	40		
		226.0	>	206.0	100	82	81	91	88	82	85	5.5	0.9955	40	200	14	8
					20	82	105	110	83	87	93	13.8	0.9999	8	40		
10	Cyhalothrin	181.0	>	152.0	100	83	81	93	91	83	86	6.3	0.9964	40	200	13	8
					20	86	114	120	99	109	106	12.5	0.9999	8	40		
		197.0	>	141.0	100	82	78	91	95	82	86	8.1	0.9955	40	200	10	6
					20	124	145	198	131	142	148	19.6	0.9999	8	40		
11	Cypermethrin (somme des isomères)	163.0	>	127.0	100	81	77	89	88	83	84	5.7	0.9945	40	200	14	8
					20	82	105	113	91	89	96	13.3	0.9998	8	40		
		181.0	>	152.0	100	81	76	86	91	80	83	7.0	0.9967	40	200	15	9
					20	86	114	121	106	105	106	12.5	0.9995	8	40		
12	Cyproconazole	222.1	>	125.1	100	85	87	96	96	94	92	5.7	0.9984	40	200	10	6
					20	104	113	116	104	117	111	5.8	0.9992	8	40		
		224.1	>	127.1	100	83	86	95	98	92	91	6.7	0.9969	40	200	8	5
					20	105	109	112	104	119	110	5.3	0.9971	8	40		
13	Deltamethrin	181.0	>	152.0	100	97	96	115	107	102	103	7.5	0.9927	40	200	12	7
					20	124	159	142	128	138	138	10.0	0.9990	8	40		
		253.0	>	93.0	100	96	95	114	109	102	103	7.8	0.9925	40	200	12	7
					20	121	154	143	128	132	136	9.6	0.9944	8	40		
14	Dichlorvos	185.0	>	93.0	100	76	80	66	27	22	54	51.0	0.9968	40	200	29	18
					20	127	98	102	119	100	109	11.9	0.9939	8	40		
		185.0	>	109.0	100	78	82	68	33	23	57	47.5	0.9992	40	200	29	18
					20	135	98	104	106	102	109	13.6	0.9951	8	40		
		220.0	>	185.0	100	77	81	68	26	23	55	51.2	0.9947	40	200	32	19
					20	113	94	90	102	86	97	11.2	0.9956	8	40		
15	Etridiazole	210.9	>	140.0	100	62	80	63	32	26	52	43.4	0.9996	40	200	1	1
					20	74	83	88	89	93	86	8.3	0.9994	8	40		
		210.9	>	182.9	100	61	79	63	32	25	52	43.9	0.9995	40	200	3	2
					20	75	81	89	88	88	84	7.3	0.9997	8	40		
		212.9	>	184.9	100	61	80	62	31	24	52	45.7	0.9994	40	200	3	2
					20	74	81	88	86	87	83	7.1	0.9992	8	40		
16	Famoxadone	224.1	>	196.1	100	87	83	90	89	83	86	3.8	0.9947	40	200	12	7
					20	85	98	101	84	86	91	8.6	0.9999	8	40		
		330.1	>	237.1	100	86	84	89	89	83	86	3.4	0.9956	40	200	16	10
					20	86	101	100	85	88	92	8.4	0.9989	8	40		
17	Fenarimol	251.0	>	139.0	100	90	88	94	91	87	90	3.1	0.9915	40	200	13	8
					20	98	107	110	95	95	101	6.9	0.9994	8	40		
		330.0	>	139.0	100	89	87	94	92	88	90	3.1	0.9908	40	200	12	7
					20	101	108	111	87	93	100	10.0	1.0000	8	40		
18	Fenbuconazole	129.0	>	102.0	100	71	74	89	97	93	85	13.9	0.9896	40	200	14	9
					20	113	126	129	120	129	124	5.6	0.9967	8	40		
		198.1	>	129.0	100	68	73	87	95	92	83	14.3	0.9913	40	200	14	8
					20	108	122	123	111	121	117	5.9	0.9975	8	40		

n°	Substance	MRM			Niveau	Taux de récupération (%)					Statistiques		Droite de calibration			LOQ	LOD
	active				de fortification	1	2	3	4	5	Mean	RSD	R^2	ref. bas	ref. haut	(ng/L)	(ng/L)
19	Fenvalerate	167.1	>	125.0	100	71	69	86	86	78	78	10.7	0.9940	40	200	14	8
	(somme des isomères)				20	66	110	111	86	88	92	20.5	0.9945	8	40		
		419.1	>	225.1	100	73	71	87	86	79	79	9.1	0.9946	40	200	19	11
					20	57	99	102	73	80	82	22.9	0.994	8	40		
20	Fluvalinate	250.1	>	200.1	100	62	61	83	82	72	72	14.5	0.9951	40	200	14	9
					20	52	101	101	93	95	88	23.5	0.9999	8	40		
		252.1	>	200.1	100	63	63	84	84	75	74	14.6	0.9942	40	200	22	13
					20	59	107	110	94	102	94	21.8	0.9994	8	40		
21	Iprodione	314.0	>	245.0	100	83	78	87	85	82	83	3.7	0.9947	40	200	9	5
					20	96	112	117	120	132	115	11.3	1.0000	8	40		
		314.0	>	271.0	100	83	80	92	87	84	85	5.3	0.9938	40	200	8	5
					20	95	112	104	113	129	110	11.5	0.9998	8	40		
22	Methoxychlor	227.0	>	169.0	100	95	96	83	83	85	88	7.3	0.9975	40	200	16	10
	(isomère I)				20	69	79	87	67	71	75	11.7	0.9998	8	40		
		227.0	>	212.0	100	94	94	86	86	84	89	5.4	0.9964	40	200	8	5
					20	65	83	83	70	66	74	12.2	0.9957	8	40		
23	Methoxychlor	227.0	>	169.0	100	97	93	102	95	89	95	4.9	0.9985	40	200	12	7
	(isomère II)				20	108	115	119	106	112	112	4.5	1.0000	8	40		
		227.0	>	212.0	100	98	93	102	96	89	95	5.2	0.9979	40	200	12	7
					20	107	115	115	100	105	108	6.0	1.0000	8	40		
24	Myclobutanil	179.1	>	125.1	100	81	82	95	99	96	91	9.3	0.9966	40	200	9	6
					20	109	120	122	112	121	117	5.0	0.9986	8	40		
		288.1	>	179.1	100	81	84	94	99	95	91	8.6	0.9947	40	200	13	8
					20	118	126	125	104	113	117	7.9	0.9988	8	40		
25	Oxychlordane	386.8	>	262.9	100	98	95	97	93	88	94	4.4	0.9991	40	200	5	3
					20	107	105	107	99	107	105	3.3	1.0000	8	40		
		386.8	>	322.8	100	93	99	100	92	94	96	3.8	0.9994	40	200	20	12
					20	86	105	103	92	112	100	10.7	0.9997	8	40		
26	Permethrin	183.0	>	165.0	100	82	81	90	89	82	85	5.2	0.9902	40	200	13	8
	(somme des isomères)				20	80	110	108	93	92	96	12.8	0.9997	8	40		
		183.0	>	168.0	100	82	80	90	88	82	84	4.7	0.9903	40	200	13	8
					20	108	112	124	106	91	108	11.1	0.9994	8	40		
27	Phenothrin	183.1	>	153.1	100	88	87	97	95	84	90	6.1	0.9987	40	200	9	6
	(somme des isomères)				20	179	153	207	157	182	175	12.5	0.9988	8	40		
		183.1	>	165.1	100	87	84	96	92	86	89	5.5	0.9974	40	200	15	9
					20	87	103	103	90	90	95	8.2	0.9996	8	40		
28	Procymidone	283.0	>	96.0	100	100	94	102	96	94	97	4.0	0.9985	40	200	10	6
					20	98	111	104	94	102	102	6.5	1.0000	8	40		
		283.0	>	255.0	100	101	94	102	100	92	98	4.4	0.9983	40	200	7	4
					20	100	114	112	95	99	104	8.0	0.9989	8	40		
29	Prothioconazole-Desthio	185.9	>	82.3	100	95	96	102	91	88	94	5.8	0.9943	40	200	9	5
					20	100	104	98	76	93	94	11.4	0.9999	8	40		
		185.9	>	77.2	100	95	95	100	92	89	94	4.2	0.9967	40	200	15	9
					20	95	98	98	83	93	93	6.8	0.9998	8	40		
30	Pyrimethanil	198.1	>	183.1	100	102	98	103	96	92	98	4.7	0.9991	40	200	4	2
					20	109	115	114	105	108	110	3.9	0.9999	8	40		
		199.1	>	198.1	100	101	97	103	97	94	98	3.9	0.9989	40	200	4	3
					20	104	109	109	96	102	104	5.2	0.9998	8	40		
31	Resmethrin	171.1	>	128.1	100	83	81	91	93	84	86	6.0	0.9969	40	200	11	7
					20	45	56	50	60	62	55	12.8	1.0000	8	40		
		171.1	>	143.1	100	83	80	90	94	86	87	6.4	0.9974	40	200	10	6
					20	33	63	53	54	59	52	22.1	0.9988	8	40		
32	Triadimenol	128.1	>	100.0	100	93	99	100	92	94	96	3.8	0.9994	40	200	8	5
	(somme des isomères)				20	123	138	128	104	116	122	10.4	0.9922	8	40		
		168.1	>	70.0	100	90	92	102	101	99	97	5.9	0.9982	40	200	9	5
					20	163	158	166	136	174	159	9.0	1.0000	8	40		
33	Triphenylphosphate	326.1	>	233.1	100	96	93	101	97	91	95	4.0	0.9982	40	200	11	6
					20	111	115	111	93	162	118	22.1	0.9998	8	40		
		326.1	>	325.1	100	97	95	102	96	90	96	4.3	0.9976	40	200	12	7
					20	108	114	113	86	152	115	20.6	0.9999	8	40		
34	Vinclozolin	285.0	>	212.0	100	97	91	98	92	90	94	4.0	0.9997	40	200	3	2
					20	97	100	103	94	101	99	3.7	1.0000	8	40		
		287.0	>	214.0	100	96	90	96	90	88	92	4.0	0.9997	40	200	5	3
					20	100	108	105	93	105	102	5.9	0.9999	8	40		

Données reprises à titre informatif (résultats de validation hors critères AFNOR et/ou non acceptés)
Les niveaux de fortification sont exprimés en ng/L et le RSD en %.

Etant donné que la méthode nécessite une préparation de l'échantillon (extraction liquide/liquide et reconcentration), que les concentrations recherchées sont extrêmement faibles et de manière à intégrer la variabilité engendrée par cette étape supplémentaire, nous avons choisi de nous référer en premier aux critères fixés par la norme AFNOR (NF XP T-90-223), qui imposent que les valeurs des rendements par niveau de fortification soient comprises entre 40 et 140 %.

Les documents SANCO 3029/99, SANCO 825/00 et SANCO/12571/2013, recommandent en matière de validation de méthode d'analyse que la valeur moyenne des rendements par niveau de fortification soient comprises entre 70 et 120 % avec un écart-type relatif de 20% maximum, et que la droite de calibration possède un coefficient de détermination supérieur ou égal à 0.99, ce qui est le cas pour la plupart des molécules.

La majorité des substances actives analysées par GC-MS/MS ont pu être validées sur eau ULC-MS. Elles respectent les critères de validation imposés par les normes SANCO pour au moins une transition. La deuxième transition qui sert habituellement de confirmation a aussi été validée suivant les mêmes critères lorsque cela était possible (cfr. tableau ci-dessus), ce qui démontre une répétabilité de la méthode d'analyse relativement élevée dans ces conditions.

La bioallethrine n'a pu être validée que sur une des deux transitions.

L'azoxystrobine, la deltamethrine et le triadimenole (1 transition sur les 2) ont des rendements moyens pour les ajouts dosés à 20 ng/L supérieur à 120 % mais inférieur à 140 %. Certains rendements individuels dépassent 140 % mais l'écart-type relatif reste inférieur à 20 %. Ces molécules sont considérées comme validées. De plus, les résultats analytiques en GC-MS/MS obtenus pour l'azoxystrobine et le triadimenole pourront aussi être confirmés par les analyses en LC-MS/MS.

n°	Substance active	MRM			Niveau de fortification	Taux de récupération (%) 1	2	3	4	5	Statistiques Mean	RSD	Droite de calibration R^2	ref. bas	ref. haut	LOQ (ng/L)	LOD (ng/L)
1	Azoxystrobin	344.1	>	329.1	100	78	80	93	94	88	87	8.3	0.9969	40	200	14	9
					20	127	138	140	132	135	134	3.8	0.9950	8	40		
		388.1	>	345.1	100	80	82	94	94	91	88	7.5	0.9959	40	200	18	11
					20	128	138	143	120	128	131	7.2	0.9939	8	40		
13	Deltamethrin	181.0	>	152.0	100	97	96	115	107	102	103	7.5	0.9927	40	200	12	7
					20	124	159	142	128	138	138	10.0	0.9990	8	40		
		253.0	>	93.0	100	96	95	114	109	102	103	7.8	0.9925	40	200	12	7
					20	121	154	143	128	132	136	9.6	0.9944	8	40		
32	Triadimenol	128.1	>	100.0	100	93	99	100	92	94	96	3.8	0.9994	40	200	8	5
	(somme des isomères)				20	123	138	128	104	116	122	10.4	0.9922	8	40		
		168.1	>	70.0	100	90	92	102	101	99	97	5.9	0.9982	40	200	9	5
					20	163	158	166	136	174	159	9.0	1.0000	8	40		

La bifenthrine, le chlorpyrifos(-éthyle), le fenvalerate, le fluvalinate et le triphényle phosphate sont hors critères (SANCO) en raison d'un rendement aberrant. Lorsque la valeur considérée est exclue (reprise en grisé dans le tableau ci-dessous), l'écart-type relatif est inférieur à 20 %. Ces molécules sont donc aussi considérées validées comme méthode quantitative.

n°	Substance active	MRM			Niveau de fortification	Taux de récupération (%) 1	2	3	4	5	Statistiques Mean	RSD	Droite de calibration R^2	ref. bas	ref. haut	LOQ (ng/L)	LOD (ng/L)
2	Bifenthrin	181.1	>	141.0	100	71	68	93	91	83	81	14.2	0.9981	40	200	13	8
					20	62	111	106	91	95	101	9.3	1.0000	8	40		
		181.1	>	166.1	100	73	70	94	91	82	82	12.9	0.9977	40	200	13	8
					20	63	105	103	91	97	92	18.5	0.9999	8	40		
7	Chlorpyrifos (-ethyl)	313.9	>	258.0	100	94	88	93	95	104	95	6.4	0.9990	40	200	6	4
					20	123	140	98	79	93	98	18.8	0.9984	8	40		
		315.9	>	260.0	100	91	87	93	93	101	93	5.7	0.9993	40	200	6	3
					20	123	153	108	78	99	102	18.6	0.9999	8	40		
19	Fenvalerate	167.1	>	125.0	100	71	69	86	86	78	78	10.7	0.9940	40	200	14	8
	(somme des isomères)				20	66	110	111	86	88	99	13.8	0.9945	8	40		
		419.1	>	225.1	100	73	71	87	86	79	79	9.1	0.9946	40	200	19	11
					20	57	99	102	73	80	88	16.2	0.994	8	40		
20	Fluvalinate (P1_21.59, P2_	250.1	>	200.1	100	62	61	83	82	72	72	14.5	0.9951	40	200	14	9
					20	52	101	101	93	95	97	4.2	0.9999	8	40		
		252.1	>	200.1	100	63	63	84	84	75	74	14.6	0.9942	40	200	22	13
					20	59	107	110	94	102	103	6.8	0.9994	8	40		
33	Triphenylphosphate	326.1	>	233.1	100	96	93	101	97	91	95	4.0	0.9982	40	200	11	6
					20	111	115	111	93	162	107	9.2	0.9998	8	40		
		326.1	>	325.1	100	97	95	102	96	90	96	4.3	0.9976	40	200	12	7
					20	108	114	113	86	152	105	12.2	0.9999	8	40		

Le chlordane et le chlorothalonil ont des rendements pour les ajouts dosés à 20 ng/L qui sont en dehors des critères AFNOR malgré des écart-types relatifs inférieurs à 20 %. Ils sont donc considérés comme non validés à cette concentration et leurs LOQ sont arbitrairement fixées au-dessus de 20 ng/L.

Un test de stabilité au stockage à 4°C pendant 8 jours a aussi été réalisé sur des ajouts dosés en eau ULC-MS de manière à évaluer l'acceptabilité du délai maximale entre le prélèvement et l'analyse généralement préconisé dans la littérature (scientifique et normative) pour ces familles de pesticides. Pour l'ensemble des molécules, nous n'avons pas observé de différence importante entre les analyses réalisées dans un délai de 15 h et celle réalisées après 8 jours.

Des essais ont également été réalisés sur des eaux à haute teneur en carbone organique dissous (eau de STEP (Marche-en-Famenne)) représentatives des échantillons de sortie de station d'épuration qui seront collectées lors de la campagne d'analyse. Ces eaux contiennent également des matières en suspension qui ne sont pas éliminées (analyse eau totale) avant fortification.

Dans ces conditions, le chlorothalonil disparait complètement et le dichlorvos donne des rendements qui sont compris entre 30 et 40 %.

Les rendements d'extraction des pyréthrinoïdes, de certains dicarboximides et de quelques autres composés ont été affectés bien que ceux-ci restent dans les critères de la norme AFNOR (rendements compris entre 40 % et 140 %).. Les molécules reprisent ci-après ; bifenthrine, cyfluthrine, cyhalothrine, cypermethrine, deltamethrine, étridiazole, famoxadone, fenvalerate, fluvalinate, iprodione, permethrin, phenothrin, resmethrin et vinclozolin ; affichent des rendements avoisinant 50 %. Ces résultats pourraient s'expliquer par des effets d'adsorption de certaines molécules sur les particules en suspension (Koc élevé) et/ou d'une influence du pH (pH plus élevé) sur la dégradabilité dans l'eau de certains pesticides (le pH de l'eau de STEP s'élève à 8,05 contre 6,90 pour l'eau ULC-MS).

Pour les autres molécules, on n'observe aucune différence entre les rendements mesurés en eau ULC-MS et en eau de STEP de Marche-en-Famenne.

6. Echantillons reçus et analysés

N° CRA-W	Point de prélèvement	Lieu	Date de prélèvement
1	20181	Stembert entrée station EB	26/05/2015
2	17949	Malmedy Chodes ST	26/05/2015
3	2493	Amay écluse P2 EB	26/05/2015
4	7133	Oupeye vivegnis puits P4 EB	26/05/2015
5	20149	Eupen entrée station EB	26/05/2015
6	3183	Jambes Velaines P3 EB	01/06/2015
7	16485	Prieuré P1 EB	01/06/2015
8	2611	Nisramont B1 EB	01/06/2015
9	11064	Bras EB	01/06/2015
10	11820	Bois de Villers RES	01/06/2015
11	20335	Ry-surface lac EB	01/06/2015
12	400	Escaut à Pottes	16/06/2015
13	670	Lys à Warneton	16/06/2015
14	630	Rhosnes à Orroir	16/06/2015

15	360	Escaut à Blébaries	16/06/2015
16	1259	Dendre orientale à Maffle	16/06/2015
17	1281	Dendre à Deux-Acren	16/06/2015
18	4110	Mehaigne à Ambresin	24/06/2015
19	4130	Mehaigne à Moha	24/06/2015
20	40039	Bocq à Yvoir	23/06/2015
21	3315	Meuse à Visé	24/06/2015
22	2930	Canal Albert à Lanaye	24/06/2015
23	2930	Canal Albert à Lanaye	02/07/2015
24	3960	Sambre à Namur	03/07/2015
25	1395	Senne - Quesnast	07/07/2015
26	1670	Dyle à Bossut-Gottechain	07/07/2015
27	5720	Grande Gette à Saint-Jean-Geest	07/07/2015
28	4630	Vesdre à Vaux-sur-Chevremont	07/07/2015
29	1281	Dendre à Deux-Acren	14/07/2015
30	630	Rhosnes à Orroir	14/07/2015
31	670	Lys à Warneton	14/07/2015
32	40039	Bocq à Yvoir	24/07/2015
33	4130	Mehaigne à Moha	24/07/2015
34	12409	Gueule à Sippenaeken	28/07/2015
35	3960	Sambre à Namur	30/07/2015
36	4800	Sûre à Tintange	30/07/2015
37	12111	Rulles à Habay-la-Neuve	30/07/2015
38	4630	Vesdre Vaux-sous-chèvremont	03/08/2015
39	1395	Senne Quenast	03/08/2015
40	1670	Dyle Bossut-Gottechain	04/08/2015
41	5720	Grande Gette Saint-Jean-Geest	04/08/2015
42	360	Escaut Blébaries	11/08/2015
43	400	Escaut Pottes	11/08/2015
44	630	Rhosnes Orroir	11/08/2015
45	670	Lys Warneton	11/08/2015
46	1259	Dendre Orientale Maffle	11/08/2015
47	1281	Dendre Deux-Acren	11/08/2015
48	2930	Canal Albert à Lanaye	14/08/2015
49	3315	Meuse à Visé	14/08/2015
50	4110	Mehaigne à Ambresin	19/08/2015
51	4130	Mehaigne à Moha	19/08/2015
52	12409	Gueule à Sippenaeken	19/08/2015
53	40039	Bocq à Yvoir	18/08/2015
54	3960	Sambre à Namur	25/08/2015
55	4800	Sûre à Tintange	25/08/2015
56	1395	Senne - Quesnast	01/09/2015
57	1670	Dyle à Bossut-Gottechain	01/09/2015
58	4630	Vesdre Vaux-sous-chèvremont	01/09/2015
59	5720	Grande Gette Saint-Jean-Geest	01/09/2015
60	1281	Dendre Deux-Acren	08/09/2015
61	630	Rhosnes Orroir	08/09/2015
62	670	Lys Warneton	08/09/2015
63	4130	Mehaigne à Moha	16/09/2015

64	40039	Bocq à Yvoir	15/09/2015
65	3960	Sambre à Namur	22/09/2015
66	1395	Senne Quenast	29/09/2015
67	1670	Dyle à Bossut-Gottechain	29/09/2015
68	4630	Vesdre à Vaux-sur-Chevremont	29/09/2015
69	5720	Grande Gette Saint-Jean-Geest	29/09/2015
70	3	Eaux de ruissellement	17/11/2015
71	4	Eaux de ruissellement (GISER, FSAGx/BV de Chastres)	21/11/2015
72	2448	Ath - Maffle	01/12/2015
73	2641	Waremme P1	30/11/2015
74	2793	Hannut - Mohery - Avin P1 25M	30/11/2015
75	2886	Boussu - Hornu P3	01/12/2015
76	3509	Nivelles - Ramaix G1 Baulers Mel	30/11/2015
77	5063	Assesse - Pre De L'Oie P2	01/12/2015
78	12800	Seneffe - Arquennes G3	30/11/2015
79	2921	Morlanwelz - Trichon G1 T00Pes	07/12/2015
80	3481	Erquelinnes - P4 Source Trouille	08/12/2015
81	20149	Eupen - Barrage De La Vesdre	07/12/2015
82	2611	La Roche-En-Ardenne - Barrage De L'Ourthe	07/12/2015
83	2922	Dave - Jacquet S1 Eb	08/12/2015
84	4783	Beauraing - Tamizon E1 Eb	07/12/2015
85	2635	Chaumont-Gistoux - Champtaine S Eb	18/01/2016
86	2587	Beaumont P1 Eb	18/01/2016
87	7114	Gerpinnes - Evrard P3 Eb	18/01/2016
88	20621	Chaumont-Gistoux - Champtaine S Eb	18/01/2016
89	20011	Pont-à-Celles - Viesville P3 Eb	18/01/2016
90	11820	Profondeville Bois de Villers Rés	19/01/2016
91	3350	Brunehaut - Jollain-Merlin P2	18/01/2016
92	5395	Orp-Jauche - Pissaumont	19/01/2016
93	10746	Jemeppe-sur-Sambre - Onoz E1 Eb	19/01/2016
94	4	Eaux de ruissellement - Giser BV de Chastres	28/01/2016
95	30826	Tournai - Fontaine de l'Etang Saint Martin	08/02/2016
96	30404	Tournai - Fontaine d'Esplechin	23/02/2016
97	30204	Honelles - Fontaine Angreau	01/03/2016
98	VIVAQUA	Profondeville Tailfer (P. Meuse)	07/03/2016

99	1	Woluwe - source de la Woluwe	21/03/2016
100	2	av. Hippocrate - Woluwe St Lambert	21/03/2016
101	3	Hollebeek - av. du Bruel - Haren	21/03/2016
102	9	Digue de Canal	23/03/2016
103	8	Senne - Pont Buda	23/03/2016
104	7	Senne - Av. de Vilvoorde	23/03/2016
105	4	Senne - Bd. Industriel	22/03/2016
106	5	Senne - R. Bienvenue	22/03/2016
107	6	Quai d'AA (Canal)	22/03/2016
108	10	Bois de la Cambre	18/04/2016
109	11	Forêt de Soigne	18/04/2016
110	SO31	source trois fontaine - Auderghem	19/04/2016
111	315	Ixelles	19/04/2016
112	P13	Tilleul - Evere	19/04/2016
113	P12	Casernes - Etterbeek	19/04/2016
114	ST22	Forêt de Soignes Uccle	20/04/2016
115	33106	BAT17 Stockis 17M	19/04/2016
116	31509	Résurgence d'Eprave	20/04/2016
117	32301	Source Bradfer	26/04/2016
118	30312	Calvaire des Six Chemins II 6,5M	3/05/2016
119	2797	Jandrain P1 EB	9/05/2016
120	4424	Doux-Fonds G1 EB	9/05/2016
121	6315	Lince P5 EB	9/05/2016
122	12225	Botrange D EB	9/05/2016
123	2618	P3 EB	9/05/2016
124	2872	Eben-Emael P1 Chlor	10/05/2016
125	12620	G EB	9/05/2016
126	14325	St André Lhonneux	10/05/2016
127	31605	A l'Abbeye LIE17 36M	9/05/2016
128	31411	Fontaine de Thuillies	9/05/2016
129	3640	Fosses-la-Ville	18/05/2016
130	20668	Momignies	18/05/2016
131	8417	La Louvière	17/05/2016
132	6788	Ciney	17/05/2016
133	6934	Gembloux	17/05/2016
134	5140	Houyet	17/05/2016
135	31706	VWA034 15M	17/05/2016

136	10754	Selange	23/05/2016
137	9945	Weyler	23/05/2016
138	16586	Bercheux	23/05/2016
139	INASEP	Franchimont Tince-FontaineLa Chinelle PESHAP	23/05/2016
140	INASEP	Somzée Pont-du-Diable	23/05/2016
141	IECBW	Court-Saint-Etienne Ste Gertrude 1	23/05/2016
142	IECBW	Limal Au Château d'Eau CE Limal	23/05/2016
143	IECBW	Corroy-le-Grand Corbais	23/05/2016
144	30901	Hannut	31/05/2016
145	4	BV de Chastres	5/06/2016
146	0	Tailfer (P. Meuse)	15/06/2016
147	30502	Grez- Doiceau	14/06/2016
148	3	BV de Chastres	23/06/2016
149	4	BV de Chastres	23/06/2016
150	EPO1	Rés. Ixelles - Av du Port 86C	04/10/2016
151	EPO2	Rés. Callois - rue de Termonde	05/10/2016
152	EPO3	Rés. Bosvoorde - Sterckstraat	05/10/2016
153	EPO4	Rés. Rhode - rue des Moissonneurs	05/10/2016
154	31601	PUITS P4 (+P5) STATION DE POMPAGE 2 - Geer	11/10/2016
155	EPO5	Eau de dist. Rés. Daussoulx-Boitsfort - Av des Eglantiers - Uccle	12/10/2016
156	2793	MOHERY - AVIN P1 25M	19/10/2016
157	32904	Fleusch 44 - Lontzen	18/10/2016
158	2712	TROUPETTE A BOIS D'HAINE	19/10/2016
159	3509	RAMAIX G1 BAULERS MEL	19/10/2016
160	3536	B3 VILLERS PERWIN - SAINT-AMAND	19/10/2016
161	2812	LEUZE P1 - CHAPELLE-A-WATTINES	19/10/2016
162	3227	BAUDOUR P2	18/10/2016
163	2921	TRICHON G1 T00PES - CARNIERES	19/10/2016

164	3183	NAMUR-JAMBES P3 T02PES	19/10/2016
165	3273	LA LORETTE P3 - SOIGNIES	20/10/2016
166	3305	BRUGELETTE P1	20/10/2016
167	12800	ARQUENNES G3 - SENEFFE	26/10/2016
168	12645	HACQUEGNIES P2 mélange FRASNES LEZ_ANVAING	25/10/2016
169	12310	MOLEMBAIS DRAIN MEL - JODOIGNE	26/10/2016
170	6719	NOMERANGE-P1-(THYS) - OREYE	26/10/2016
171	9945	WEYLER NOUVEAU D2 MEL 1&2 - ARLON	25/10/2016
172	6934	BOSSIERE G 1 puits - GEMBLOUX	25/10/2016
173	20034	FORGES P2 (= forges 3 "tilleul") - AISEAU-PRESLES	26/10/2016
174	2635	LILLOIS PUITS P1 - BRAINE-L'ALLEUD	26/10/2016
175	20628	LA MOTTE P3 - GREZ-DOICEAU	26/10/2016
176	-	LASNE - OHAIN 2 CE TP02PES	07/11/2016
177	-	CHAUMONT-GISTOUX - CORBAIS	07/11/2016
178	-	VILLERS-LA-VILLE - TRY COQUIAT 1 SGB184	07/11/2016
179	-	ONHAYE - OSTEMEREE P1	07/11/2016
180	30401	TOURNAI - Blandain Mazurel 12M	07/11/2016
181	30802	COMINES-WARNETON - Saint Yvon	07/11/2016
182	30818	ESTAIMPUIS - Des Oiseaux 24M	07/11/2016
183	-	MONT-SAINT-GUIBERT - L'ORNOY MEL	07/11/2016
184	30319	BRUNEHAUT - SIN LA CENSE DU MAIRE	08/11/2016
185	-	VIRTON - BON-LIEU	14/11/2016
186	30604	LINCENT – LES 7 FONTAINES	17/11/2016

187	32802	CHIMAY - PUITS SUD	16/11/2016
188	31007	JODOIGNE - CAMPAGNE DES VIGNES 40M	17/11/2016
189	32101	ENGISELECTRABEL P1-P2	17/11/2016
190	30515	GEMBLOUX - PUITS VANDAMME	17/11/2016
191	30508	WALHAIN - Fontaine St Georges	17/11/2016
192	32105	LIEGECAR-WASH UHODA	17/11/2016
193	30505	GENAPPE - BAISY THY FERME AUDITEUR	17/11/2016
194	31112	HERON - COUTHUIN-JOTTÉE	17/11/2016
195	-	GEDINNE - BAIRY I	23/11/2016
196	31333	TINLOT - SOHEIT TINLOT FORAGE ULG	23/11/2016
197	32502	ROUVROY - KLEIN-CHIERS	24/11/2016
198	32207	ATTERT - ATT02 Schockville	24/11/2016
199	33304	LEGLISE EBLY3 - DESSOUS L'ETANG	24/11/2016
200	33201	ARLON - PUITS CONTER (67M)	23/11/2016
201	4	Giser - BV de Chastres	18/11/2016
202	-	OUFFET - NEBLON-LE-MOULIN-PAVILLON (HIMBE)	21/11/2016
203	-	RESERVOIR DE ANS	21/11/2016
204	30218	MORLANWELZ - Source P2	21/11/2016
205	31505	METTET - SAINT GERARD BURE	21/11/2016
206	-	HAMOIS - EN VENEUX (SCY SOURCE)	21/11/2016
207	VIVAQUA	HUY - BEN-AHIN PAVILLON V	28/11/2016
208	VIVAQUA	YVOIR - CHAMBRE DE JAUGE- SPONTIN G	28/11/2016
209	VIVAQUA	MONS - HAVRE P5	28/11/2016
210	VIVAQUA	NAMUR - CAPTAGE DE VEDRIN	28/11/2016
211	VIVAQUA	BRAINE-L'ALLEUD - ST PIERRE 1	28/11/2016

212	VIVAQUA	MODAVE - CAPTAGE DE MODAVE	28/11/2016
213	VIVAQUA	MONS - NIMY P2	28/11/2016
214	VIVAQUA	GENAPPE - PLANCENOIT	28/11/2016
215	20288	ANTOING - TH CIMESCAUT CA	29/11/2016
216	21135	Rejet du CHU de Godinne	06/12/2016
217	21136	Rejet de la STEP de Godinne	06/12/2016
218	21102	Rejet du CHU de Liège	06/12/2016
219	21103	Rejet de la STEP d'Embourg	06/12/2016
220	21104	Charleroi - Hopital Marie Curie (rejet Fosse aile C)	13/12/2016
221	21105	Rejet de la STEP de Montignies sur Sambre	13/12/2016
222	21106	Charleroi - Hopital Marie Curie (rejet aile F-Sortie Parking)	13/12/2016
223	52011/03	MONTIGNIES-SUR-SAMBRE	28/03/2017
224	92140/01	Mornimont	27/03/2017
225	52011/04	MARCHIENNE-AU-PONT	28/03/2017
226	52055/05	VIESVILLE CANAL	28/03/2017
227	81001/01	ARLON	27-28/03/2017
228	62079/01	Liège-Oupeye	26-27/03/2017
229	62063/01	Liège Sclessin	27-28/03/2017
230	83034/01	MARCHE-EN-FAMENNE	27-28/03/2017
231	92094/04	NAMUR-BRUMAGNE	24-25/04/2017
232	63058/04	Wegnez	24-25/04/2017
233	63049/01	Malmedy	24-25/04/2017
234	54007/01	MOUSCRON versant ESPIERRES	24-25/04/2017
235	57081/24	FROYENNES	23-24/04/2017
236	25112/01	BASSE WAVRE (Dyle)	2-3/05/2017
237	25091/01	ROSIERES (LASNE)	2-3/05/2014
238	25068/01	LOUVAIN-LA-NEUVE	1-2/05/2017
239	85047/01	DAMPICOURT	1-2/05/2017
240	82003/01	BASTOGNE RHIN	8-9/05/2017
241	53065/01	WASMUEL	16-17/05/2017
242	53065/01	WASMUEL	8-9/05/2017
243	STEP1	Bruxelles	8-9/05/2017

244	62006/04	AWANS-OTHEE	8-9/05/2017
245	91143/04	VRESSE-SUR-SEMOIS	8-9/05/2017
246	STEP1	Bruxelles	16-17/05/2017
247	51008/06	ELLIGNIES-SAINTE-ANNE	29/05/2017
248	56022/01	GRAND-RENG	29-30/05/2017
249	STEP2	Bruxelles	29-30/05/2017
250	53065/01 WASMUEL 16-17/05/2017		16-17/05/2017
251	STEP2		
252	EPO3	St Gilles	42885
253	82009/05	HOLLANGE	31/05-01-06/2017

Les échantillons ont été réceptionnés et stockés en chambre froide à 4°C jusqu'à leur analyse. Chaque échantillon est enregistré avec un numéro de référence unique qui reprend le numéro de point de prélèvement suivi de la date à laquelle le prélèvement a eu lieu.

7. Contrôles de performance de la méthode lors de l'analyse des échantillons

7.1 SPECIFICITE

L'analyse de blancos méthode en comparaison avec des solutions de référence a montré l'absence de composé pouvant interférer avec l'identification des substances actives analysées (< 30 % LOQ), à l'exception du chlorpyriphos-éthyle pour lequel on peut retrouver des concentrations dans les blancos allant jusqu'à 15 ng/L. Ce manque de spécificité implique la non-prise en compte des concentrations égales ou inférieures à cette valeur.

7.2 RENDEMENTS DE RECUPERATION SUR AJOUTS DOSES

Le tableau ci-dessous reprend les rendements de récupération obtenus à partir d'un ajout dosé réalisé à une concentration de 60 ng/L sur l'échantillon 630-20150714 (n° 30).

n°	Substance active	MRM	Rendements (%)	Moyenne
1	Azoxystrobin	344.102	78	79
		388.11	79	
2	Bifenthrin	181.05	61	62
	trans3	181.052	63	
3	Bioallethrin	123.08	63	70
		168.1	77	
4	Chlordane	372.81	72	74
	(somme des isomères)	374.81	75	
5	Chlordecone	271.82	83	82
		273.82	80	
6	Chlorothalonil	265.88	0	0
		265.881	0	
7	Chlorpyrifos (-ethyl)	313.93	93	95
		315.93	97	
8	Chlorpyrifos-methyl	124.96	82	71
		285.91	59	

n°	Substance active	MRM	Rendements (%)	Moyenne
9	Cyfluthrin	163.021	62	62
	(somme des isomères) trans1	226.03	62	
10	Cyhalothrin (-lambda)	181.04	61	62
		197.04	62	
11	Cypermethrin	163.03	62	53
	(somme des isomères)	181.03	43	
12	Cyproconazole	222.09	72	72
	(somme des isomères) trans2	224.09	72	
13	Deltamethrin	180.99	59	61
		252.99	62	
14	Dichlorvos	184.95	0	0
		184.951	0	
		219.95	0	
15	Etridiazole	210.93	21	21
	rendements = 20%	210.931	22	
		212.93	21	
16	Famoxadone	224.08	56	57
		330.111	57	
17	Fenarimol	251.02	72	71
		330.03	70	
18	Fenbuconazole	129.04	66	67
		198.07	68	
19	Fenvalerate	167.05	58	58
	(somme des isomères)	419.131	57	
20	Fluvalinate	250.06	60	60
	(somme des isomères)	252.06	59	
21	Iprodione	314.03	72	74
		314.031	76	
22	Methoxychlor	227.01	67	68
	(isomère I)	227.011	68	
23	Methoxychlor	227.01	63	65
	(isomère II)	227.011	66	
24	Myclobutanil	179.07	68	69
		288.11	70	
25	Oxychlordane	386.79	70	73
		386.791	76	
26	Permethrin	183.041	79	80
	(somme des isomères)	183.042	81	
27	Phenothrin	183.1	64	63
	(somme des isomères)	183.101	61	
28	Procymidone	283.02	75	76
		283.021	77	

n°	Substance active	MRM	Rendements (%)	Moyenne
29	Prothioconazole-Desthio	185.852	101	103
	trans2	185.853	105	
30	Pyrimethanil	198.113	77	78
	trans3	199.11	79	
31	Resmethrin	171.11	46	46
		171.111	45	
32	Triadimenol	128.051	74	75
	(somme des isomères)	168.06	76	
33	Triphenylphosphate	326.071	91	91
		326.072	90	
34	Vinclozolin	285.001	77	76
		287	74	

L'échantillon 630-20150714 (échantillon n° 30) contient 7 ng/L de chlorpyrifos-ethyl, une trace de permethrin (8 ng/L environ), du prothiconazole-desthio (23 ng/L) et une trace de triphenylphosphate (5 ng/L environ), ce qui explique que ces molécules ont obtenue des rendements au-dessus de la moyenne de ce qui est observé pour les autres molécules.

Le chlorothalonil et le dichlorvos n'ont pas donné des taux de récupération acceptables et n'avaient pu être que partiellement validés (voir rapport n°2). L'étridiazole donne un taux de récupération de l'ordre de 20 %, ce qui est en dessous des critères de la norme AFNOR (rendements compris entre 40 et 140 %), il a néanmoins été suivi en raison de son importance en tant perturbateur endocrinien (classé en catégorie 2). Le fenvalérate et la resméthrine ont respectivement des taux de récupération de 58 et 46 %, et la cyperméthrine n'est pas suffisamment spécifique sur sa seconde transition (43 %), ces molécules sont en-dessous des critères de la norme SANCO (rendements compris entre 60 et 130 % pour les analyses en routine). Les autres substances ont des taux de récupération supérieurs à 60 % et répondent donc aux normes AFNOR et SANCO.

8. Résultats des analyses

Le tableau ci-dessous reprend le résumé des résultats. En dehors des teneurs qui sont proches de la LOQ, la fiabilité des teneurs en résidus de pesticides mesurées est considérée comme bonne dans la gamme de concentrations allant de 20 à 100 ng/L. Au-dessus et en dessous de ces valeurs, il y a extrapolation, et donc l'incertitude autour de la valeur de quantification pourrait-être plus importante.

N°	N° échantillon	Résidus (teneur en ng/L)
1	20181-20150526	chlorpyrifos-ethyl (19), cyfluthrin (D), cyhalothrin (D)
2	17949-20150526	chlorpyrifos-ethyl (15)
3	2493-20150526	chlorpyrifos-ethyl (49)
4	7133-20150526	chlorpyrifos-ethyl (75), chlorpyrifos-methyl (D)
5	20149-20150526	néant
6	3183-20150601	néant
7	16485-20150601	chlorpyrifos-ethyl (38), chlorpyrifos-methyl (7)
8	2611-20150601	chlorpyrifos-ethyl (104), chlorpyrifos-methyl (11), triphenylphosphate (21)
9	11064-20150601	chlorpyrifos-ethyl (48), chlorpyrifos-methyl (D), cyfluthrin (78), cyhalothrin (31), prothioconazole-desthio (5), triphenylphosphate (D)
10	11820-20150601	chlorpyrifos-ethyl (44), chlorpyrifos-methyl (D), cyfluthrin (14), cyhalothrin (7)
11	20335-20150601	cyfluthrin (39), cyhalothrin (12)
12	400-20150616	azoxystrobin (15), chlorpyrifos-ethyl (361), chlorpyrifos-methyl (21), cyfluthrin (63), cyhalothrin (25), cypermethrin (20), cyproconazole (17), permethrin (D), prothioconazole-desthio (30), pyrimethanil (8), triphenylphosphate (11)
13	670-20150616	azoxystrobin (20), cyproconazole (13), prothioconazole-desthio (16), triphenylphosphate (D)
14	630-20150616	chlorpyrifos-ethyl (106), cyhalothrin (19), cyproconazole (12), prothioconazole-desthio (58), triadimenol (12), triphenylphosphate (D)
15	360-20150616	azoxystrobin (15), chlorpyrifos-ethyl (28), chlorpyrifos-methyl (31), cypermethrin (D), cyproconazole (38), prothioconazole-desthio (28), pyrimethanil (5), triadimenol (11), triphenylphosphate (32)
16	1259-20150616	bifenthrin (D), chlorpyrifos-ethyl (389), chlorpyrifos-methyl (17), cyfluthrin (23), cypermethrin (29), permethrin (22), prothioconazole-desthio (20), triphenylphosphate (12)

N°	N° échantillon	Résidus (teneur en ng/L)
17	1281-20150616	cyproconazole (D), prothioconazole-desthio (51)
18	4110-20150624	azoxystrobin (25), cyproconazole (36), prothioconazole-desthio (171), pyrimethanil (5), triphenylphosphate (32)
19	4130-20150624	azoxystrobin (22), chlorpyrifos-ethyl (21), cyproconazole (12), prothioconazole-desthio (114), triphenylphosphate (D)
20	40039-20150623	prothioconazole-desthio (23), triphenylphosphate (D)
21	3315-20150624	néant
22	2930-20150624	néant
23	2930-20150702	néant
24	3960-20150703	cyproconazole (D), prothioconazole-desthio (19)
25	1395-20150707	prothioconazole-desthio (13)
26	1670-20150707	néant
27	5720-20150707	cyproconazole (D), prothioconazole-desthio (15), triadimenol (D)
28	4630-20150707	néant
29	1281-20150714	prothioconazole-desthio (18)
30	630-20150714	permethrin (D), prothioconazole-desthio (15), triphenylphosphate (D)
31	670-20150714	azoxystrobin (D), prothioconazole-desthio (D), triphenylphosphate (D)
32	40039-20150714	néant
33	4130-20150723	azoxystrobin (D), cyproconazole (D), prothioconazole-desthio (23), triphenylphosphate (D)
34	12409-20150723	néant
35	3960-20150728	prothioconazole-desthio (D), triphenylphosphate (D)
36	4800-20150729	néant
37	12111-20150729	néant
38	4630-20150803	néant
39	1395-20150803	néant
40	1670-20150804	néant
41	5720-20150804	néant
42	360-20150811	chlorpyrifos-ethyl (17), triphenylphosphate (D)
43	400-20150811	triphenylphosphate (D)
44	630-20150811	prothioconazole-desthio (11), triphenylphosphate (D)
45	670-20150811	azoxystrobin (19), cyproconazole (D), triphenylphosphate (D)
46	1259-20150811	myclobutanil (D)

N°	N° échantillon	Résidus (teneur en ng/L)
47	1281-20150811	chlorpyrifos-ethyl (16), prothioconazole-desthio (8)
48	2930-20150814	chlorpyrifos-ethyl (15), pyrimethanil (7), triphenylphosphate (12)
49	3315-20150814	chlorpyrifos-ethyl (9), cyhalothrin (D), cyproconazole (8) , triphenylphosphate (D)
50	4110-20150819	cyhalothrin (D), prothioconazole-desthio (21), triphenylphosphate (D)
51	4130-20150819	cyhalothrin (26)
52	12409-20150819	chlorpyrifos-ethyl (16), triphenylphosphate (D)
53	40039-20150818	néant
54	3960-20150825	prothioconazole-desthio (D), triphenylphosphate (D)
55	4800-20150825	néant
56	1395-20150901	azoxystrobin (67), prothioconazole-desthio (D), triphenylphosphate (D)
57	1670-20150901	azoxystrobin (23), prothioconazole-desthio (36), triphenylphosphate (D)
58	4630-20150901	triphenylphosphate (22), pyrimethanil (6)
59	5720-20150901	néant
60	1281-20150908	azoxystrobin (16), prothioconazole-desthio (D), triphenylphosphate (D)
61	630-20150908	azoxystrobin (11), permethrin (D), prothioconazole-desthio (D), triphenylphosphate (D)
62	670-20150908	azoxystrobin (22), cyproconazole (D), iprodione (D), prothioconazole-desthio (D), pyrimethanil (D), triphenylphosphate (11)
63	4130-20150916	prothioconazole-desthio (D)
64	40039-20150915	néant
65	3960-20150922	triphenylphosphate (11)
66	1395-20150929	triphenylphosphate (D)
67	1670-20150929	azoxystrobin (16), triphenylphosphate (D)
68	4630-20150929	triphenylphosphate (D)
69	5720-20150929	triphenylphosphate (D)
70	3-Eaux de ruissellement-17/11/2015	azoxystrobin (8), prothioconazole-desthio (12), triphenylphosphate (28)
71	3-Eaux de ruissellement-17/11/2015	néant
72	4-Eaux de ruissellement (GISER, FSAGx/BV de Chastres)-21/11/2015	néant
73	2448-Ath - Maffle-01/12/2015	néant
74	2641-Waremme P1-30/11/2015	néant
75	2793-Hannut-Mohery - Avin P1 25M-30/11/2015	néant

N°	N° échantillon	Résidus (teneur en ng/L)
76	2886-Boussu-Hornu P3-01/12/2015	néant
77	3509-Nivelles-Ramaix G1 Baulers Mel-30/11/2015	néant
78	5063-Assesse-Pre De L'Oie P2-01/12/2015	néant
79	12800-Seneffe-Arquennes G3-30/11/2015	néant
80	2921-Morlanwelz-Trichon G1 T00Pes-07/12/2015	néant
81	3481-Erquelinnes-P4 Source Trouille-08/12/2015	néant
82	20149-Eupen-Barrage De La Vesdre-07/12/2015	néant
83	2611-La Roche-En-Ardenne-Barrage De L'Ourthe-07/12/2015	néant
84	2922-Dave-Jacquet S1 Eb-08/12/2015	néant
85	4783-Beauraing-Tamizon E1 Eb-07/12/2015	néant
86	2635-Chaumont-Gistoux-Champtaine S Eb-18/01/2016	néant
87	2587-Beaumont P1 Eb-18/01/2016	néant
88	7114-Gerpinnes-Evrard P3 Eb-18/01/2016	néant
89	20011-Pont-à-Celles-Viesville P3 Eb-18/01/2016	néant
90	11820-Profondeville-Bois de Villers Rés-19/01/2016	triphenylphosphate (32)
91	3350-Brunehaut-Jollain-Merlin P2-18/01/2016	néant
92	5395-Orp-Jauche-Pissaumont-19/01/2016	chlorpyrifos-ethyl (18)
93	10746-Jemeppe-sur-Sambre-Onoz E1 Eb-19/01/2016	néant
94	4-Eaux de ruissellement-Giser BV de Chastres-28/01/2016	azoxystrobin (D), chlordane (14), chlorpyrifos-ethyl (D), triphenylphosphate (16)

N°	N° échantillon	Résidus (teneur en ng/L)
95	30826-Tournai-Fontaine de l'Etang Saint Martin-08/02/2016	néant
96	30404-Tournai-Fontaine d'Esplechin-23/02/2016	chlorpyrifos-ethyl (D)
97	30204-Honelles-Fontaine Angreau-01/03/2016	néant
98	VIVAQUA-Profondeville-Tailfer (P. Meuse)-07/03/2016	chlorpyrifos-ethyl (D)
99	1-Woluwe-source de la Woluwe-21/03/2016	chlorpyrifos-ethyl (D)
100	2-av. Hippocrate-Woluwe St Lambert-21/03/2016	néant
101	3-Hollebeek-av. du Bruel - Haren-21/03/2016	néant
102	9-Digue de Canal-23/03/2016	chlorpyrifos-ethyl (10)
103	8-Senne-Pont Buda-23/03/2016	néant
104	7-Senne-Av. de Vilvoorde-23/03/2016	néant
105	4-Senne-Bd. Industriel-22/03/2016	methoxychlor (25)
106	5-Senne-R. Bienvenue-22/03/2016	methoxychlor (9)
107	6-Quai d'AA (Canal)-22/03/2016	chlorpyrifos-ethyl (7)
108	10-Bois de la Cambre-18/04/2016	néant
109	11-Forêt de Soigne-18/04/2016	néant
110	SO31-source trois fontaine - Auderghem-19/04/2016	néant
111	315-Ixelles-19/04/2016	néant
112	P13-Tilleul-Evere-19/04/2016	néant
113	P12-Casernes-Etterbeek-19/04/2016	néant
114	ST22-Forêt de Soignes Uccle-20/04/2016	néant
115	33106-BAT17 Stockis 17M-19/04/2016	néant
116	31509-Résurgence d'Eprave-20/04/2016	néant
117	32301-Source Bradfer-26/04/2016	néant

N°	N° échantillon	Résidus (teneur en ng/L)
118	30312-Calvaire des Six Chemins II 6,5M-3/05/2016	iprodione (9)
119	2797-Jandrain P1 EB-9/05/2016	néant
120	4424-Doux-Fonds G1 EB-9/05/2016	azoxystrobin (46), permethrin (19), triphenylphosphate (12)
121	6315-Lince P5 EB-9/05/2016	néant
122	12225-Botrange D EB-9/05/2016	triphenylphosphate (16)
123	2618-P3 EB-9/05/2016	néant
124	2872-Eben-Emael P1 Chlor-10/05/2016	cyhalothrin (7)
125	12620-G EB-9/05/2016	néant
126	14325-St André Lhonneux-10/05/2016	néant
127	31605-A l'Abbeye LIE17 36M-9/05/2016	néant
128	31411-Fontaine de Thuillies-9/05/2016	néant
129	3640-Fosses-la-Ville-18/05/2016	néant
130	20668-Momignies-18/05/2016	néant
131	8417-La Louvière-17/05/2016	néant
132	6788-Ciney-17/05/2016	néant
133	6934-Gembloux-17/05/2016	néant
134	5140-Houyet-17/05/2016	néant
135	31706-VWA034 15M-17/05/2016	néant
136	10754-Selange-23/05/2016	néant
137	9945-Weyler-23/05/2016	chlorpyrifos-ethyl (10)
138	16586-Bercheux-23/05/2016	néant
139	INASEP-Franchimont Tince-FontaineLa Chinelle PESHAP-23/05/2016	néant
140	INASEP-Somzée Pont-du-Diable-23/05/2016	néant
141	IECBW-Court-Saint-Etienne Ste Gertrude 1 -23/05/2016	néant
142	IECBW-Limal Au Château d'Eau CE Limal -23/05/2016	néant

N°	N° échantillon	Résidus (teneur en ng/L)
143	IECBW-Corroy-le-Grand Corbais-23/05/2016	néant
144	30901-Hannut-31/05/2016	néant
145	4-BV de Chastres-5/06/2016	azoxystrobin (7), cyproconazole (397), prothioconazole-desthio (66), triphenylphosphate (36)
146	0-Tailfer (P. Meuse)-15/06/2016	néant
147	30502-Grez- Doiceau-14/06/2016	néant
148	3-BV de Chastres-23/06/2016	azoxystrobin (4), chlordane (16), cyproconazole (161), prothioconazole (267), triadimenol (14), triphenylphosphate (81)
149	4-BV de Chastres-23/06/2016	azoxystrobin (10), chlordane (17), cyproconazole (206), prothioconazole (672), triadimenol (23)
150	EPO1-Rés. Ixelles - Av du Port 86C-04/10/2016	néant
151	EPO2-Rés. Callois - rue de Termonde-05/10/2016	néant
152	EPO3-Rés. Bosvoorde - Sterckstraat-05/10/2016	néant
153	EPO4-Rés. Rhode - rue des Moissonneurs-05/10/2016	néant
154	31601-PUITS P4 (+P5) STATION DE POMPAGE 2 - Geer-11/10/2016	néant
155	EPO5-Eau de dist. Rés. Daussoulx-Boitsfort - Av des Eglantiers - Uccle-12/10/2016	néant
156	2793-MOHERY - AVIN P1 25M-19/10/2016	néant
157	32904-Fleusch 44 - Lontzen-18/10/2016	néant
158	2712-TROUPETTE A BOIS D'HAINE-19/10/2016	néant
159	3509-RAMAIX G1 BAULERS MEL-19/10/2016	néant
160	3536-B3 VILLERS PERWIN - SAINT-AMAND-19/10/2016	néant

N°	N° échantillon	Résidus (teneur en ng/L)
161	2812-LEUZE P1 - CHAPELLE-A-WATTINES-19/10/2016	néant
162	3227-BAUDOUR P2-18/10/2016	néant
163	2921-TRICHON G1 T00PES - CARNIERES-19/10/2016	néant
164	3183-NAMUR-JAMBES P3 T02PES-19/10/2016	néant
165	3273-LA LORETTE P3 - SOIGNIES-20/10/2016	néant
166	3305-BRUGELETTE P1-20/10/2016	néant
167	12800-ARQUENNES G3 - SENEFFE-26/10/2016	néant
168	12645-HACQUEGNIES P2 mélange FRASNES LEZ_ANVAING-25/10/2016	néant
169	12310-MOLEMBAIS DRAIN MEL -JODOIGNE-26/10/2016	néant
170	6719-NOMERANGE-P1-(THYS) - OREYE-26/10/2016	néant
171	9945-WEYLER NOUVEAU D2 MEL 1&2 - ARLON-25/10/2016	néant
172	6934-BOSSIERE G 1 puits - GEMBLOUX-25/10/2016	néant
173	20034-FORGES P2 (= forges 3 "tilleul") - AISEAU-PRESLES-26/10/2016	néant
174	2635-LILLOIS PUITS P1 - BRAINE-L'ALLEUD-26/10/2016	néant
175	20628-LA MOTTE P3 - GREZ-DOICEAU-26/10/2016	néant
176	LASNE - OHAIN 2 CE TP02PES-07/11/2016	néant
177	CHAUMONT-GISTOUX - CORBAIS-07/11/2016	néant
178	VILLERS-LA-VILLE - TRY COQUIAT 1 SGB184-07/11/2016	néant

N°	N° échantillon	Résidus (teneur en ng/L)
179	ONHAYE - OSTEMEREE P1-07/11/2016	néant
180	30401-TOURNAI - Blandain Mazurel 12M-07/11/2016	néant
181	30802-COMINES-WARNETON - Saint Yvon-07/11/2016	néant
182	30818-ESTAIMPUIS- - Des Oiseaux 24M-07/11/2016	néant
183	MONT-SAINT-GUIBERT - L'ORNOY MEL-07/11/2016	néant
184	30319-BRUNEHAUT - SIN LA CENSE DU MAIRE-08/11/2016	néant
185	VIRTON - BON-LIEU-14/11/2016	néant
186	30604-LINCENT – LES 7 FONTAINES-17/11/2016	néant
187	32802-CHIMAY - PUITS SUD-16/11/2016	néant
188	31007-JODOIGNE - CAMPAGNE DES VIGNES 40M-17/11/2016	néant
189	32101-ENGIS-ELECTRABEL P1-P2-17/11/2016	néant
190	30515-GEMBLOUX-- PUITS VANDAMME-17/11/2016	néant
191	30508-WALHAIN - Fontaine St Georges-17/11/2016	néant
192	32105-LIEGE-CAR-WASH UHODA-17/11/2016	néant
193	30505-GENAPPE - BAISY THY FERME AUDITEUR-17/11/2016	néant
194	31112-HERON - COUTHUIN-JOTTÉE-17/11/2016	néant
195	GEDINNE - BAIRY I-23/11/2016	néant
196	31333-TINLOT - SOHEIT TINLOT FORAGE ULG-23/11/2016	néant
197	32502 -ROUVROY - KLEIN-CHIERS-24/11/2016	néant

N°	N° échantillon	Résidus (teneur en ng/L)
198	32207 -ATTERT - ATT02 Schockville-24/11/2016	néant
199	33304 -LEGLISE EBLY3 - DESSOUS L'ETANG-24/11/2016	néant
200	33201 -ARLON - PUITS CONTER (67M)-23/11/2016	néant
201	4-Giser - BV de Chastres-18/11/2016	cyproconazole (7), iprodione (55), prothioconazole-desthio (11)
202	OUFFET - NEBLON-LE-MOULIN-PAVILLON (HIMBE)-21/11/2016	néant
203	RESERVOIR DE ANS-21/11/2016	néant
204	30218-MORLANWELZ - Source P2-21/11/2016	néant
205	31505-METTET - SAINT GERARD BURE-21/11/2016	néant
206	HAMOIS - EN VENEUX (SCY SOURCE)-21/11/2016	néant
207	VIVAQUA-HUY - BEN-AHIN PAVILLON V-28/11/2016	néant
208	VIVAQUA-YVOIR - CHAMBRE DE JAUGE- SPONTIN G-28/11/2016	néant
209	VIVAQUA-MONS - HAVRE P5-28/11/2016	néant
210	VIVAQUA-NAMUR - CAPTAGE DE VEDRIN-28/11/2016	néant
211	VIVAQUA-BRAINE-L'ALLEUD- - ST PIERRE 1-28/11/2016	néant
212	VIVAQUA-MODAVE - CAPTAGE DE MODAVE-28/11/2016	néant
213	VIVAQUA-MONS- - NIMY P2-28/11/2016	néant
214	VIVAQUA-GENAPPE - PLANCENOIT-28/11/2016	néant
215	20288-ANTOING - TH CIMESCAUT CA-29/11/2016	néant

N°	N° échantillon	Résidus (teneur en ng/L)
216	21135-Rejet du CHU de Godinne-06/12/2016	permethrin (14), triphenylphosphate (34)
217	21136-Rejet de la STEP de Godinne-06/12/2016	triphenylphosphate (5)
218	21102-Rejet du CHU de Liège-06/12/2016	permethrin (156)
219	21103-Rejet de la STEP d'Embourg-06/12/2016	pyrimethanil (19), triphenylphosphate (8)
220	21104-Charleroi - Hopital Marie Curie (rejet Fosse aile C)-13/12/2016	azoxistrobin (4), chlorpyrifos-ethyl (37), permethrin (30), pyrimethanil (2) , triphenylphosphate (84)
221	21105-Rejet de la STEP de Montignies sur Sambre-13/12/2016	triphenylphosphate (20)
222	21106-Charleroi - Hopital Marie Curie (rejet aile F-Sortie Parking)-13/12/2016	permethrin (13), triphenylphosphate (376)
223	52011/03 MONTIGNIES-SUR-SAMBRE 27-28/03/2017	cypermethrin (23), triphenylphosphate (13)
224	92140/01 Mornimont 26-27/03/2017	triphenylphosphate (18)
225	52011/04 MARCHIENNE-AU-PONT 27-28/03/2017	triphenylphosphate (20)
226	52074/01 - 99/9/4/006 – Igretec – step - ROSELIES	triphenylphosphate (16)
227	81001/01 ARLON 24-25/04/2017	azoxistrobin (5), triphenylphosphate (37)
228	62079/01 Liège-Oupeye 24-25/04/2017	azoxistrobin (6), chlorpyrifos-ethyl (21), pyrimethanil (8), triphenylphosphate (52)
229	62063/01 Liège Sclessin 24-25/04/2017	pyrimethanil (8), bifenthrin (4), triphenylphosphate (9)
230	83034/01 MARCHE-EN-FAMENNE 24-25/04/2017	chlorpyrifos-ethyl (31), triphenylphosphate (25)
231	92094/04 NAMUR-BRUMAGNE 23-24/04/2017	chlorpyrifos-methyl (7), chlorpyrifos-ethyl (751), bifenthrin (14), cyfluthrin (27), cypermethrin (25), permethrin (98), triphenylphosphate (74),
232	63058/04 Wegnez 2-3/05/2017	azoxistrobin (10), bifenthrin (D), pyrimethanil (8), triphenylphosphate (60)
233	63049/01 Malmedy 2-3/05/2014	triphenylphosphate (13)

N°	N° échantillon	Résidus (teneur en ng/L)
234	54007/01 MOUSCRON versant ESPIERRES 1-2/05/2017	permethrin (10), triphenylphosphate (10)
235	57081/24 FROYENNES 1-2/05/2017	azoxystrobin (3), triphenylphosphate (19)
236	25112/01 BASSE WAVRE (Dyle) 8-9/05/2017	azoxystrobin (7), iprodione (14), prothioconazole-desthio (7), pyrimethanil (12), triphenylphosphate (17)
237	25091/01 ROSIERES (LASNE) 8-9/05/2017	iprodione (117), prothioconazole-desthio (17), pyrimethanil (6), triphenylphosphate (18)
238	25068/01 LOUVAIN-LA-NEUVE 8-9/05/2017	pyrimethanil (12)
239	85047/01 DAMPICOURT 8-9/05/2017	prothioconazole-desthio (3), triphenylphosphate (23)
240	82003/01 BASTOGNE RHIN 8-9/05/2017	triphenylphosphate (14)
241	53/2/4/040 METTET - SAINT GERARD BURE - 31505 - 17/05/2017	cyproconazole (6)
242	53065/01 WASMUEL 16-17/05/2017	azoxystrobin (5), cyproconazole (9), prothioconazole- desthio (12), permethrin (44), pyrimethanil (5), triphenylphosphate (45)
243	STEP1	prothioconazole-desthio (7), triphenylphosphate (17)
244	62006/04 AWANS-OTHEE 29-30/05/2017	cyproconazole (18), iprodione (12), myclobuthanil (4), prothioconazole-desthio (8), triphenylphosphate (11)
245	91143/04 VRESSE-SUR-SEMOIS 29-30/05/2017	triphenylphosphate (7)
246	STEP1	azoxystrobin (3), prothioconazole-desthio (7), triphenylphosphate (15)
247	51008/06 ELLIGNIES-SAINTE-ANNE 31/05-01-06/2017	chlorpyrifos-ethyl (17), procymidone (8), prothioconazole-desthio (533)
248	56022/01 GRAND-RENG 30-31/05/2017	azoxystrobin (3), cyproconazole (9), prothioconazole-desthio (10), triphenylphosphate (10)

N°	N° échantillon	Résidus (teneur en ng/L)
249	IBGE STEP SUD Bruxelles	azoxystrobin (1), prothioconazole-desthio (3), triphenylphosphate (28)
252	EPO3	triphenylphosphate (27)
253	82009/05 HOLLANGE 29-30/05/2017	prothioconazole-desthio (72)

D = molécule détectée mais < LOQ

7. Analyse et conclusion

Pour les **perturbateurs endocriniens de catégorie 1** (au moins un cas avéré scientifiquement *in vivo*) : on ne retrouve que la **bifenthrin**, la **cyhalothrin**, le **chlordane** et la **procymidone**.

La **bifenthrin** est retrouvée dans les échantillons suivants à des concentrations inférieures à 20 ng/L ;

N°	Point de prélèvement	Résidus (teneur en ng/L)
16	1259-20150616	**bifenthrin (D)**, chlorpyrifos-ethyl (389), chlorpyrifos-methyl (17), cyfluthrin (23), cypermethrin (29), permethrin (22), prothioconazole-desthio (20), triphenylphosphate (12)
229	62063/01 Liège Sclessin 24-25/04/2017	pyrimethanil (8), **bifenthrin (4)**, triphenylphosphate (9)
231	92094/04 NAMUR-BRUMAGNE 23-24/04/2017	chlorpyrifos-methyl (7), chlorpyrifos-ethyl (751), **bifenthrin (14)**, cyfluthrin (27), cypermethrin (25), permethrin (98), triphenylphosphate (74),
232	63058/04 Wegnez 2-3/05/2017	azoxistrobin (10), **bifenthrin (D)**, pyrimethanil (8), triphenylphosphate (60)

La **cyhalothrin** est retrouvée dans les échantillons suivants (exceptés les 11 premiers échantillons utilisés pour la mise au point de la méthode) à des concentrations inférieures à la limite de quantification ou proches de 20 ng/L ;

N°	Point de prélèvement	Résidus (teneur en ng/L)
12	400-20150616	azoxystrobin (15), chlorpyrifos-ethyl (361), chlorpyrifos-methyl (21), cyfluthrin (63), **cyhalothrin (25)**, cypermethrin (20), cyproconazole (17), permethrin (D), prothioconazole-desthio (30), pyrimethanil (8), triphenylphosphate (11)
14	630-20150616	chlorpyrifos-ethyl (106), **cyhalothrin (19)**, cyproconazole (12), prothioconazole-desthio (58), triadimenol (12), triphenylphosphate (D)
49	3315-20150814	chlorpyrifos-ethyl (9), **cyhalothrin (D)**, cyproconazole (8) , triphenylphosphate (D)
50	4110-20150819	**cyhalothrin (D)**, prothioconazole-desthio (21), triphenylphosphate (D)
51	4130-20150819	**cyhalothrin (26)**
124	2872-Eben-Emael P1 Chlor-10/05/2016	**cyhalothrin (7)**

Les échantillons 12, 16 et 231 contiennent différents pyréthrinoïdes. Ces échantillons devraient probablement pouvoir être caractérisés par un usage non-agricole. La beta-cyfluthrine et la lambda-cyahalothrine sont homologuées pour des usages agricoles en Belgique (voir annexe 3, ci-après).

Le **chlordane** est retrouvé à des concentrations proches de 20 ng/L dans les échantillons suivants qui correspondent exclusivement à des eaux de ruissellements ;

N°	Point de prélèvement	**Résidus (teneur en ng/L)**
94	4-Eaux de ruissellement-Giser BV de Chastres-28/01/2016	azoxystrobin (D), **chlordane (14)**, chlorpyrifos-ethyl (D), triphenylphosphate (16)
148	3-BV de Chastres-23/06/2016	azoxystrobin (4), **chlordane (16)**, cyproconazole (161), prothioconazole (267), triadimenol (14), triphenylphosphate (81)
149	4-BV de Chastres-23/06/2016	azoxystrobin (10), **chlordane (17)**, cyproconazole (206), prothioconazole (672), triadimenol (23)

La **procymidone** n'est retrouvée que dans l'échantillon numéro CRA-W 247 repris ci-dessous ;

N°	Point de prélèvement	**Résidus (teneur en ng/L)**
247	51008/06 ELLIGNIES-SAINTE-ANNE 31/05-01-06/2017	chlorpyrifos-ethyl (17), **procymidone (8)**, prothioconazole-desthio (533)

Les **perturbateurs endocriniens de catégorie 2** (au moins un cas avéré scientifiquement en *in vitro*) : on ne retrouve que la **cypermethrin**, l'**iprodione,** la **permethrin** et le **triadimenol**.

La **cypermethrin** est retrouvée dans les échantillons suivants à des concentrations soit inférieures à la limites de quantification, soit à des concentrations légèrement supérieures à 20 ng/L ;

N°	Point de prélèvement	**Résidus (teneur en ng/L)**
12	400-20150616	azoxystrobin (15), chlorpyrifos-ethyl (361), chlorpyrifos-methyl (21), cyfluthrin (63), cyhalothrin (25), **cypermethrin (20)**, cyproconazole (17), permethrin (D), prothioconazole-desthio (30), pyrimethanil (8), triphenylphosphate (11)
15	360-20150616	azoxystrobin (15), chlorpyrifos-ethyl (28), chlorpyrifos-methyl (31), **cypermethrin (D)**, cyproconazole (38), prothioconazole-desthio (28), pyrimethanil (5), triadimenol (11), triphenylphosphate (32)
16	1259-20150616	bifenthrin (D), chlorpyrifos-ethyl (389), chlorpyrifos-methyl (17), cyfluthrin (23), **cypermethrin (29)**, permethrin (22), prothioconazole-desthio (20), triphenylphosphate (12)
223	52011/03 MONTIGNIES-SUR-SAMBRE 27-28/03/2017	**cypermethrin (23)**, triphenylphosphate (13)
231	92094/04 NAMUR-BRUMAGNE 23-24/04/2017	chlorpyrifos-methyl (7), chlorpyrifos-ethyl (751), bifenthrin (14), cyfluthrin (27), **cypermethrin (25)**, permethrin (98), triphenylphosphate (74),

L'**iprodione** est retrouvé dans les échantillons suivants;

N°	Point de prélèvement	**Résidus (teneur en ng/L)**
62	670-20150908	azoxystrobin (22), cyproconazole (D), **iprodione (D)**, prothioconazole-desthio (D), pyrimethanil (D), triphenylphosphate (11)
118	30312-Calvaire des Six Chemins II 6,5M-3/05/2016	iprodione (9)
201	4-Giser - BV de Chastres-18/11/2016	cyproconazole (7), **iprodione (55),** prothioconazole-desthio (11)
236	25112/01 BASSE WAVRE (Dyle) 8-9/05/2017	azoxystrobin (7), **iprodione (14)**, prothioconazole-desthio (7), pyrimethanil (12), triphenylphosphate (17)
244	62006/04 AWANS-OTHEE 29-30/05/2017	cyproconazole (18), **iprodione (12)**, myclobuthanil (4), prothioconazole-desthio (8), triphenylphosphate (11)

La **permethrin** est retrouvé dans les échantillons suivants;

N°	Point de prélèvement	**Résidus (teneur en ng/L)**
12	400-20150616	azoxystrobin (15), chlorpyrifos-ethyl (361), chlorpyrifos-methyl (21), cyfluthrin (63), cyhalothrin (25), cypermethrin (20), cyproconazole (17), **permethrin (D)**, prothioconazole-desthio (30), pyrimethanil (8), triphenylphosphate (11)
16	1259-20150616	bifenthrin (D), chlorpyrifos-ethyl (389), chlorpyrifos-methyl (17), cyfluthrin (23), cypermethrin (29), **permethrin (22)**, prothioconazole-desthio (20), triphenylphosphate (12)
30	630-20150714	**permethrin (D)**, prothioconazole-desthio (15), triphenylphosphate (D)
61	630-20150908	azoxystrobin (11), **permethrin (D)**, prothioconazole-desthio (D), triphenylphosphate (D)
120	4424-Doux-Fonds G1 EB-9/05/2016	azoxystrobin (46), **permethrin (19)**, triphenylphosphate (12)
216	21135-Rejet du CHU de Godinne-06/12/2016	**permethrin (14)**, triphenylphosphate (34)
218	21102-Rejet du CHU de Liège-06/12/2016	**permethrin (156)**

220	21104-Charleroi - Hopital Marie Curie (rejet Fosse aile C)-13/12/2016	azoxistrobin (4), chlorpyrifos-ethyl (37), **permethrin (30)**, pyrimethanil (2) , triphenylphosphate (84)
222	21106-Charleroi - Hopital Marie Curie (rejet aile F-Sortie Parking)-13/12/2016	**permethrin (13)**, triphenylphosphate (376)
231	92094/04 NAMUR-BRUMAGNE 23-24/04/2017	chlorpyrifos-methyl (7), chlorpyrifos-ethyl (751), bifenthrin (14), cyfluthrin (27), cypermethrin (25), **permethrin (98)**, triphenylphosphate (74),
234	54007/01 MOUSCRON versant ESPIERRES 1-2/05/2017	permethrin (10), triphenylphosphate (10)
242	53065/01 WASMUEL 16-17/05/2017	azoxystrobin (5), cyproconazole (9), prothioconazole- desthio (12), **permethrin (44)**, pyrimethanil (5), triphenylphosphate (45)

Le **triadimenol** est retrouvé dans les échantillons suivants (148 et 149 étant des eaux de ruissellement) ;

N°	Point de prélèvement	**Résidus (teneur en ng/L)**
14	630-20150616	chlorpyrifos-ethyl (106), cyhalothrin (19), cyproconazole (12), prothioconazole-desthio (58), **triadimenol (12)**, triphenylphosphate (D)
15	360-20150616	azoxystrobin (15), chlorpyrifos-ethyl (28), chlorpyrifos-methyl (31), cypermethrin (D), cyproconazole (38), prothioconazole-desthio (28), pyrimethanil (5), **triadimenol (11)**, triphenylphosphate (32)
27	5720-20150707	cyproconazole (D), prothioconazole-desthio (15), **triadimenol (D)**
148	3-BV de Chastres-23/06/2016	azoxystrobin (4), chlordane (16), cyproconazole (161), prothioconazole (267), **triadimenol (14)**, triphenylphosphate (81)
149	4-BV de Chastres-23/06/2016	azoxystrobin (10), chlordane (17), cyproconazole (206), prothioconazole (672), **triadimenol (23)**

Echantillons SEMTEP

Globalement pas de résidus retrouvés.

Echantillons de STEP

Les échantillons de numéro CRA-W de 217 à 253 reprennent principalement les échantillons de STEP et constituent les échantillons où les concentrations en résidus mesurées sont les plus élevées si on excepte les eaux de ruissellements.

Pour obtenir une vue d'ensemble sur les données concernant les pesticides suspectés d'être perturbateurs endocriniens, il faudra recouper les données reprises dans ce rapport final avec les données obtenues par les analyses en chromatographie gazeuse réalisées par le CRA-W et les analyses réalisées par la SWDE pour d'autres pesticides et l'ISSeP pour les métabolites de certains pesticides.

Gembloux, le 31 mars 2015.

Lic. Alain DELVAUX,
Responsable analytique.

Ir. Gilles ROUSSEAU,
Directeur d'étude.

Dr. ir. Olivier PIGEON,
Coordinateur d'Unité de Recherche.

Annexe 1 :

- **Liste par catégories des substances actives extraites de la base de données EDs (Endocrinian Disruptors database) et analysées uniquement par GC-MS/MS**

EDS Database: Categorisation

NO	CASNR:	NAME:	HH	WL	Overall	No of records: Reference decision	Short Overview:
666	2593-15-9	Etridiazole	CAT2	CAT3b	CAT2	BKH 2002	HH WL
549	82657-04-3	Bifenthrin (@Talstar)	CAT1	CAT3b	CAT1	BKH 2002	HH WL
548	91465-08-6	Cyhalothrin (@Karate)	CAT1	CAT3b	CAT1	BKH 2002	HH WL
523	2921-88-2	Chlorpyrifos	CAT3a	CAT3b	CAT3a	BKH 2002	HH WL
91	52645-53-1	Permethrin	CAT2	CAT3b	CAT2	BKH 2002	HH WL
89	51630-58-1	Fenvalerate	CAT2	CAT2	CAT2	BKH 2002	HH WL
86	52918-63-5	Deltamethrin	CAT1	CAT2	CAT1	BKH 2002	HH WL
85	52315-07-8	Cypermethrin	CAT3a	CAT2	CAT2	BKH 2002	HH WL
113	50471-44-8	Vinclozolin	CAT1	CAT3	CAT1	EM 1999	HH WL
51	36734-19-7	Iprodione	CAT2	CAT3	CAT2	EM 1999	HH WL
11	12789-03-6	Chlordane	CAT1	CAT2	CAT1	EM 1999	HH WL

HH impact on Human Health
WL impact on Wild Life
CAT1 au moins un cas avéré scientifiquement en in vivo
CAT2 au moins un cas avéré scientifiquement en in vitro
CAT3a pas de données scientifiques
CAT3b pas de données

- **Données scientifiques accréditant le rôle de perturbateur endocrinien en santé humaine (données extraites de la base de données EDs) pour les substances actives analysées en GC-MS/MS.**

Bifenthrin (CAT 1)

Details — SHORT OVERVIEW: HUMAN HEALTH RELEVANT EFFECTS DATA

Key	Chno	Name	Species/receptor	Effect	Crit.	Dose/ conc.	Unit	Test type		In file	RefID
☑ GFh286	549	Bifenthrin (@Talstar)	Rat, Male albino	Significant suppression T3 and T4; concomitant stimulation of TSH	LOEL	0.5	mg/animal	In vivo	+th	Yes	Akh96

Chlordane (CAT 1)

Details — SHORT OVERVIEW: HUMAN HEALTH RELEVANT EFFECTS DATA

Key	Chno	Name	Species/receptor	Effect	Crit.	Dose/ conc.	Unit	Test type		In file	RefID
☐ CGh1001	11	Chlordane	rat, Osborne-Mendel, 5 weeks old	an excess incidence of follicular-cell thyroid neoplasms	LOEL	121-203	mg/kg	In vivo	+th	No	nci77a
☐ CGh995	11	Chlordane	guinea pigs, males	degenerative changes in testes	LOEL	67	mg/kg bodyw	In vivo	+e	No	dat75
☐ CGh236	11	Chlordane	Human; MCF-7 cells	stimulation of proliferation	LOEL	30	uM	In vitro	-e	Yes	sot92

Cyhalothrin (-lambda) (CAT 1)

Details — SHORT OVERVIEW: HUMAN HEALTH RELEVANT EFFECTS DATA

Key	Chno	Name	Species/receptor	Effect	Crit.	Dose/ conc.	Unit	Test type		In file	RefID
☐ POh243	548	Cyhalothrin (@Karate)	Yeast, ER-a and coactivator TIF2		REC10	> 3*10-4	M	In vitro	-e	Yes	Nis00
☑ GFh285	548	Cyhalothrin (@Karate)	Rat, Male albino	Significant suppression T3 and T4; concomitant stimulation of TSH	LOEL	0.2	mg/animal	In vivo	+th	Yes	Akh96

Deltamethrin (CAT 1)

Details — SHORT OVERVIEW: HUMAN HEALTH RELEVANT EFFECTS DATA

Key	Chno	Name	Species/receptor	Effect	Crit.	Dose/ conc.	Unit	Test type		In file	RefID
☐ Gph115	86	Deltamethrin	Human, MFC-7 cells	Increased cell proliferation	NOEL	10	-M	In vitro	+e	Yes	And02
☐ CGh984	86	Deltamethrin	rat Charles River CD	no effect on the incidence of benign testicular tumours	NOEL	>50	mg/kg diet	In vivo	-e	No	gol80b/ric83
☑ Gph036	86	Deltamethrin	Rat, albino	Decreased weight of genital organs; increase in percentage dead and	LOEL	1	mg/kg body	In vivo	+e	Yes	abd94
☐ Gph026	86	Deltamethrin	Rabbit, male Bauscat	Decline in body weight, libido, sperm concentration and semen initial		1/10 and	mg/kg body	In vivo	+e	Yes	Sal88
☑ Gph025	86	Deltamethrin	Rabbit, male Bauscat	Decrease weights of testis and pituitary.		1/10 and	mg/kg	In vivo	+e	Yes	Sha88

Vinclozolin (CAT 1)

Details — SHORT OVERVIEW: HUMAN HEALTH RELEVANT EFFECTS DATA

Key	Chno	Name	Species/receptor	Effect	Crit.	Dose/ conc.	Unit	Test type		In file	RefID
CGh357	113	Vinclozolin		binding to the androgen receptor	Ki (inhibitio	500	uM	In vitro	+e	Yes	wal96
CGh330	113	Vinclozolin		inhibition of androgen binding to androgen receptor		>700	uM	In vitro	+e	Yes	kel94
CGh327	113	Vinclozolin	Rat	inhibited sexual development of males	LOEL	100	mg/kg	In vivo	+e	Yes	gra94
WWh027	113	Vinclozolin	Rat, male	High incidence of ectopic testes and prostate agenesis	LOEL	200	mg/kg body	In vivo	+e	Yes	gra94
POh044	113	Vinclozolin	Rat	Anti-androgen		100	ug/kg body	In vivo	+e	Yes	Kel94
POh043	113	Vinclozolin	Rat	Anti-androgen		100	ug/kg body	In vivo	+e	Yes	Gra94
GFh038	113	Vinclozolin	Monkey; kidney COS-1 and CV1	Metabolites (M1, M2): androgen agonist and antagonist effects			uM	In vitro	+e	Yes	Won95
GFh034	113	Vinclozolin	Rat, Sprague-Dawley, adult male	Metabolites (M1, M2) bind competetively to androgen receptor	Ki	M2: 9.7	uM	In vitro	+e	Yes	Kel94
GFh033	113	Vinclozolin	Rat, Long-Evans, Pregnant	Perinatal-induced agenesis of prostate and blocked testicular descent		200	mg/kg body	In vivo	+e	Yes	Gra94
GFh030	113	Vinclozolin	Rat, Sprague-Dawley, adult male	Altering expression of androgen-dependent genes		200	mg/kg body	In vivo	+e	Yes	Kel97
GFh028	113	Vinclozolin	Rat, Alpk:APfSD, immature	Increased weight (absolute/relative) of accessory sex organs		100	mg/kg	In vivo	+e	No	Ash97a
GFh027	113	Vinclozolin	Human	Antiandrogenic effects	NOEL	>73 (DCA:	ug/g creatini	Epidemiolog ical	-e	Yes	Zob95
GFh019	113	Vinclozolin	Rat, Wistar (WU) Hsd/Cpb spf	Affected offspring sex organ development and sire testicular		100	mg/kg body	In vivo	+e	Yes	Pie98

Cypermethrin (CAT 2)

Details — SHORT OVERVIEW: HUMAN HEALTH RELEVANT EFFECTS DATA

Key	Chno	Name	Species/receptor	Effect	Crit.	Dose/ conc.	Unit	Test type		In file	RefID
POh172	85	Cypermethrin	Yeast, ER-a and coactivator TIF2		REC10	> 1*10-4	M	In vitro	-e	Yes	Nis00
gphs0381	85	Cypermethrin	mouse male	Reproductive effects paternal effects spermatogenesis	TDLo	30	mg/kg	REP	+e	No	Rte01
gphs0378	85	Cypermethrin	chicken	Indocrine hypoglycemia Blood change in clotting factor	TDLo	69.993	mg/kg/ 21D-I	RDT	+e	No	Rte01
Gph109	85	Cypermethrin	Human, T-47D cells; Yeast	No effect on binding to the progesterone receptor		10	-M	In vitro	-e	Yes	Sum01
Gph105	85	Cypermethrin	HeLa cells (mammalian); yeast	No estrogenic or antiestrogenic activity at concentration tested	NOEL	10	-M	In vitro	-e	Yes	Sai00
Gph104	85	Cypermethrin	Rat, Sprague-Dawley female	No effect on LH stimulated steroidogenesis	NOEL	100	-M	In vitro	-e	Yes	Aba96

Etridiazole (CAT 2)

Details — SHORT OVERVIEW: HUMAN HEALTH RELEVANT EFFECTS DATA

Key	Chno	Name	Species/receptor	Effect	Crit.	Dose/ conc.	Unit	Test type		In file	RefID
POh126	666	Etridiazole	Rodent	Induced thyroid tumours				In vivo	+th	Yes	Hur98

Fenvalerate (CAT 2)

Details — SHORT OVERVIEW: HUMAN HEALTH RELEVANT EFFECTS DATA

Key	Chno	Name	Species/receptor	Effect	Crit.	Dose/ conc.	Unit	Test type		In file	RefID
POh173	89	Fenvalerate	Yeast, ER-a and coactivator TIF2		REC10	> 1*10-3	M	In vitro	-e	Yes	Nis00
gphs0424	89	Fenvalerate	mouse mle	Reproductive paternal effects spermatogenesis	TDLo	100	mg/kg	REP	+e	No	Rte01
POh113	89	Fenvalerate	Human skin fibroblasts and	Relative binding affinity; replacement of R1881 from AR				In vitro	-e	Yes	Eil90
CGh989	89	Fenvalerate	rat Sprague-Dawley	increased testes-to-body weight	LOEL	1000	mg/kg	In vivo	+e	Yes	par84a
POH087	89	Fenvalerate	Human T47D cells	Progesterone induced alkaline phosphatase production	EC	30	uM	In vitro	+e	Yes	Gar98
POH084	89	Fenvalerate	Human Ishikawa Vat-I cancer cells	Alkaline phosphatase production as indicator of estrogen activity	EC50	1,1	uM	In vitro	+e	Yes	Gar98

Permethrin (CAT 2)

Details — SHORT OVERVIEW: HUMAN HEALTH RELEVANT EFFECTS DATA

Key	Chno	Name	Species/receptor	Effect	Crit.	Dose/ conc.	Unit	Test type		In file	RefID
POh175	91	Permethrin	Yeast, ER-a and coactivator TIF2		REC10	> 1*10-4	M	In vitro	-e	Yes	Nis00
POh112	91	Permethrin	Human skin fibroblasts and	Relative binding affinity; replacement of R1881 from AR				In vitro	-e	Yes	Eil90
CGh982	91	Permethrin	rat, Sprague-Dawley females	decreased glycogen content of placentae	LOEL	2500	mg/kg	In vivo	+e	Yes	spe82
CGh976	91	Permethrin	rat	thyroid changes	LOEL	50	mg/kg/day	In vivo	+th	No	---
POH088	91	Permethrin	Human T47D cells	Progesterone induced alkaline phosphatase production	EC	30	uM	In vitro	-e	Yes	Gar98
POH083	91	Permethrin	Human Ishikawa Vat-I cancer cells	Alkaline phosphatase production as indicator of estrogen activity	NOEL	>=30	uM	In vitro	-e	Yes	Gar98

Chlorpyrifos (CAT 3)

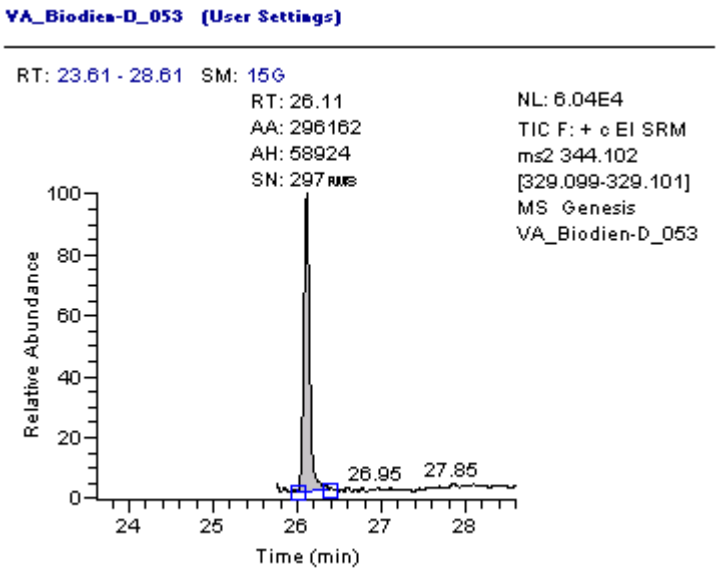
Details — SHORT OVERVIEW: HUMAN HEALTH RELEVANT EFFECTS DATA

Key	Chno	Name	Species/receptor	Effect	Crit.	Dose/ conc.	Unit	Test type		In file	RefID
LBh027	523	Chlorpyrifos	Human placental microsomes	Aromatase activity [3H]20 (dpm)	IC50	50	uM	In vitro	-e	Yes	vin00
Gph116	523	Chlorpyrifos	Human, MFC-7 cells	Increased cell proliferation, increased ER transactivation gene response	LOEL	25	-M	In vitro	+e	Yes	And02
Gph034	523	Chlorpyrifos	Rat	Earlier onset on reproductive maturation, increase in GnRH mRNA	LOEL	1	mg/kg	In vivo	+e	Yes	gor01
Gph033	523	Chlorpyrifos	Rat, male Sprague-Dawley	Testicular damage		¾ LD50		In vivo	+e	Yes	Mik79
Gph032	523	Chlorpyrifos	Sheep, female polypay	Decresed T4 concentrations, increased serum concentrations of	LOEL	12,5	mg/kg	In vivo	+th	Yes	Raw98
Gph031	523	Chlorpyrifos	Human, oestrogen receptor	No increase in cell proliferation	NOEL	>10	-M	In vitro	-e	Yes	Vin99

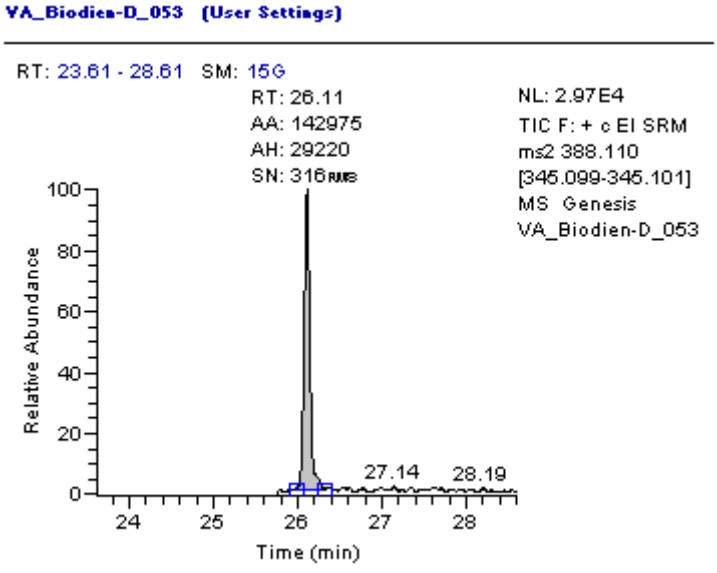
Annexe 2 :

- **Chromatogrammes représentatifs des analyses par GC-MS/MS (Référence 5 ng/ml en matrice en fiole d'injection correspondant à 20 ng/litre dans l'échantillon)**

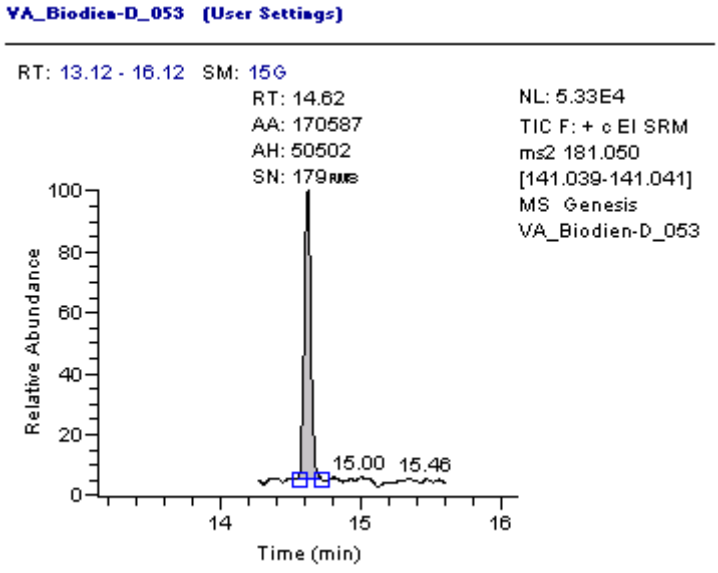
Azoxystrobin - 344.102>329.1



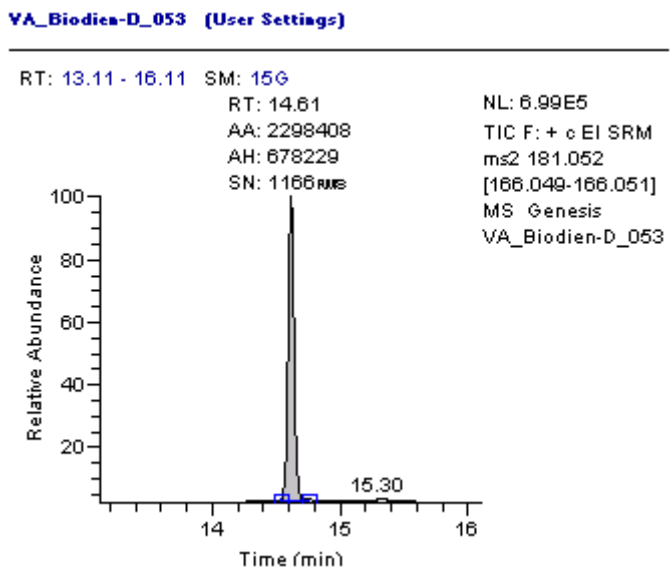
Azoxystrobin - 388.11>345.1



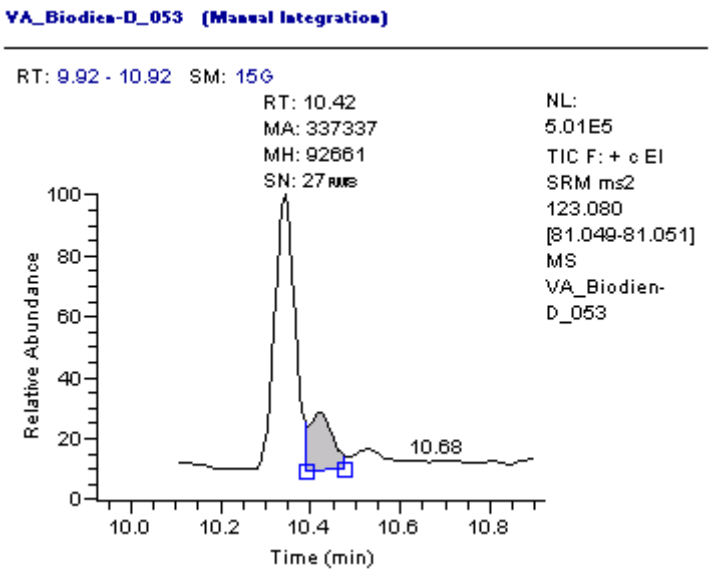
Bifenthrin - 181.05>141.04



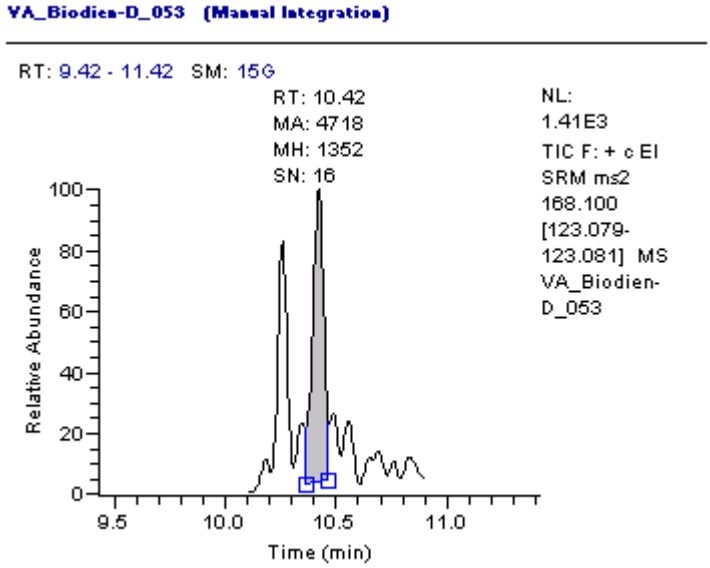
Bifenthrin - 181.052>166.05



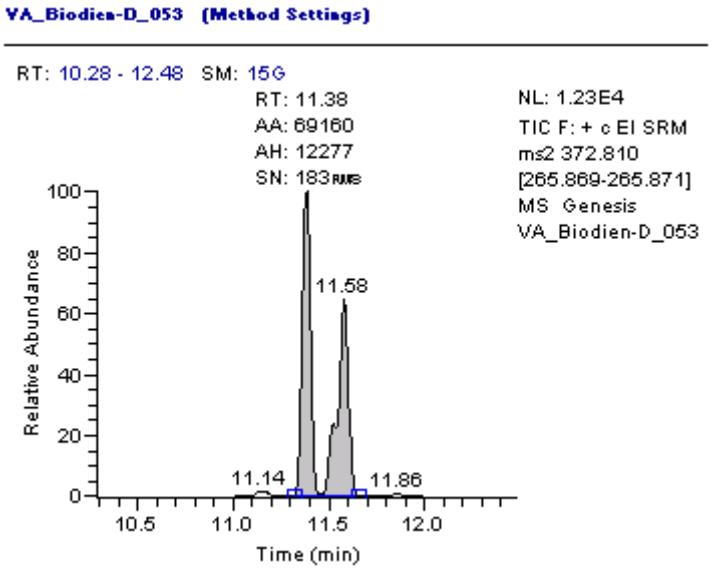
Bioallethrin - 123.08>81.05



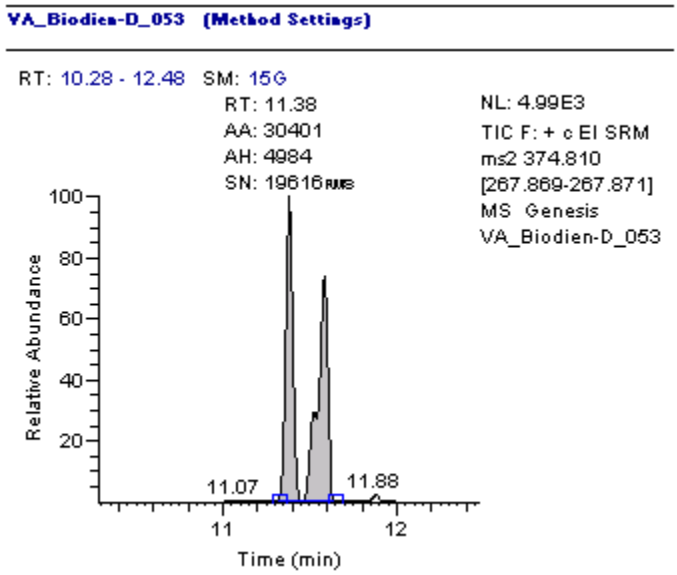
Bioallethrin - 168.1>123.08



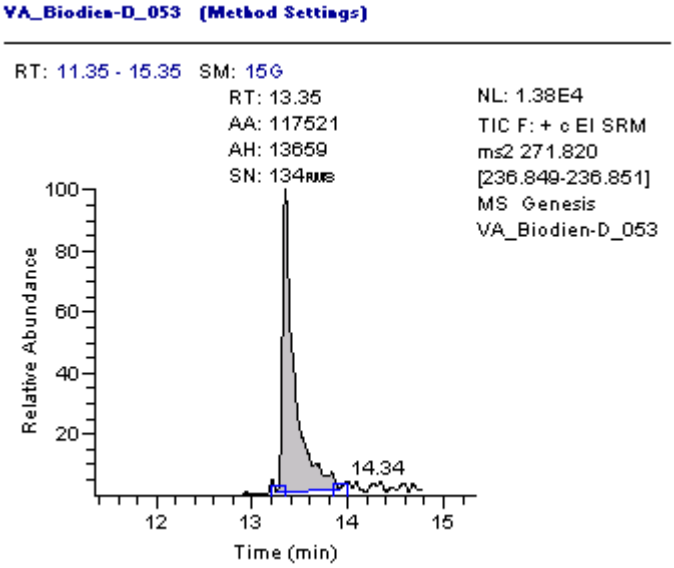
Chlordane (somme des isomères) - 372.81>265.87



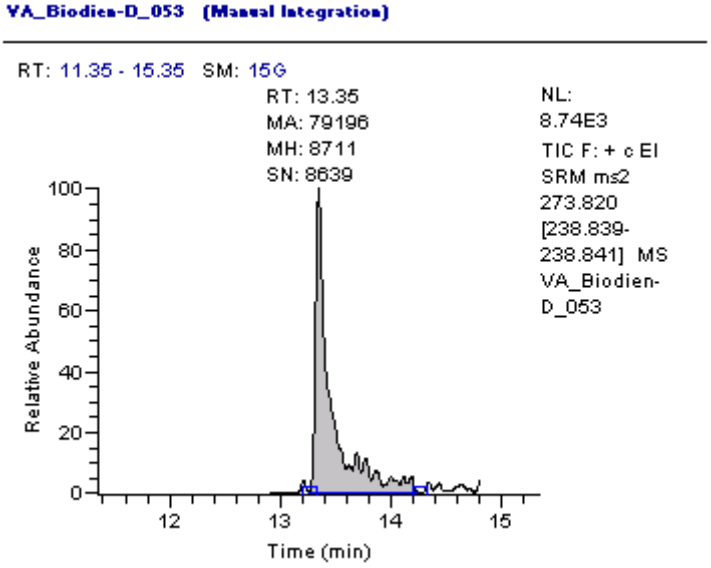
Chlordane (somme des isomères) - 374.81>267.87



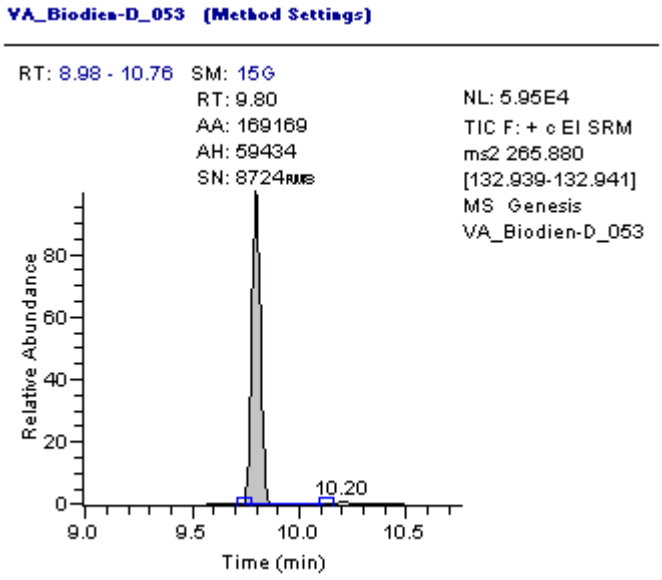
Chlordecone - 271.82>236.85



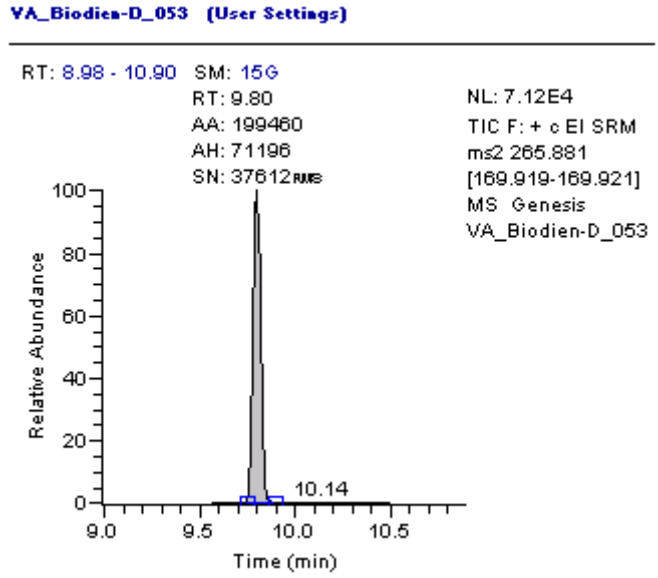
Chlordecone - 273.82>238.84



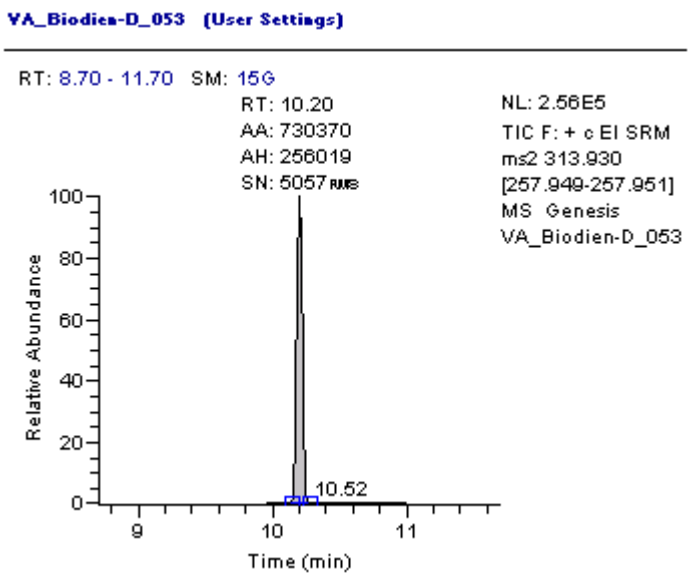
Chlorothalonil - 265.88>132.94



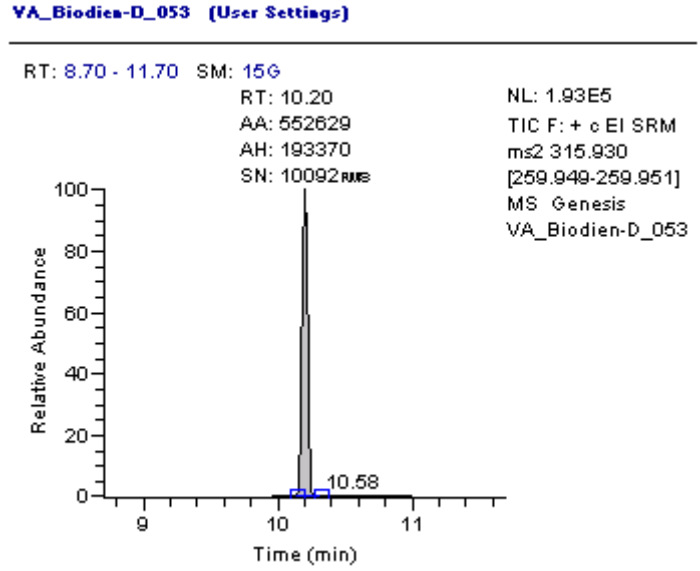
Chlorothalonil - 265.881>169.92



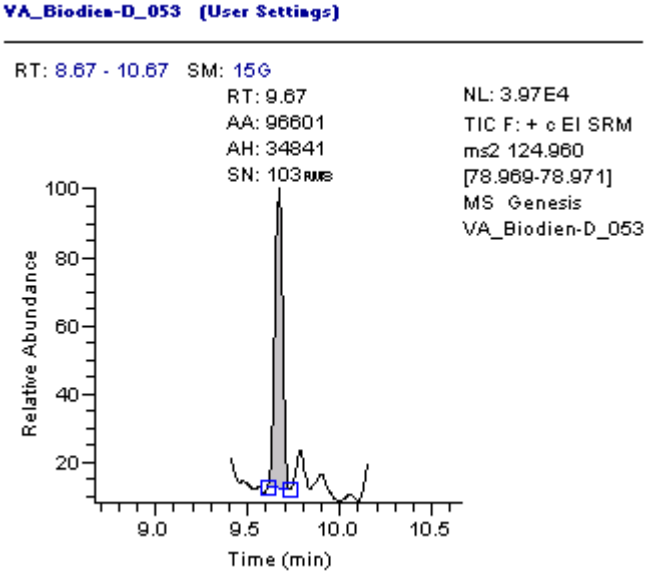
Chlorpyrifos (-ethyl) - 313.93>257.95



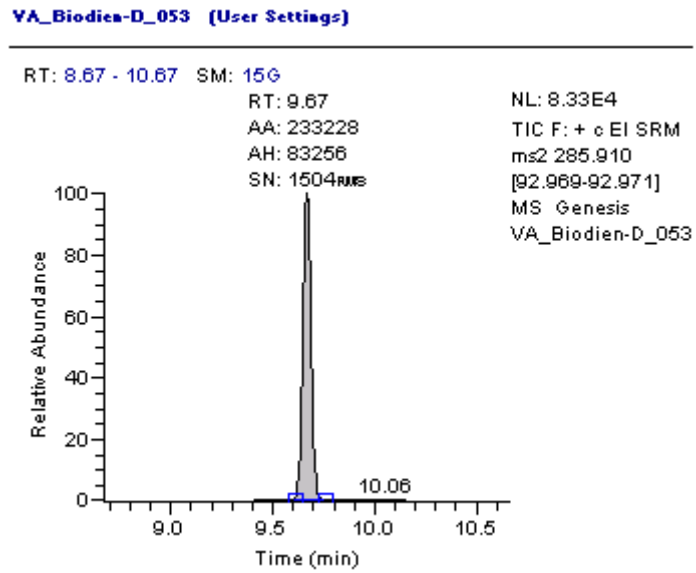
Chlorpyrifos (-ethyl) - 315.93>259.95



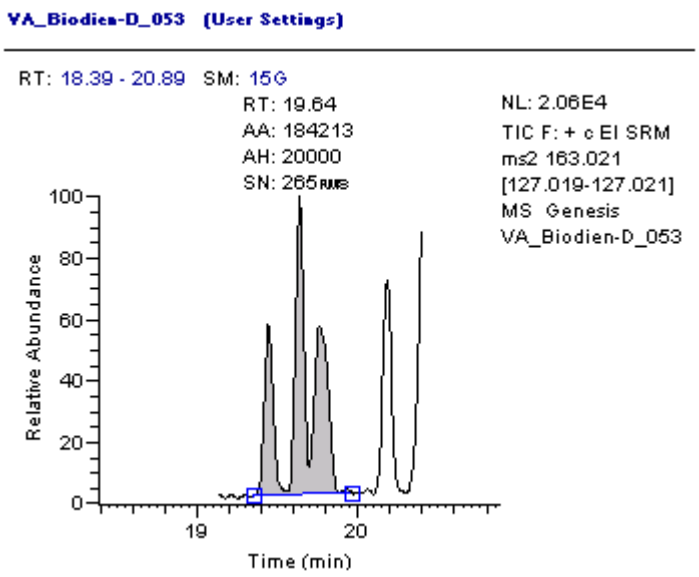
Chlorpyrifos-methyl - 124.96>78.97



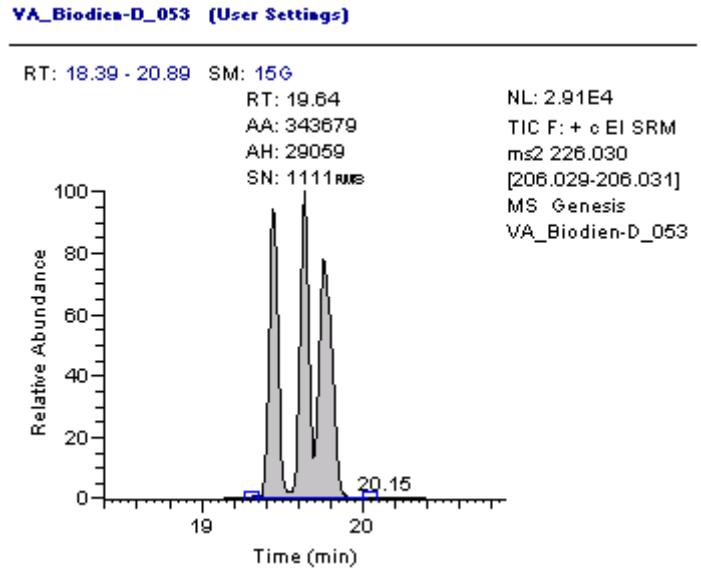
Chlorpyrifos-methyl - 285.91>92.97



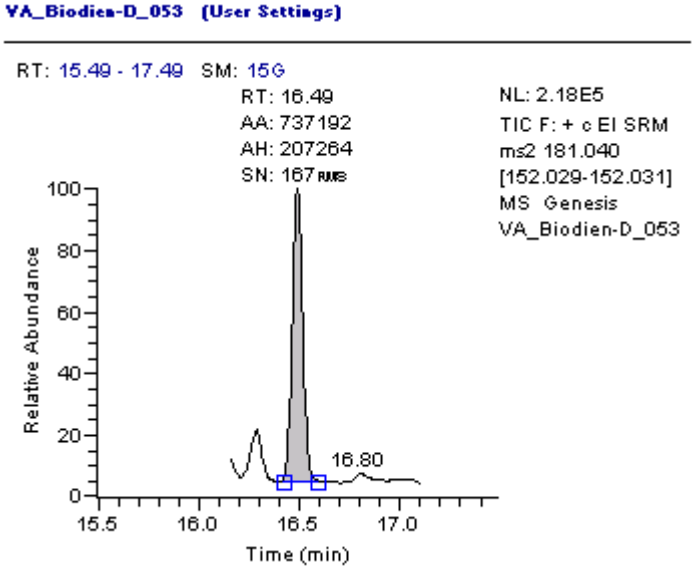
Cyfluthrin (somme des isomères) - 163.021>127.02



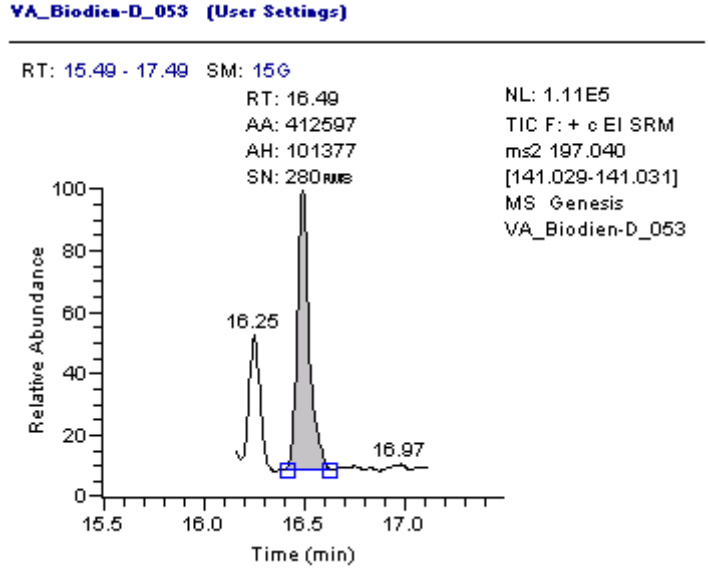
Cyfluthrin (somme des isomères) - 226.03>206.03



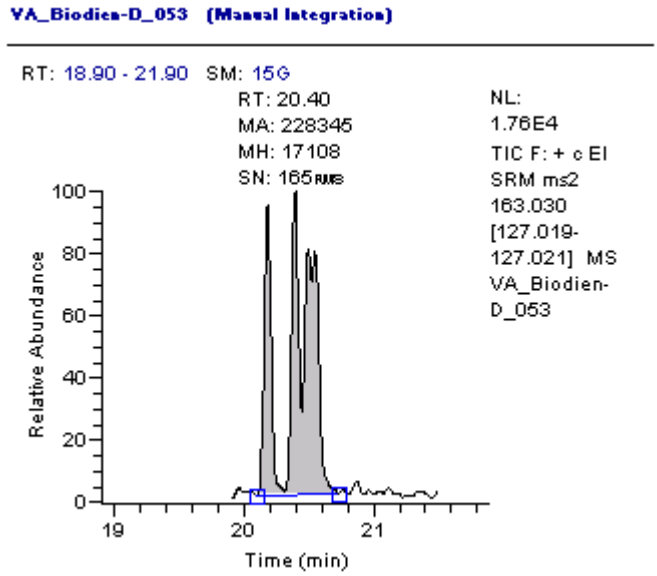
Cyhalothrin - 181.04>152.03



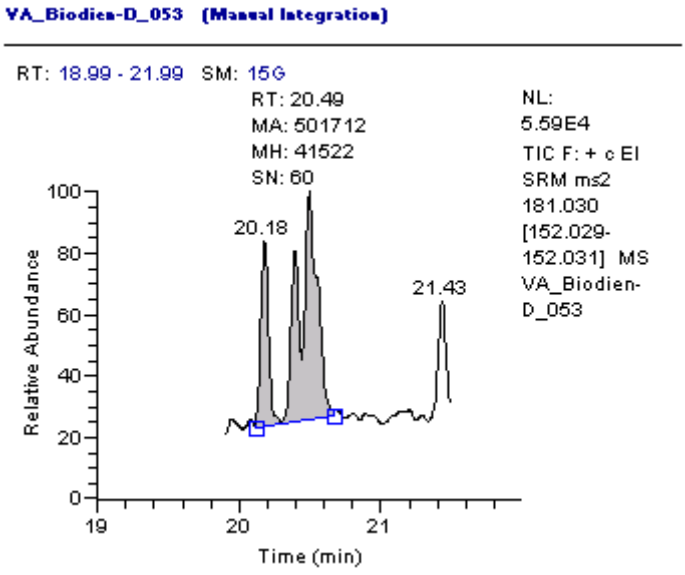
Cyhalothrin - 197.04>141.03



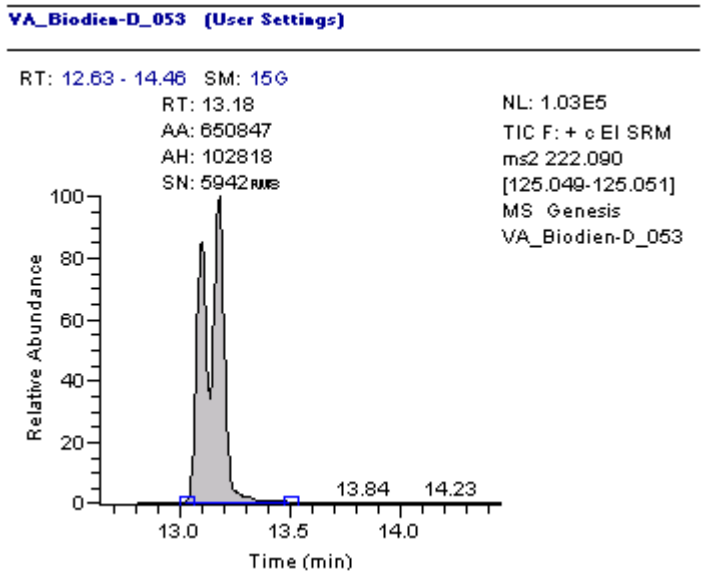
Cypermethrin (somme des isomères) - 163.03>127.02



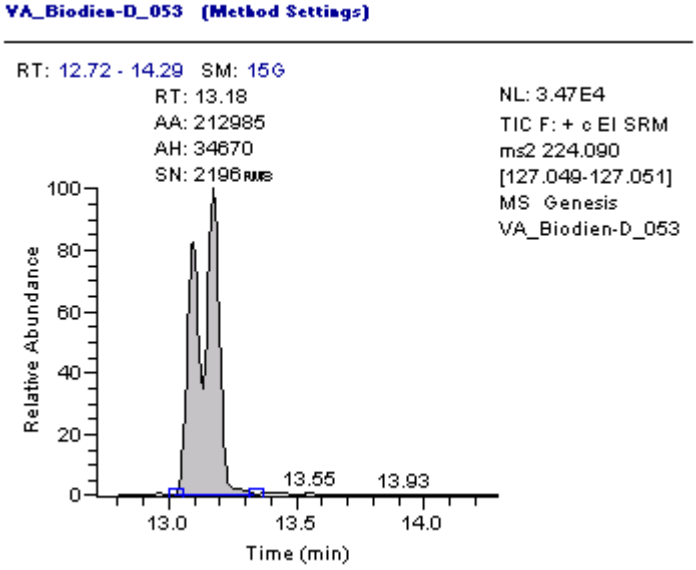
Cypermethrin (somme des isomères) - 181.03>152.03



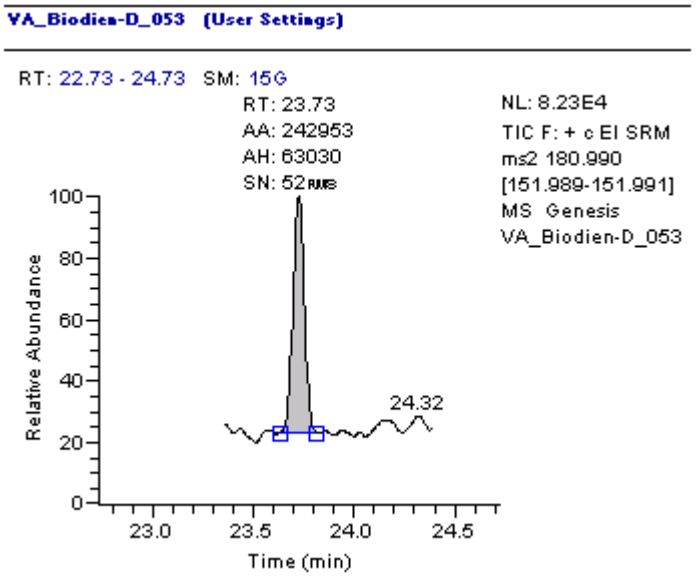
Cyproconazole - 222.09>125.05



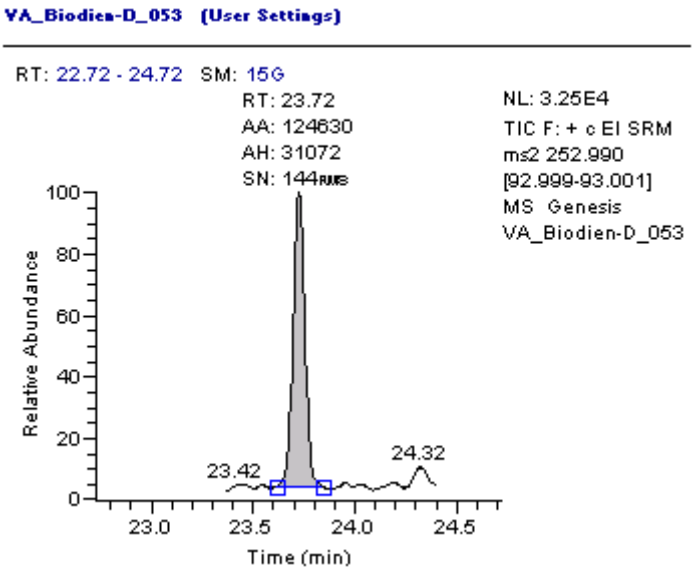
Cyproconazole - 224.09>127.05



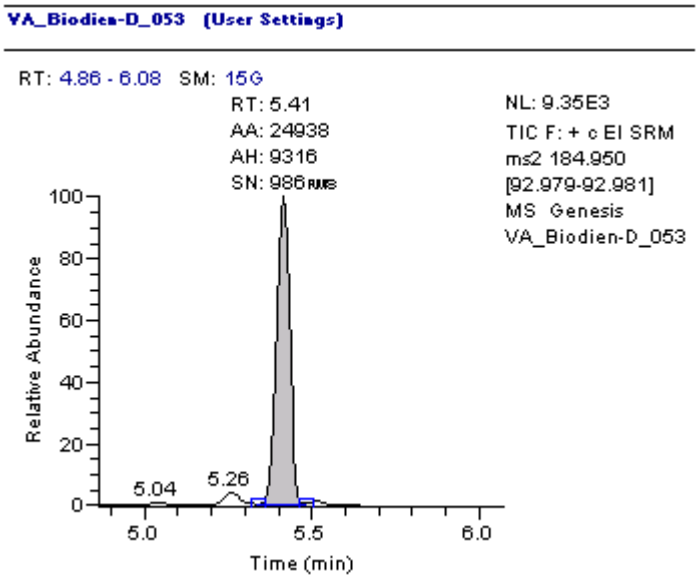
Deltamethrin - 180.99>151.99



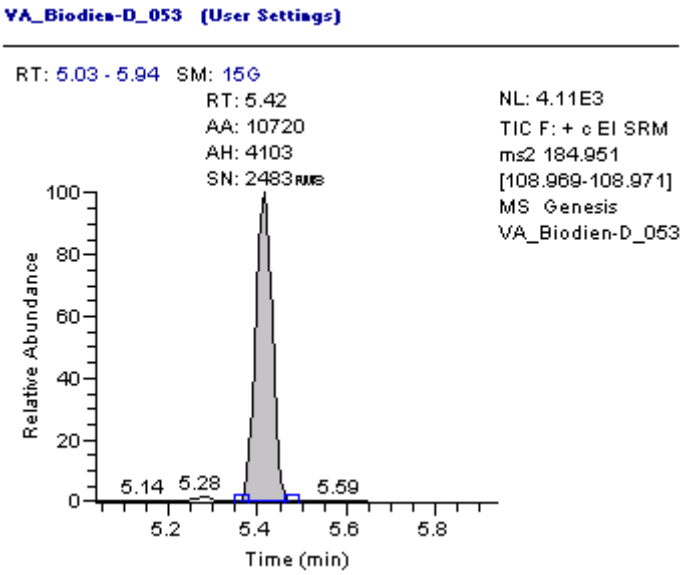
Deltamethrin - 252.99>93



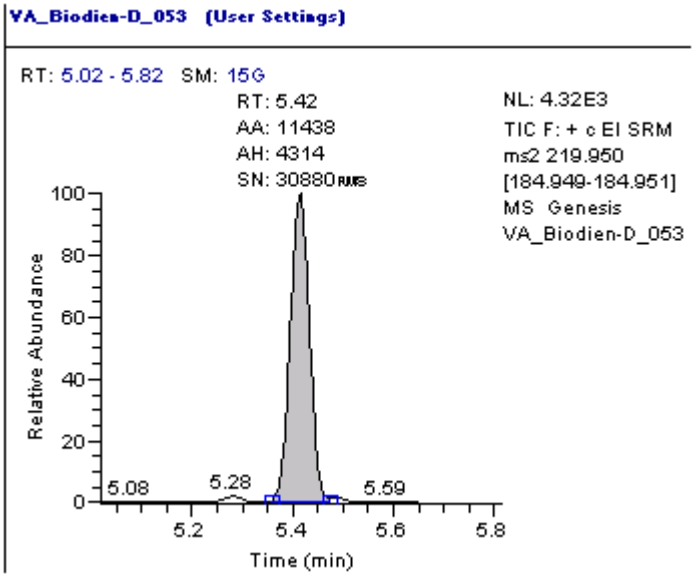
Dichlorvos - 184.95>92.98



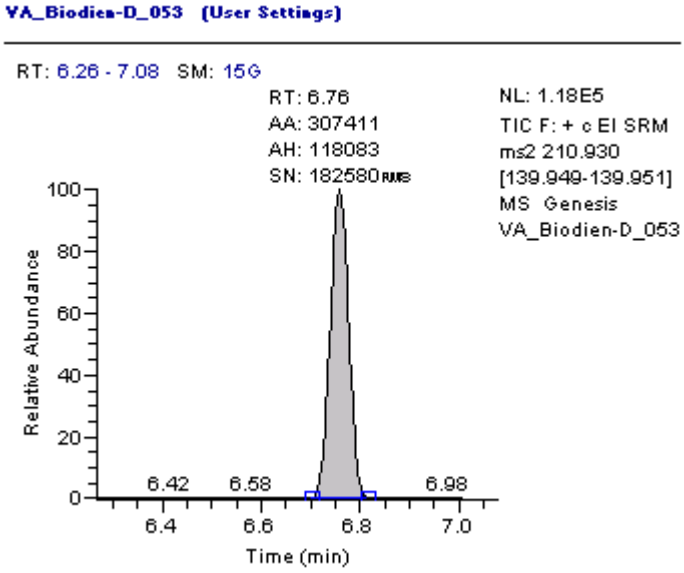
Dichlorvos - 184.951>108.97



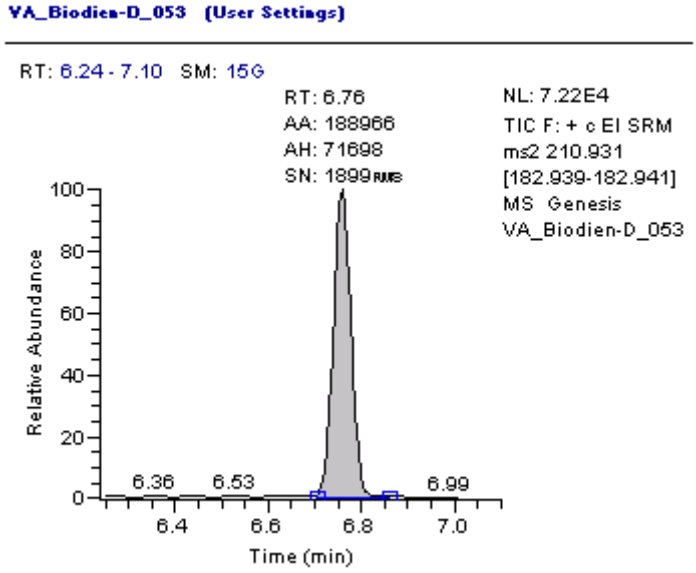
Dichlorvos - 219.95>184.95



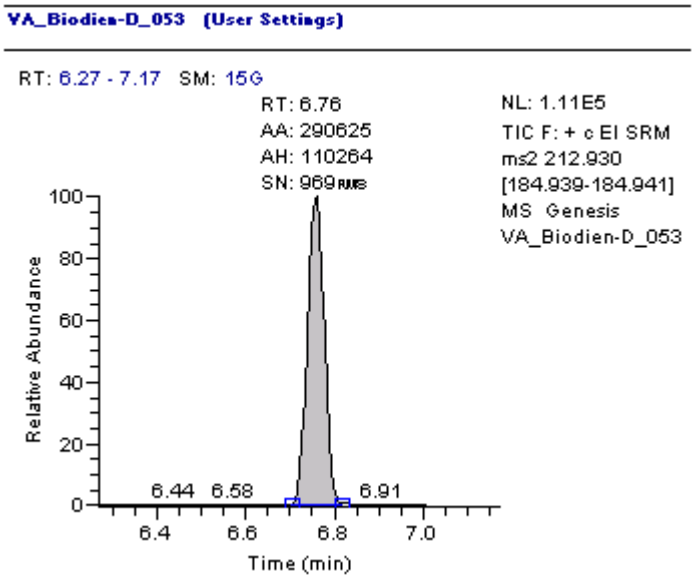
Etridiazole - 210.93>139.95



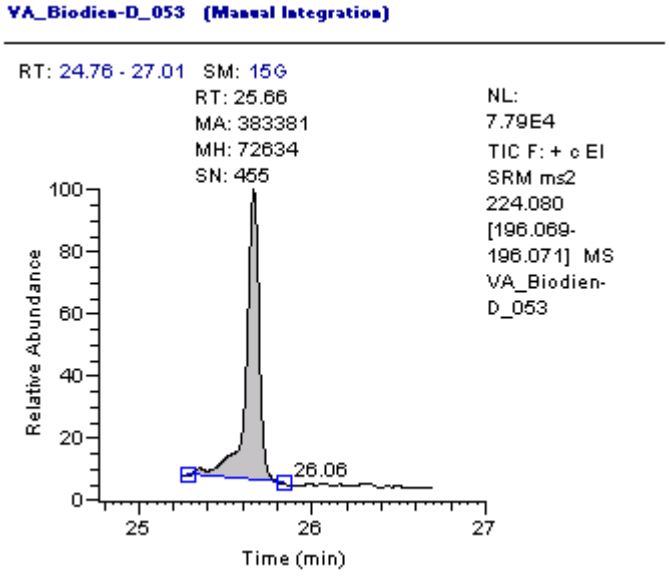
Etridiazole - 210.931>182.94



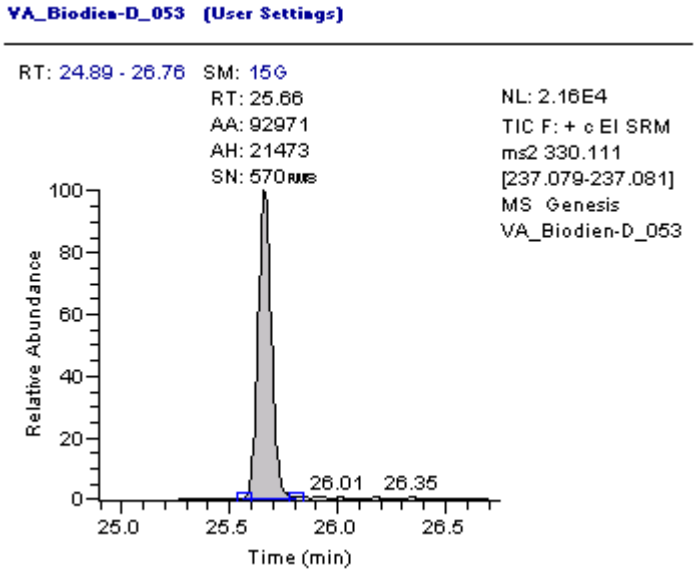
Etridiazole - 212.93>184.94



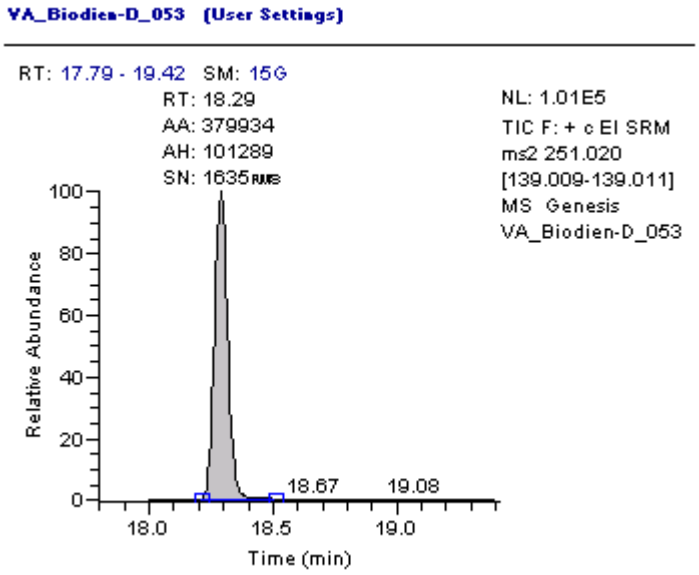
Famoxadone- 224.08>196.07



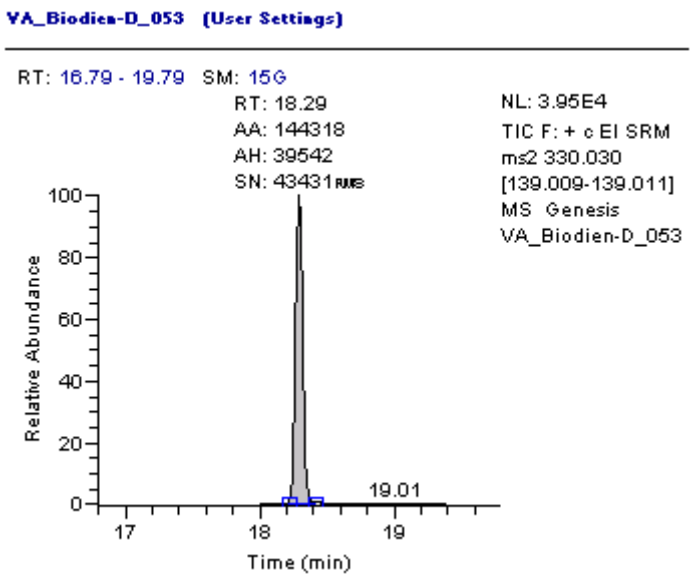
Famoxadone- 330.111>237.08



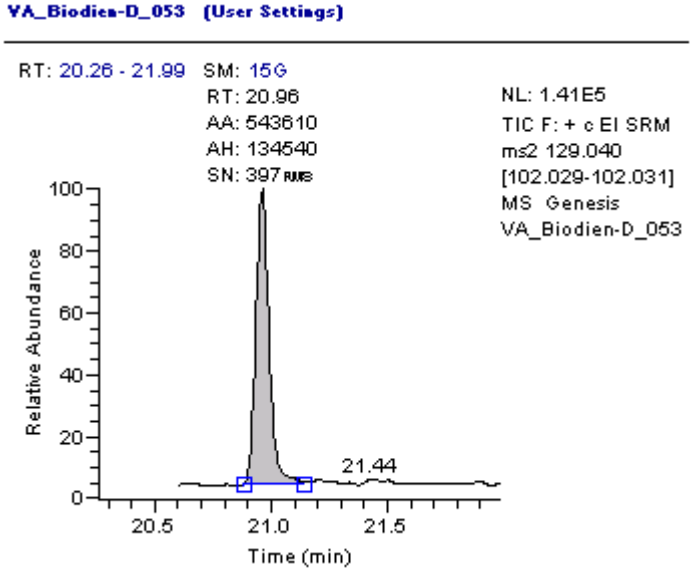
Fenarimol - 251.02>139.01



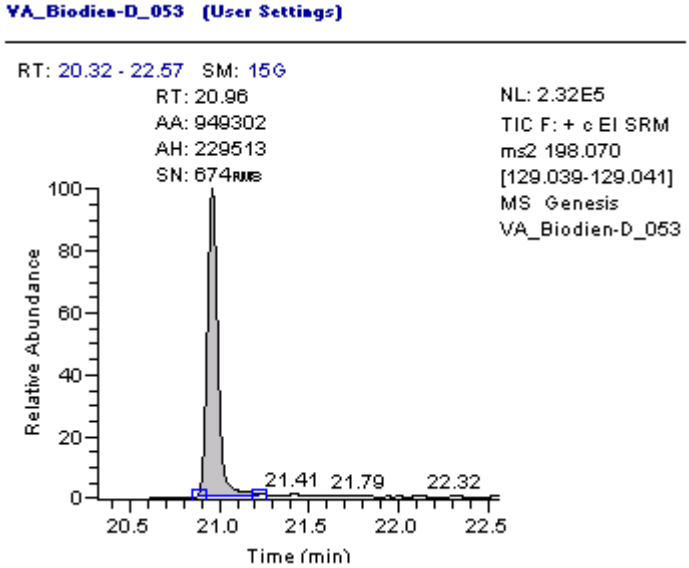
Fenarimol - 330.03>139.01



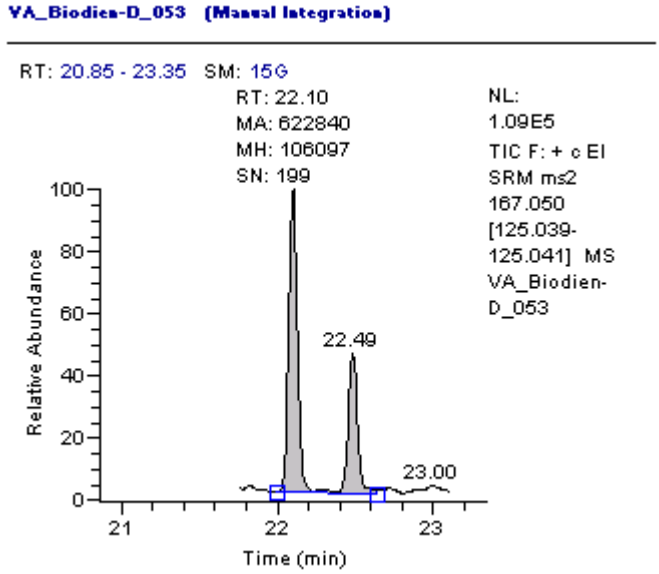
Fenbuconazole - 129.04>102.03



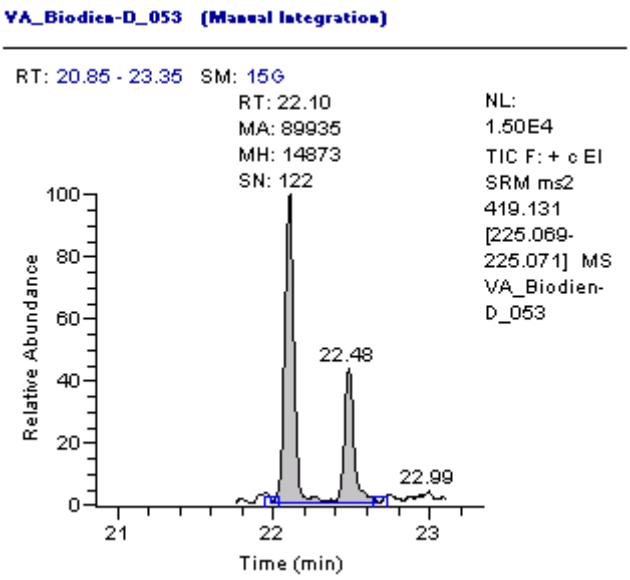
Fenbuconazole - 198.07>129.04



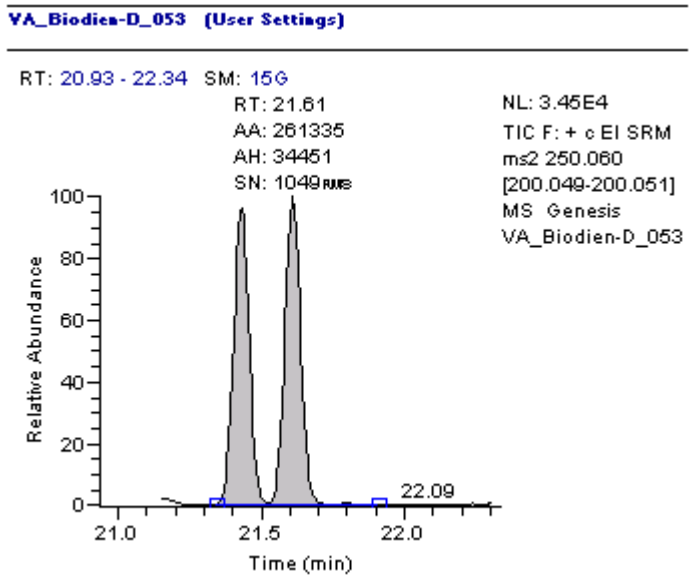
Fenvalerate (somme des isomères) - 167.05>125.04



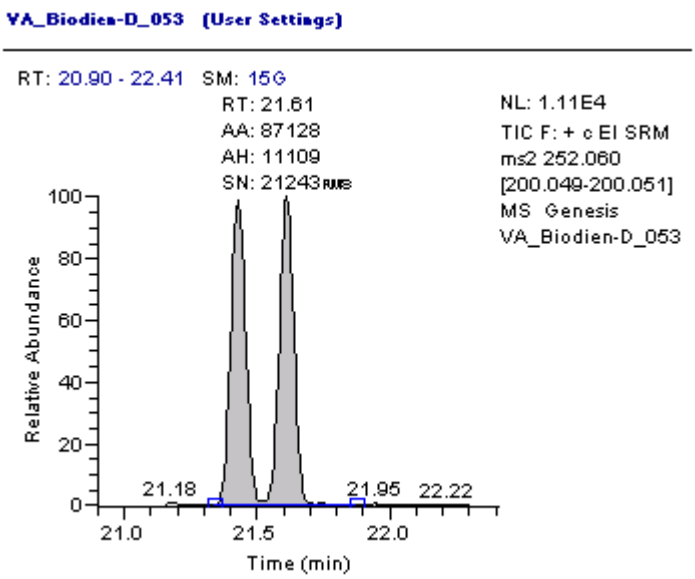
Fenvalerate (somme des isomères) - 419.131>225.07



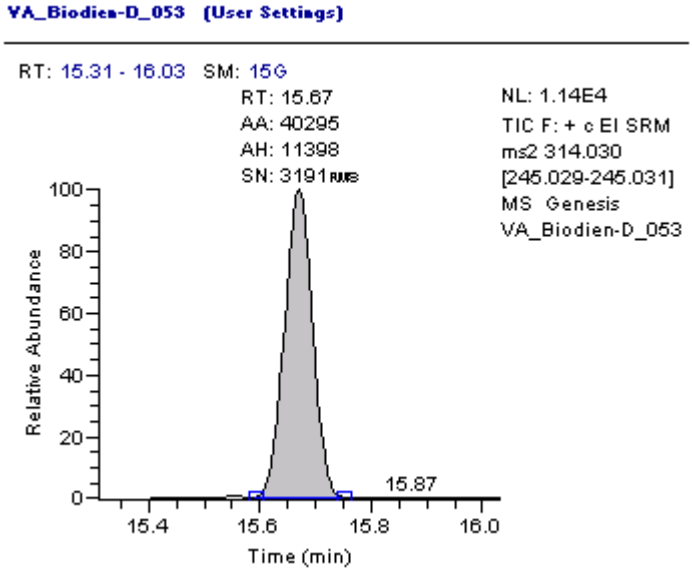
Fluvalinate (somme des isomères) - 250.06>200.05



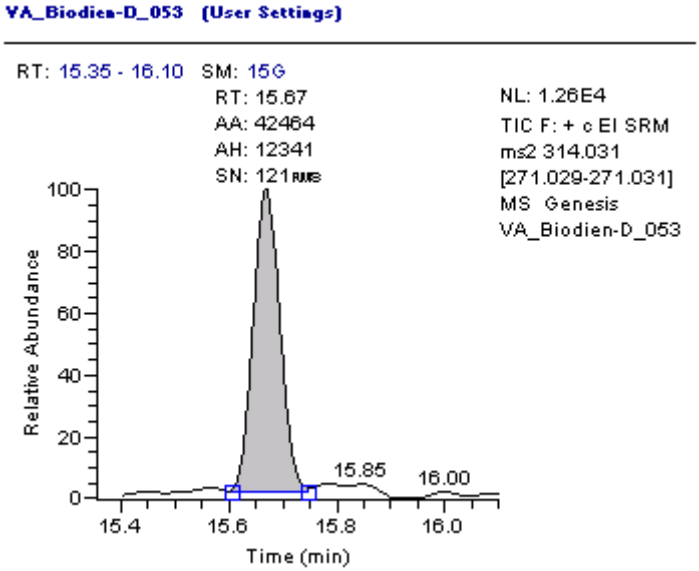
Fluvalinate (somme des isomères) - 252.06>200.05



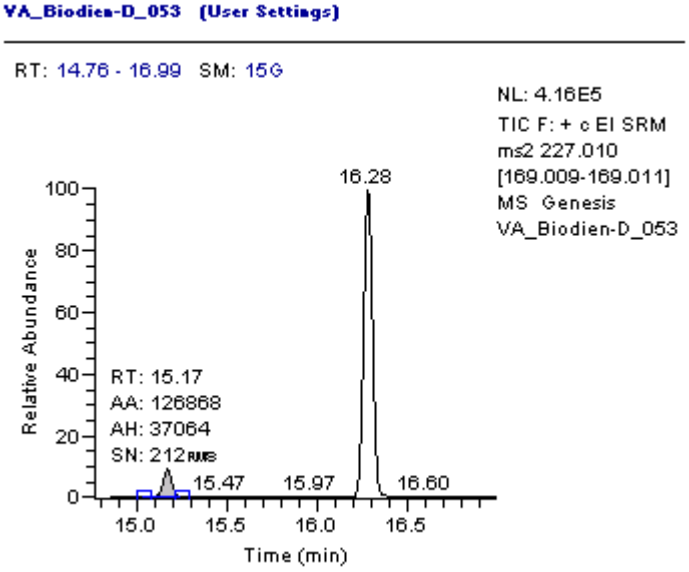
Iprodione - 314.03>245.03



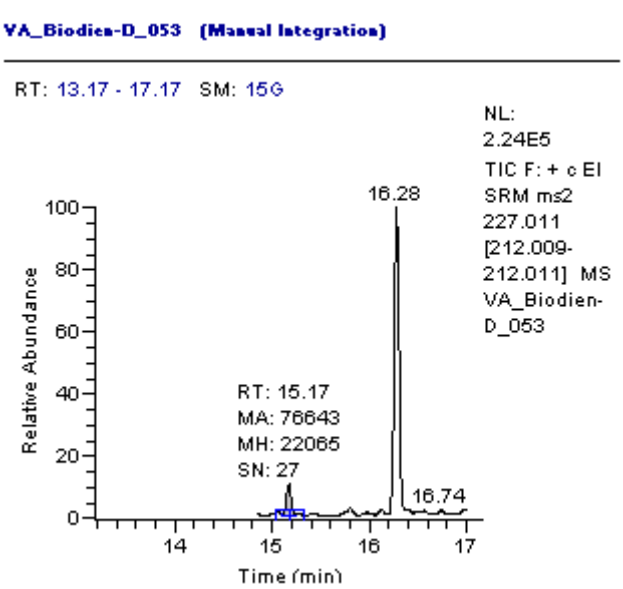
Iprodione - 314.031>271.03



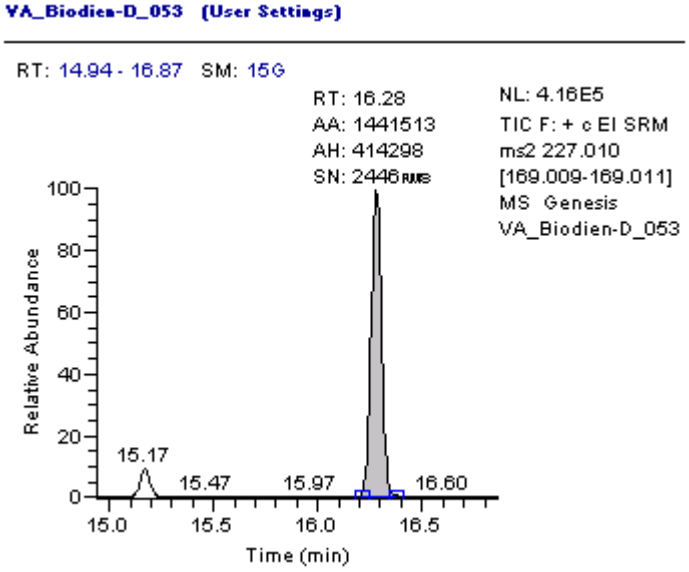
Methoxychlor (isomère I) - 227.01>169.01



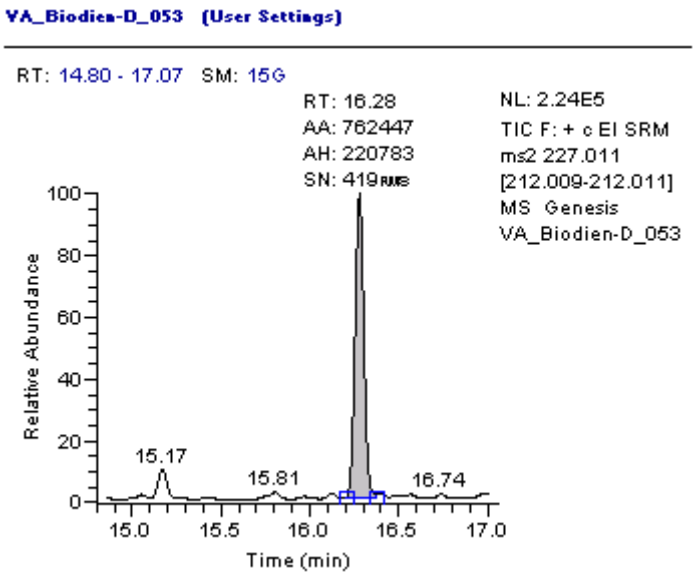
Methoxychlor (isomère I) - 227.011>212.01



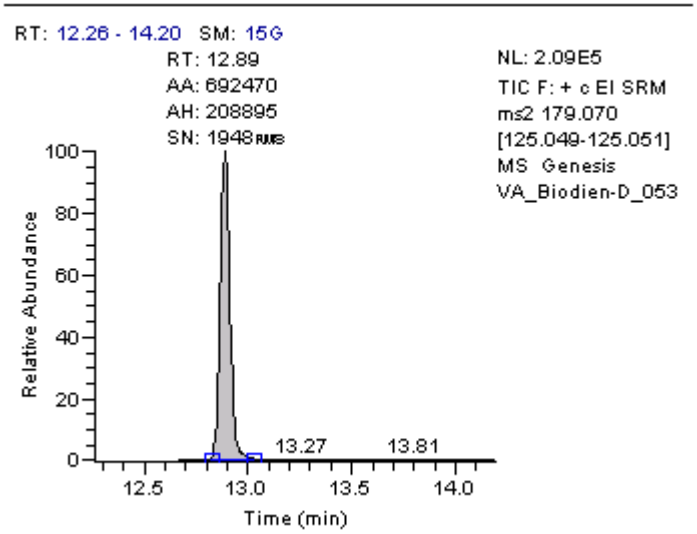
Methoxychlor (isomère II) - 227.01>169.01



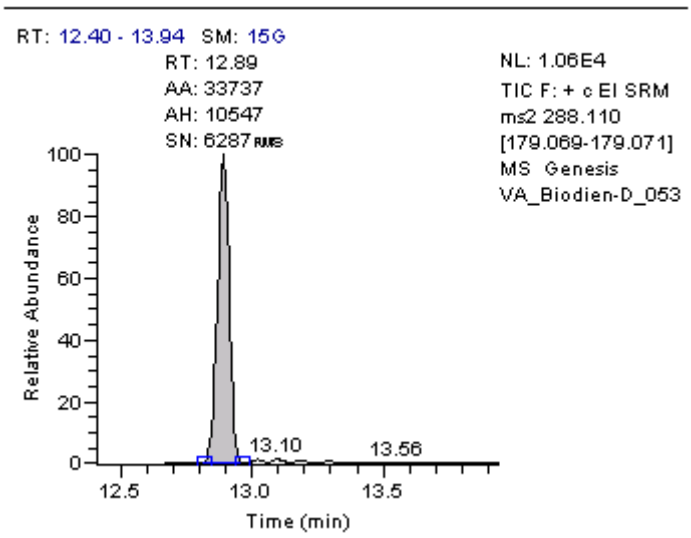
Methoxychlor (isomère II) - 227.011>212.01



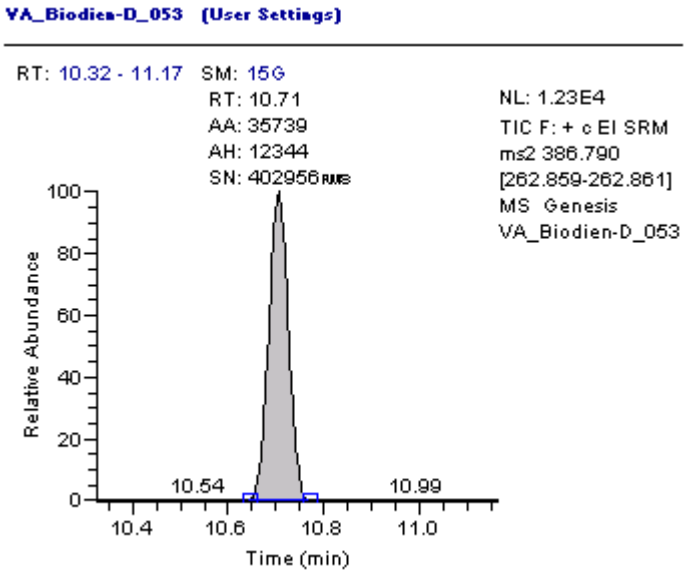
Myclobutanil - 179.07>125.05



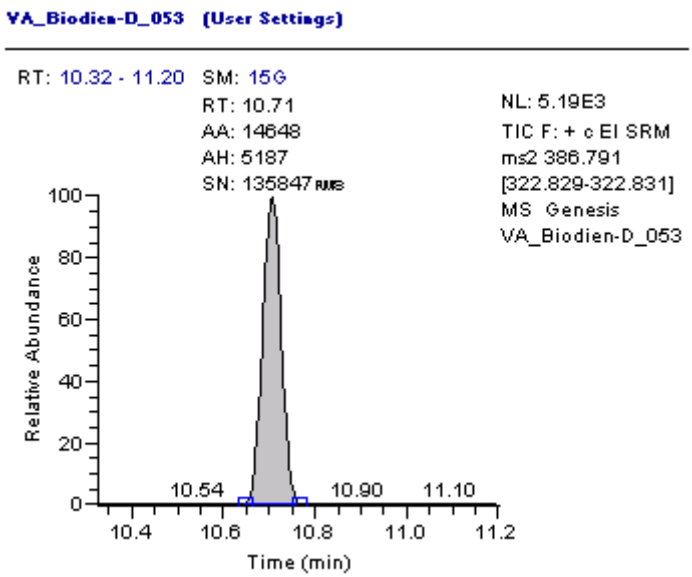
Myclobutanil - 288.11>179.07



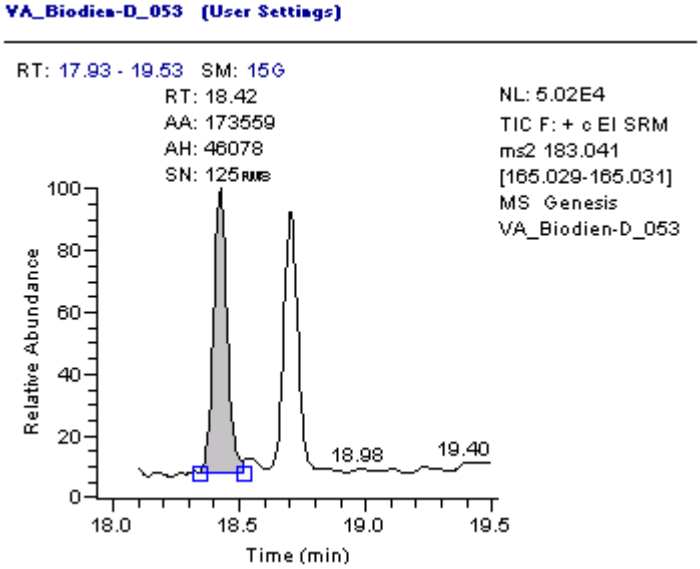
Oxychlordane - 386.79>262.86



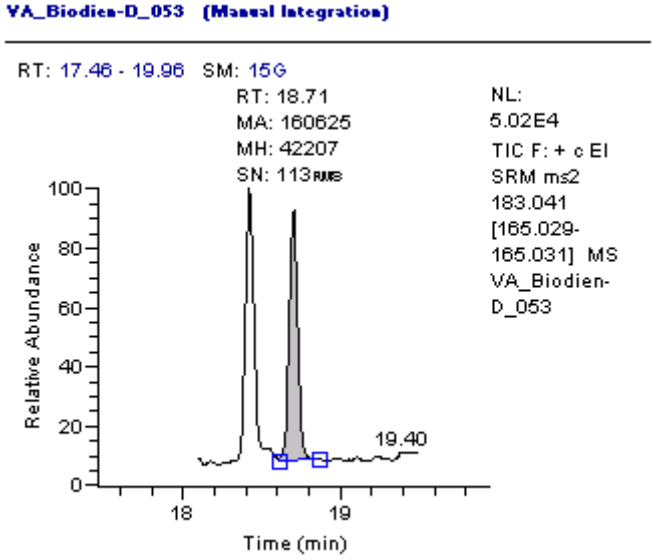
Oxychlordane - 386.791>322.83



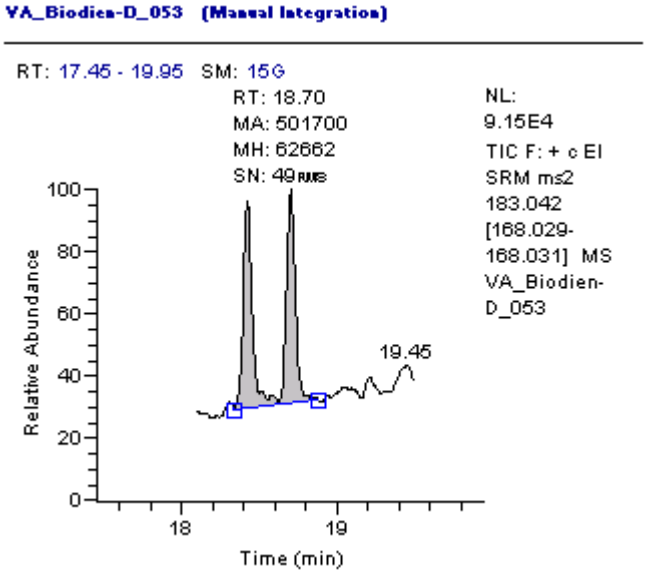
Permethrin (isomère I) - 183.041>165.03



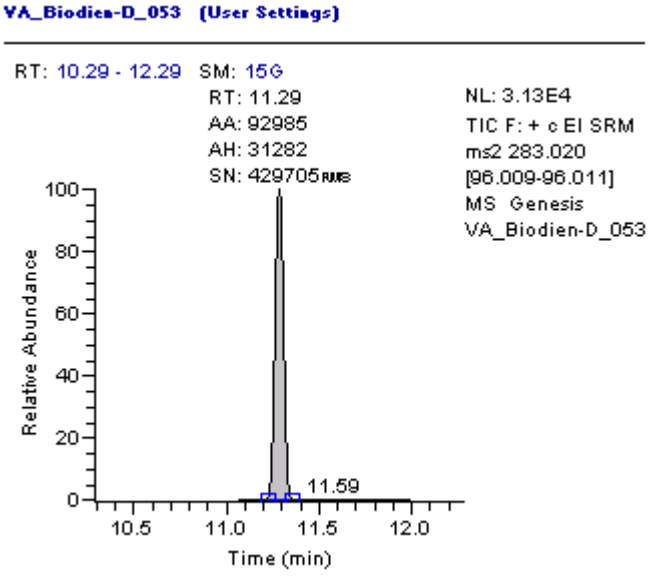
Permethrin (isomèreII) - 183.041>165.03



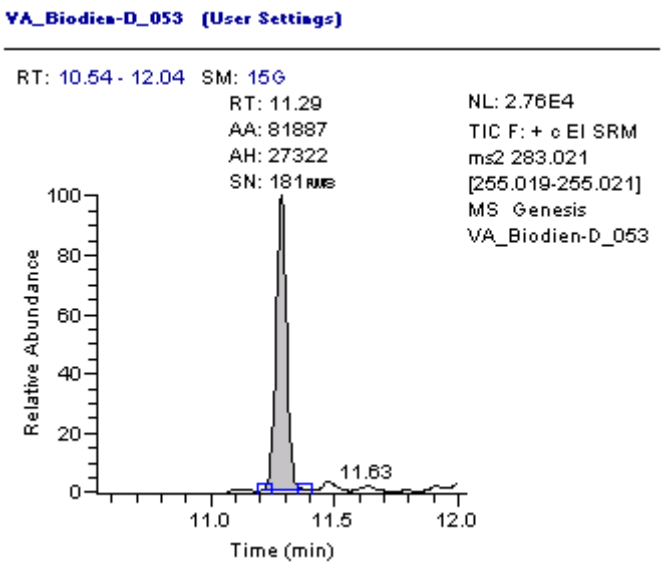
Permethrin (somme des isomers) - 183.042>168.03



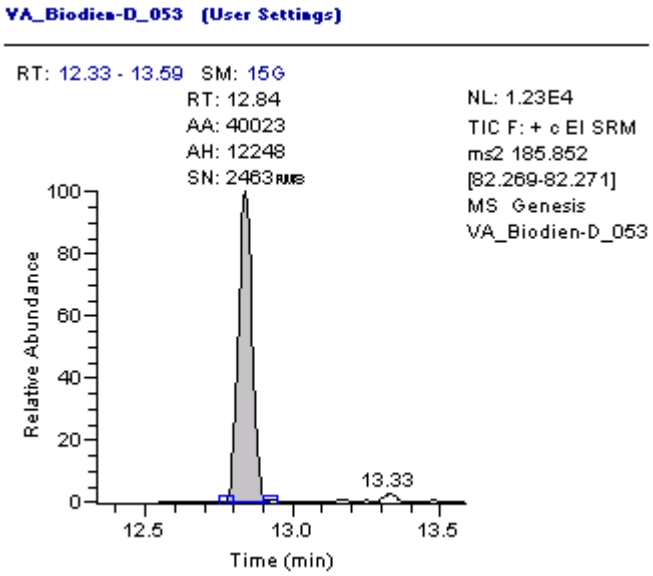
Procymidone - 283.02>96.01



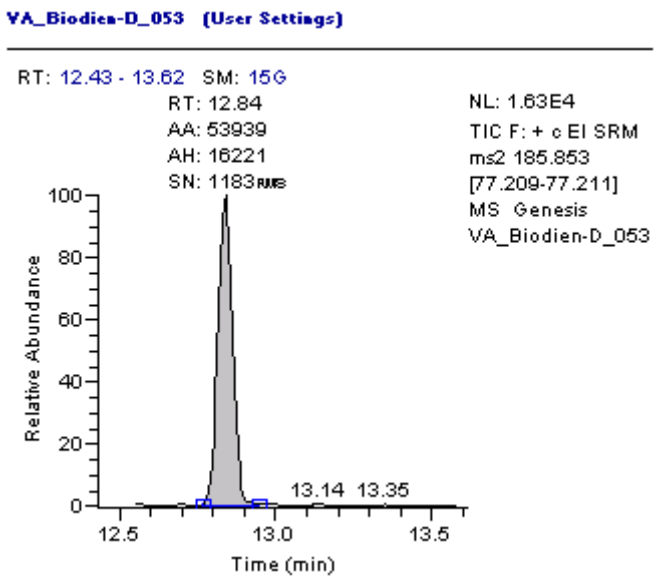
Procymidone - 283.021>255.02



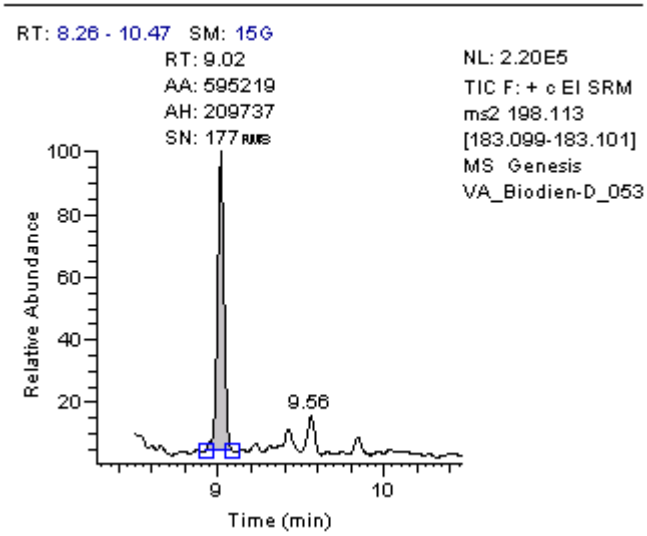
Prothioconazole-Desthio - 185.852>82.27



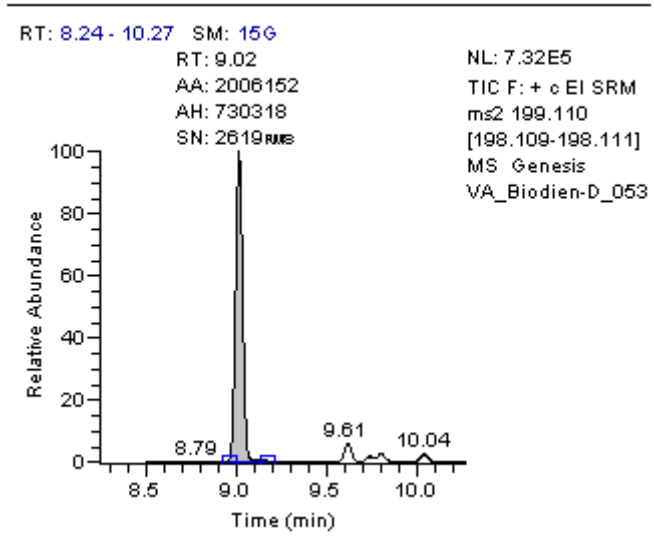
Prothioconazole-Desthio - 185.853>77.21



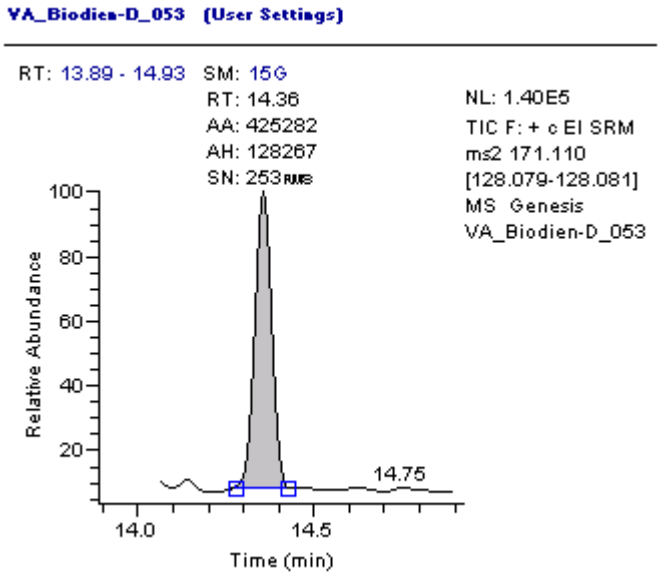
Pyrimethanil - 198.113>183.1



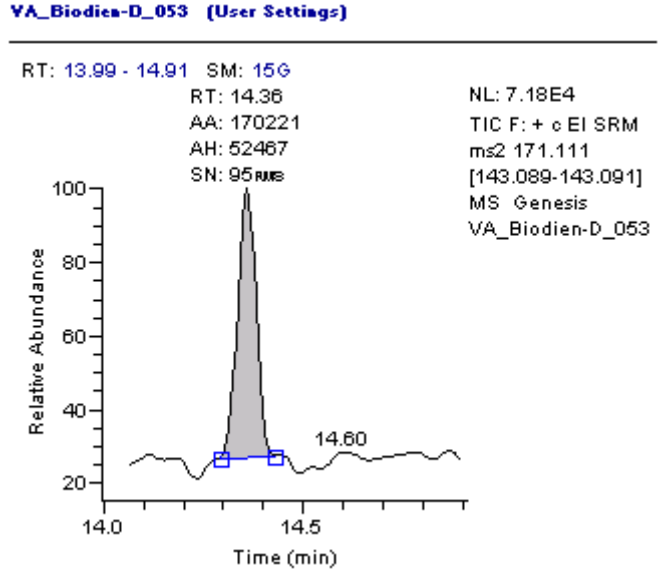
Pyrimethanil - 199.11>198.11



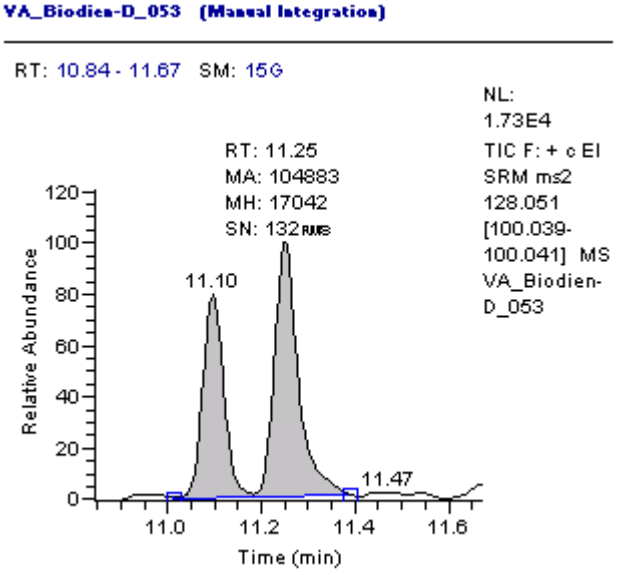
Resmethrin - 171.11>128.08



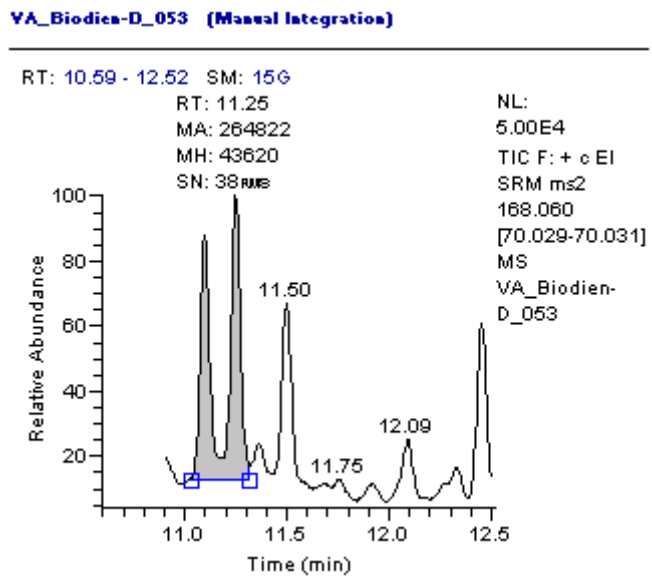
Resmethrin - 171.111>143.09



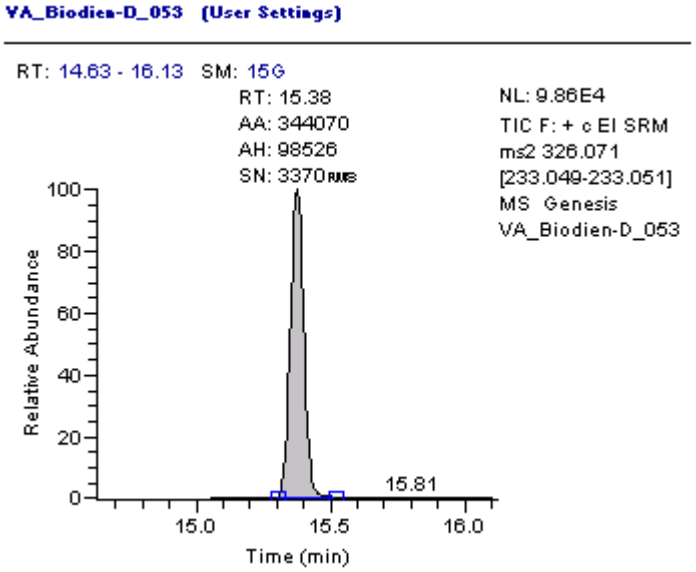
Triadimenol (somme des isomères) - 128.051>100.04



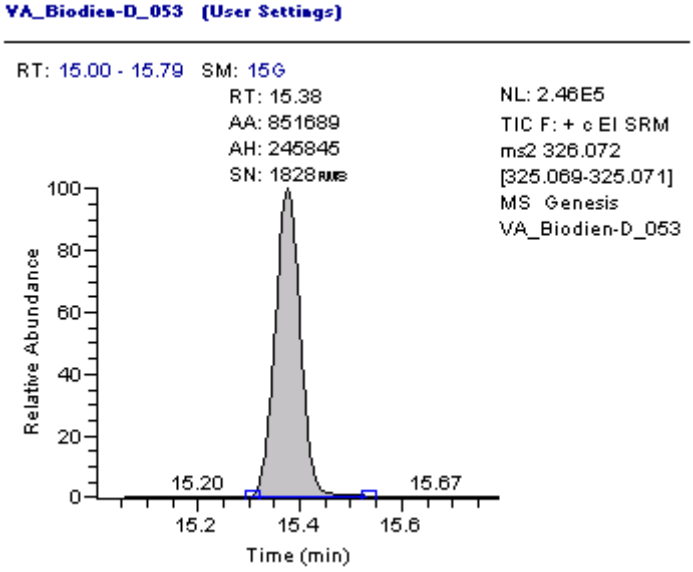
Triadimenol (somme des isomères) - 168.06>70.03



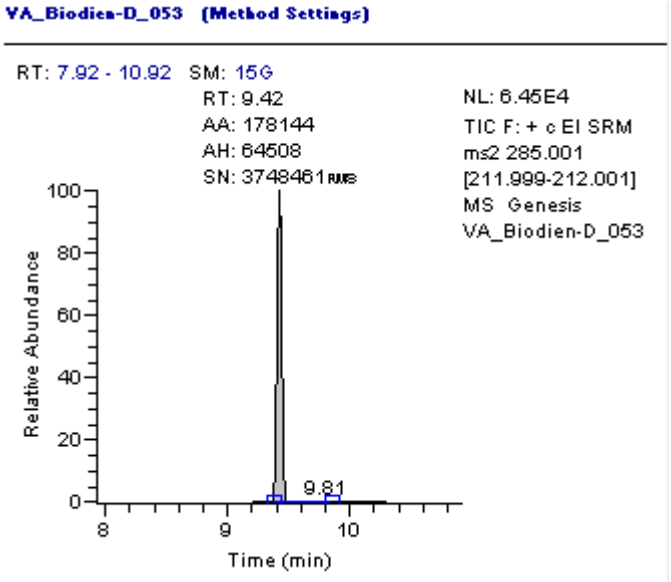
Triphenylphosphate - 326.071>233.05



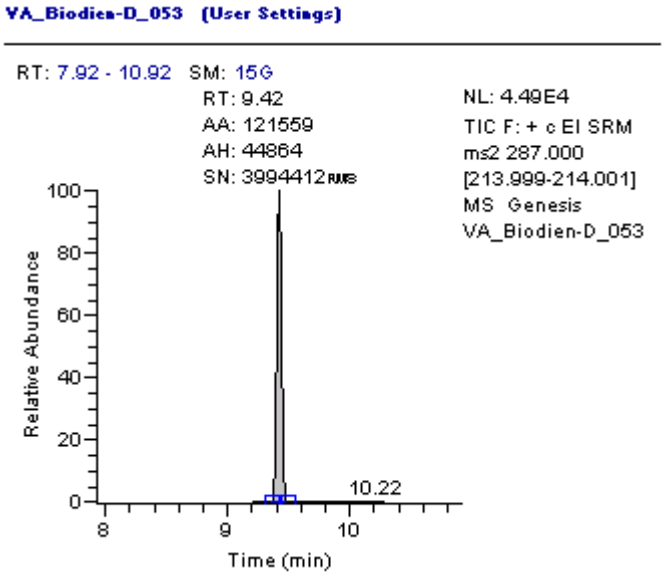
Triphenylphosphate - 326.072>325.07



Vinclozolin - 285.001>212



Vinclozolin – 287>214



Annexe 3 :

- Détails des paramètres de l'analyse par GC-MS/MS

Instrument Method: Biodien_MRM-[EZ method]_SSL PortInj_SLWSurge_03_Mix Pesticides GC_03bis.meth

TSQ Quantum Instrument Method

Creator: GC Last modified: 3/19/2015 10:53:04 AM by GC

TSQ MS Method Settings:

Method Type: EZ Method
MS Run Time (min): 30.00 Use GC Runtime: Yes
Experiment Type: SRM
Chrom Filter Peak Width (s): 3.0
Collision Gas Pressure (mTorr): 1.5
Q1 Peak Width (FWHM): 0.70
Q3 Peak Width (FWHM): 0.70
Display Time Range for SRM table: Yes
Cycle Time (s): 0.333

SRM Table:

Parent	Product	CE	Start	Stop	Pol	Trigger	Reference	Name
184.950	92.980	17	4.80	5.65	+	1.000e+05	No	Dichlorphos (DDVP)
184.951	108.970	15	4.80	5.65	+	1.000e+05	No	Dichlorphos (DDVP)
219.950	184.950	10	4.80	5.65	+	1.000e+05	No	Dichlorphos (DDVP)
210.930	139.950	15	6.25	7.00	+	1.000e+05	No	Etridiazole (Terrazole)
210.931	182.940	15	6.25	7.00	+	1.000e+05	No	Etridiazole (Terrazole)
212.930	184.940	10	6.25	7.00	+	1.000e+05	No	Etridiazole (Terrazole)
198.113	183.100	15	8.50	10.50	+	1.000e+05	No	Pyrimethanil
199.110	198.110	10	8.50	10.50	+	1.000e+05	No	Pyrimethanil
285.001	212.000	15	9.20	10.30	+	1.000e+05	No	Vinclozolin
287.000	214.000	15	9.20	10.30	+	1.000e+05	No	Vinclozolin
124.960	78.970	10	9.40	10.15	+	1.000e+05	No	Chlorpyrifos-methyl
285.910	92.970	20	9.40	10.15	+	1.000e+05	No	Chlorpyrifos-methyl
265.880	132.940	20	9.55	10.50	+	1.000e+05	No	Chlorothalonil
265.881	169.920	20	9.55	10.50	+	1.000e+05	No	Chlorothalonil
313.930	257.950	15	9.95	11.00	+	1.000e+05	No	Chlorpyrifos (-ethyl)
315.930	259.950	12	9.95	11.00	+	1.000e+05	No	Chlorpyrifos (-ethyl)
123.080	81.050	15	10.10	10.90	+	1.000e+05	No	Bioallethrin
168.100	123.080	15	10.10	10.90	+	1.000e+05	No	Bioallethrin
386.790	262.860	15	10.30	11.20	+	1.000e+05	No	Oxychlordane
386.791	322.830	15	10.30	11.20	+	1.000e+05	No	Oxychlordane
128.051	100.040	10	10.90	12.50	+	1.000e+05	No	Triadimenol (P1_11.22, P2_11.38)
168.060	70.030	10	10.90	12.50	+	1.000e+05	No	Triadimenol (P1_11.22, P2_11.38)
372.810	265.870	18	11.00	12.00	+	1.000e+05	No	Chlordane (-, -Cis,-Trans) [P1_11 P2_11.59, P3_11.64]
374.810	267.870	15	11.00	12.00	+	1.000e+05	No	Chlordane (-, -Cis,-Trans) [P1_11 P2_11.59, P3_11.64]
283.020	96.010	15	11.05	12.00	+	1.000e+05	No	Procymidone
283.021	255.020	10	11.05	12.00	+	1.000e+05	No	Procymidone
185.852	82.270	10	12.55	13.60	+	1.000e+05	No	Prothioconazole-Desthio
185.853	77.210	15	12.55	13.60	+	1.000e+05	No	Prothioconazole-Desthio
179.070	125.050	15	12.65	14.20	+	1.000e+05	No	Myclobutanil
288.110	179.070	10	12.65	14.20	+	1.000e+05	No	Myclobutanil
222.090	125.050	20	12.80	14.50	+	1.000e+05	No	Cyproconazole (P1_13.22, P2_13.31
224.090	127.050	20	12.80	14.50	+	1.000e+05	No	Cyproconazole (P1_13.22, P2_13.31
271.820	236.850	20	12.90	14.80	+	1.000e+05	No	Chlordecone
273.820	238.840	20	12.90	14.80	+	1.000e+05	No	Chlordecone

Instrument Method: Biodien_MRM-[EZ method]_SSL PortInj_SLWSurge_03_Mix Pesticides GC_03bis.meth

171.110	128.080	9	14.05	14.90	+ 1.000e+05	No Resmethrin
171.111	143.090	9	14.05	14.90	+ 1.000e+05	No Resmethrin
181.050	141.040	22	14.25	15.60	+ 1.000e+05	No Bifenthrin
181.052	166.050	15	14.25	15.60	+ 1.000e+05	No Bifenthrin
227.010	169.010	20	14.85	16.00	+ 1.000e+05	No Methoxychlor (P1_15.29)
227.011	212.010	15	14.85	16.00	+ 1.000e+05	No Methoxychlor (P1_15.29)
326.071	233.050	10	15.05	16.10	+ 1.000e+05	No Triphenylphosphate (TPP)
326.072	325.070	10	15.05	16.10	+ 1.000e+05	No Triphenylphosphate (TPP)
314.030	245.030	15	15.40	16.30	+ 1.000e+05	No Iprodione (only)
314.031	271.030	10	15.40	16.30	+ 1.000e+05	No Iprodione (only)
183.100	153.080	18	15.60	16.60	+ 1.000e+05	No Phenothrin (P1P2)
183.101	165.090	10	15.60	16.60	+ 1.000e+05	No Phenothrin (P1P2)
227.010	169.010	20	15.85	17.00	+ 1.000e+05	No Methoxychlor (P2_16.39)
227.011	212.010	15	15.85	17.00	+ 1.000e+05	No Methoxychlor (P2_16.39)
181.040	152.030	23	16.15	17.10	+ 1.000e+05	No Cyhalothrin (-Lambda)
197.040	141.030	15	16.15	17.10	+ 1.000e+05	No Cyhalothrin (-Lambda)
251.020	139.010	15	18.00	19.40	+ 1.000e+05	No Fenarimol
330.030	139.010	10	18.00	19.40	+ 1.000e+05	No Fenarimol
183.041	165.030	15	18.10	19.50	+ 1.000e+05	No Permethrin (P1_18.56, P2_18.85)
183.042	168.030	15	18.10	19.50	+ 1.000e+05	No Permethrin (P1_18.56, P2_18.85)
163.021	127.020	10	19.15	20.40	+ 1.000e+05	No Cyfluthrin (P1_19.59, P2_19.79, P)_19.91&19.96)
226.030	206.030	5	19.15	20.40	+ 1.000e+05	No Cyfluthrin (P1_19.59, P2_19.79, P)_19.91&19.96)
163.030	127.020	10	19.90	21.50	+ 1.000e+05	No Cypermethrin (P1_20.33, P2_20.55, 20.64, P4_20.71)
181.030	152.030	25	19.90	21.50	+ 1.000e+05	No Cypermethrin (P1_20.33, P2_20.55, 20.64, P4_20.71)
129.040	102.030	15	20.60	24.20	+ 1.000e+05	No Fenbuconazole
198.070	129.040	10	20.60	24.20	+ 1.000e+05	No Fenbuconazole
250.060	200.050	20	21.15	22.30	+ 1.000e+05	No Fluvalinate (P1_21.59, P2_21.77)
252.060	200.050	20	21.15	22.30	+ 1.000e+05	No Fluvalinate (P1_21.59, P2_21.77)
167.050	125.040	10	21.75	23.10	+ 1.000e+05	No Fenvalerate (P1_22.22, P2_22.61)
419.131	225.070	10	21.75	23.10	+ 1.000e+05	No Fenvalerate (P1_22.22, P2_22.61)
180.990	151.990	20	23.35	24.40	+ 1.000e+05	No Deltamethrin
252.990	93.000	18	23.35	24.40	+ 1.000e+05	No Deltamethrin
224.080	196.070	10	25.25	26.70	+ 1.000e+05	No Famoxadone
330.111	237.080	15	25.25	26.70	+ 1.000e+05	No Famoxadone
344.102	329.100	20	25.75	30.00	+ 1.000e+05	No Azoxystrobin
388.110	345.100	15	25.75	30.00	+ 1.000e+05	No Azoxystrobin

Tune Method - Source parameters:
Lens 1: Positvie polarity - 24.0 , Negative polarity - 35.0
Lens 2: Positvie polarity - 180.0 , Negative polarity - 180.0
Lens 3: Positvie polarity - 25.0 , Negative polarity - 25.0
Lens 4: Positvie polarity - 10.0 , Negative polarity - 10.0
Electron Lens: Positvie polarity - 15.0 , Negative polarity - 15.0
Electron Energy: Positvie polarity - -70.0 , Negative polarity - -70.0

EI/CI Settings:
Filament: in use during run

Switch Time (min)	Filament State
0.00	Off
3.00	On

Emission Current: 50µA
Calibration Gas Setting: Off , Use DIP/DEP Probe: No
CI Gas: Off
Source Temperature: 250, Wait for temperature: Yes Tolerence: 2

Instrument Method: Biodien_MRM-[EZ method]_SSL PortInj_SLWSurge_03_Mix Pesticides GC_03bis.meth

```
Description:

  Duplication of PAL local GC-Inj Cycle.
  This is only a sample method for short runs. For analytical work the method paramet
ers must be set according to the specific needs.


Syringe: 10ul

Macro Sequence

  GC-Inj (Step 1 of 1)
    Air Volume (µl): 1
    Pre Clean with Solvent 1: 2
    Pre Clean with Solvent 2: 2
    Pre Clean with Sample: 2
    Filling Volume (µl): 5
    Filling Speed (µl/s): 2
    Filling Strokes: 5
    Pullup Delay (ms): 0
    Inject to: GC Inj1
    Injection Speed (µl/s): 50
    Pre Inject Delay (ms): 0
    Post Inject Delay (ms): 0
    Post Clean with Solvent 1: 2
    Post Clean with Solvent 2: 2

Recommended Injection Volume
 Volume: 5.00

Injection Look Ahead
 Delay Time: 0.00

Macros used within method

  Macro name: GC-Inj

    Variables: 14
      Air Volume (µl);1;0;SYR.Max Volume
      Pre Clean with Solvent 1 ();0;0;99
      Pre Clean with Solvent 2 ();0;0;99
      Pre Clean with Sample ();0;0;99
      Filling Volume (µl);5;0;SYR.Max Volume
      Filling Speed (µl/s);SYR.Fill Speed;SYR.Min Speed;SYR.Max Speed
      Filling Strokes ();5;0;99
      Pullup Delay (ms);5000;0;10000
      Inject to;INJECTOR
      Injection Speed (µl/s);SYR.Inject Speed;SYR.Min Speed;SYR.Max Speed
      Pre Inject Delay (ms);500;0;99000
      Post Inject Delay (ms);0;0;99000
      Post Clean with Solvent 1 ();3;0;99
      Post Clean with Solvent 2 ();1;0;99

    Commands: 12
      WAIT_FOR_DS()
      WAIT_SYNC_SIG(Start,)




      CLEAN_SYR(Wash1,Pre Clean with Solvent 1,,,,,,)
      CLEAN_SYR(Wash2,Pre Clean with Solvent 2,,,,,,)
      REPEAT(Pre Clean with Sample,)
      GET_SAMPLE(SL.tray,SL.index,SL.volume,Air Volume,,Filling Volume,Filling Speed,
Pullup Delay,,0,Off,,,)
      PUT_SAMPLE(Waste,1,,,,,)
      END()
      GET_SAMPLE(SL.tray,SL.index,SL.volume,Air Volume,,Filling Volume,Filling Speed,
Pullup Delay,,Filling Strokes,Off,,,)
      INJ_SAMPLE(Inject to,Inject,Injected,,,Pre Inject Delay,Injection Speed,Post In
ject Delay,1,)
      CLEAN_SYR(Wash1,Post Clean with Solvent 1,,,,,,)
      CLEAN_SYR(Wash2,Post Clean with Solvent 2,,,,,,)
```

Instrument Method: Biodien_MRM-[EZ method]_SSL PortInj_SLWSurge_03_Mix Pesticides GC_03bis.meth

```
TRACE GC Ultra Method

Acquisition Time
   Use Oven Run Time:                    Yes
Oven Method
   Initial Temperature (C):              80
   Initial Time (min):                   1.50
   Number of Ramps:                      3
   Rate #1 (deg/min):                    20.0
   Final Temperature #1 (C):             220
   Hold Time #1 (min):                   0.00
   Rate #2 (deg/min):                    5.0
   Final Temperature #2 (C):             300
   Hold Time #2 (min):                   2.30
   Rate #3 (deg/min):                    25.0
   Final Temperature #3 (C):             320
   Hold Time #3 (min):                   2.40
   Post Run Temperature:                 Off
   Enable Cryogenics:                    Off
   Maximum Temperature (C):              330
   Prep Run Timeout (min):               999.00
   Equilibration Time (min):             0.01
---------------------------------------------------------------
Right PTV Method
   Base Temperature:                     Off
   Base Temperature (C):                 30
   Mode:                                 CT Splitless
   Split Flow:                           Off
   Split Flow Flow (ml/min):             50
   Splitless Time (min):                 1.50
   Solvent Valve Temperature:            Off
   Solvent Valve Temperature (C):        160
   Surge Pressure (psi):                 70.10
   Surge Duration (min):                 1.25
   Constant Purge:                       Off
   Stop Purge At: (min):                 0.00
   Evaporation Phase:                    Off
   Cleaning Phase:                       On
   Ramped Pressure:                      Off
   Sub-ambient:                          Off
   Backflush:                            Off
   Inject Time (min):                    0.05
   Transfer Rate (deg/sec):              10.0
   Transfer Temperature (C):             280
   Transfer Time (min):                  1.20
   Clean Rate (deg/sec):                 14.5
   Clean Temperature (C):                320
   Clean Time (min):                     5.00
   Clean Flow (ml/min):                  80
Right Carrier Method
```

Instrument Method: Biodien_MRM-[EZ method]_SSL PortInj_SLWSurge_03_Mix Pesticides GC_03bis.meth

```
TRACE GC Ultra Method

   Mode:                                Constant Flow
   Initial Value:                       Off
   Initial Value (ml/min):              1.00
   Initial Time:                        7.00
   Rate #1 (ml/min/min):                4.0
   Final Value #1 (ml/min):             0.50
   Hold Time #1 (min):                  8.00
   Gas Saver:                           On
   Gas Saver Flow (ml/min):             25
   Gas Saver Time:                      4.00
   Vacuum Compensation:                 On
------------------------------------------------------------
Left SSL Method
   Base Temperature:                    On
   Base Temperature (C):                260
   Mode:                                Splitless with Surge
   Split Flow:                          Off
   Split Flow Flow (ml/min):            40
   Splitless Time (min):                1.50
   Surge Pressure:                      On
   Surge Pressure (psi):                44.96
   Surge Duration (min):                1.00
   Constant Purge:                      Off
   Stop Purge At: (min):                1.50
Left Carrier Method
   Mode:                                Constant Flow
   Initial Value:                       On
   Initial Value (ml/min):              1.00
   Initial Time:                        5.00
   Rate #1 (ml/min/min):                4.0
   Final Value #1 (ml/min):             0.50
   Hold Time #1 (min):                  11.00
   Gas Saver:                           On
   Gas Saver Flow (ml/min):             40
   Gas Saver Time:                      1.50
   Vacuum Compensation:                 On
------------------------------------------------------------
Right ECD Method
   Base Temperature:                    Off
   Base Temperature (C):                250
   ECD Temperature:                     Off
   ECD Temperature (C):                 250
   Reference Current (mA):              1.00
   Pulse Amplitude (V):                 50
   Pulse Width (µsec):                  1.0
   Makeup Gas:                          On
   Makeup Gas Flow (ml/min):            40
Right Signal Method
```

Instrument Method: Biodien_MRM-[EZ method]_SSL PortInj_SLWSurge_03_Mix Pesticides GC_03bis.meth

```
TRACE GC Ultra Method

   Offset:                                Off
   Offset Value:                          0
   Autozero:                              Off
   Range:                                 1
   Gain:                                  10
   Negative Polarity:                     Off
   Analog Filter:                         Off
------------------------------------------------------------
No Left Detector
------------------------------------------------------------
No Aux Detector
------------------------------------------------------------
Aux Zones
   Aux 1 MS Transfer Line:                On
   Aux 1 MS Transfer Line (C):            300
   Aux 2 :                                Off
   Aux 2  (C):                            40
------------------------------------------------------------
Run Table
   External Event #1 Prep-Run Default:    Off
   External Event #2 Prep-Run Default:    Off
   External Event #3 Prep-Run Default:    Off
   External Event #4 Prep-Run Default:    Off
   External Event #5 Prep-Run Default:    Off
   External Event #6 Prep-Run Default:    Off
   External Event #7 Prep-Run Default:    Off
   External Event #8 Prep-Run Default:    Off
------------------------------------------------------------
```

Annexe 3 :

- Liste des authorisations d'homologation pour usage agricole en Belgique pour la beta-cyfluthrine, la lambda-cyahalothrine, le pyrimethanil et le myclobutanil

Substance active : BETA-CYFLUTHRINE

Produit commercial	Numéro d'autorisation	Composition	Cultures
BULLDOCK 25 EC	9835P/B	25 g/l BETA-CYFLUTHRINE	choux pommés (blanc, rouge, chou cabus et chou de savoie) (Brassica oleracea var. capitata) froment (Triticum aestivum) orge (Hordeum vulgare) seigle (Secale cereale) avoine (Avena sativa) triticale (plein air) (triticale x secale) betteraves sucrières (plein air) (Beta vulgaris subsp. vulgaris var. saccharifera) pommes de terre (plein air) (Solanum tuberosum) colza (plein air) (Brassica napus subsp. napus)
JANUS	9499P/B	80 g/l BETA-CYFLUTHRINE 100 g/l CLOTHIANIDINE	semences de betteraves destinées à l'exportation (Beta vulgaris)
MONTUR FORTE	9615P/B	80 g/l BETA-CYFLUTHRINE 150 g/l IMIDACLOPRID	semences de betteraves destinées à l'exportation (Beta vulgaris)
PONCHO BETA	9474P/B	53.3 g/l BETA-CYFLUTHRINE 400 g/l CLOTHIANIDINE	semences de betteraves (Beta vulgaris) semences de chicorées (Cichorium intybus var. sativum)

Substance active : LAMBDA-CYHALOTHRINE

Produit commercial	Numéro d'autorisation	Composition	Cultures
KARATE GARDEN	9848G/B	0.75 g/l LAMBDA-CYHALOTHRINE	pommiers (plein air) (Malus sylvestris) poiriers (plein air) (Pyrus communis) cerisiers et griottiers (plein air) (Prunus avium et P. cerasus) pêchers (plein air) (Prunus persica) pruniers (plein air) (Prunus domestica subsp. domestica) vigne (Vitis vinifera) fraisiers (Fragaria ananassa) ronces (mûres) (Rubus fruticosus) framboisiers (Rubus idaeus) groseilliers (blancs, rouges, cassis) (Ribes spp.) groseilliers à maquereau et hybrides (Ribes uva-crispa) betterave rouge (plein air) (Beta vulgaris subsp. vulgaris var. conditiva) carottes (Daucus carota) panais (Pastinaca sativa) céleri-raves (plein air) (Apium graveolens var. rapaceum) radis (Raphanus sativus var. radicula) navet (Brassica rapa subsp. rapa) tomate (plein air) (Lycopersicon esculentum) tomate (sous protection) (Lycopersicon esculentum) poivron/piment (Capsicum annuum) aubergine et pépinos (plein air) (Solanum melongena - Solanum muricatum) aubergine et pépinos (sous protection) (Solanum melongena - Solanum muricatum) concombre (Cucumis sativus) courgette/pâtisson (Cucurbita pepo) chou brocoli (Brassica oleracea var. botrytis subvar. cymosa) chou-fleur (blanc et vert) (Brassica oleracea var. botrytis subvar. cauliflora) chou de Bruxelles (Brassica oleracea var. gemmifera) choux pommés (blanc, rouge, chou cabus et chou de savoie) (Brassica oleracea var. capitata) chou-rave (Brassica oleracea var. gongylodes) laitues (Lactuca sativa) endives, radicchio rosso, pain de sucre (Cichorium endivia var latifolia et crispum)

			haricot vert (Phaseolus vulgaris) pois (plein air) (Pisum sativum) fèves et féveroles (Vicia faba) céleri (à côtes, blanc et vert) (Apium graveolens var. dulce) fenouil (Foeniculum vulgare) poireau (plein air) (Allium porrum) PAM: plantes aromatiques et medicinales (PAM) maïs doux (plein air) (Zea mays subsp. saccharata) pommes de terre (plein air) (Solanum tuberosum) plantes ornementales (non destinées à la consommation)
KARATE GARDEN SPRAY	9849G/B	0.015 g/l LAMBDA- CYHALOTHRINE	pommiers (plein air) (Malus sylvestris) poiriers (plein air) (Pyrus communis) cerisiers et griottiers (plein air) (Prunus avium et P. cerasus) pêchers (plein air) (Prunus persica) pruniers (plein air) (Prunus domestica subsp. domestica) vigne (plein air) (Vitis vinifera) vigne (sous protection) (Vitis vinifera) fraisiers (plein air) (Fragaria ananassa) fraisiers (sous protection) (Fragaria ananassa) ronces (mûres) (plein air) (Rubus fruticosus) ronces (mûres) (sous protection) (Rubus fruticosus) framboisiers (plein air) (Rubus idaeus) framboisiers (sous protection) (Rubus idaeus) groseilliers (blancs, rouges, cassis) (plein air) (Ribes spp.) groseilliers (blancs, rouges, cassis) (sous protection) (Ribes spp.) groseilliers à maquereau et hybrides (plein air) (Ribes uva-crispa) groseilliers à maquereau et hybrides (sous protection) (Ribes uva-crispa) betterave rouge (plein air) (Beta vulgaris subsp. vulgaris var. conditiva) carottes (plein air) (Daucus carota) carottes (sous protection) (Daucus carota) panais (Pastinaca sativa) céleri-raves (plein air) (Apium graveolens var. rapaceum) radis (plein air) (Raphanus sativus var. radicula) radis (sous protection) (Raphanus sativus var. radicula) navet (plein air) (Brassica rapa subsp. rapa) navet (sous protection) (Brassica rapa subsp. rapa) tomate (plein air) (Lycopersicon esculentum) tomate (sous protection) (Lycopersicon esculentum)

			poivron/piment (plein air) (Capsicum annuum) poivron/piment (sous protection) (Capsicum annuum) aubergine et pépinos (plein air) (Solanum melongena - Solanum muricatum) aubergine et pépinos (sous protection) (Solanum melongena - Solanum muricatum) concombre (plein air) (Cucumis sativus) concombre (sous protection) (Cucumis sativus) courgette/patisson (plein air) (Cucurbita pepo) courgette/patisson (sous protection) (Cucurbita pepo) chou brocoli (plein air) (Brassica oleracea var. botrytis subvar. cymosa) chou brocoli (sous protection) (Brassica oleracea var. botrytis subvar. cymosa) chou-fleur (blanc et vert) (plein air) (Brassica oleracea var. botrytis subvar. cauliflora) chou-fleur (blanc et vert) (sous protection) (Brassica oleracea var. botrytis subvar. cauliflora) chou de Bruxelles (plein air) (Brassica oleracea var. gemmifera) chou de Bruxelles (sous protection) (Brassica oleracea var. gemmifera) choux pommés (blanc, rouge, chou cabus et chou de savoie) (plein air) (Brassica oleracea var. capitata) choux pommés (blanc, rouge, chou cabus et chou de savoie) (sous protection) (Brassica oleracea var. capitata) chou-rave (plein air) (Brassica oleracea var. gongylodes) chou-rave (sous protection) (Brassica oleracea var. gongylodes) laitues (plein air) (Lactuca sativa) laitues (sous protection) (Lactuca sativa) endives, radicchio rosso, pain de sucre (plein air) (Cichorium endivia var latifolia et crispum) endives, radicchio rosso, pain de sucre (sous protection) (Cichorium endivia var latifolia et crispum) haricot vert (Phaseolus vulgaris) pois (plein air) (Pisum sativum) fèves et féveroles (Vicia faba) céleri (à côtes, blanc et vert) (plein air) (Apium graveolens var. dulce) céleri (à côtes, blanc et vert) (sous protection) (Apium graveolens var. dulce) fenouil (plein air) (Foeniculum vulgare) fenouil (sous protection) (Foeniculum vulgare) poireau (plein air) (Allium porrum)

			PAM: plantes aromatiques et medicinales (PAM) maïs doux (plein air) (Zea mays subsp. saccharata) pommes de terre (plein air) (Solanum tuberosum) plantes ornementales (non destinées à la consommation)
KARATE ZEON	9231P/B	100 g/l LAMBDA-CYHALOTHRINE	poiriers (plein air) (Pyrus communis) cerisiers et griottiers (plein air) (Prunus avium et P. cerasus) pruniers (plein air) (Prunus domestica subsp. domestica) vigne (plein air) (Vitis vinifera) fraisiers (plein air) (Fragaria ananassa) fraisiers (sous protection) (Fragaria ananassa) ronces (mûres) (plein air) (Rubus fruticosus) framboisiers (plein air) (Rubus idaeus) myrtilles / airelles rouges (plein air) (Vaccinium myrtillus & V. corymbosum) airelles canneberges (plein air) (Vaccinium vitis-idaea & V. macrocarpon) groseilliers (blancs, rouges, cassis) (plein air) (Ribes spp.) groseilliers (blancs, rouges, cassis) (sous protection) (Ribes spp.) groseilliers à maquereau et hybrides (plein air) (Ribes uva-crispa) groseilliers à maquereau et hybrides (sous protection) (Ribes uva-crispa) kiwaï (kiwi de Sibérie) (plein air) (Actinidia arguta) betterave rouge (plein air) (Beta vulgaris subsp. vulgaris var. conditiva) carottes (plein air) (Daucus carota) panais (plein air) (Pastinaca sativa) panais (sous protection) (Pastinaca sativa) céleri-raves (plein air) (Apium graveolens var. rapaceum) radis (plein air) (Raphanus sativus var. radicula) radis noir et radis rave (plein air) (Raphanus sativus var. niger) scorsonère (plein air) (Scorzonera hispanica) chou-navet, rutabaga (plein air) (Brassica napus var. napobrassica) navet (plein air) (Brassica rapa subsp. rapa) raifort (plein air) (Armoracia lapathifolia) ail (plein air) (Allium sativum) oignons (récolté sec) (plein air) (Allium cepa) oignons de printemps (plein air) (Allium cepa) échalote (plein air) (Allium ascallonicum) cornichon (plein air) (Cucumis sativus) cornichon (sous protection) (Cucumis sativus) courgette/patisson (plein air) (Cucurbita pepo) courgette/patisson (sous protection) (Cucurbita pepo)

			melon (sous protection) (Cucumis melo) potiron (plein air) (Cucurbita maxima) potiron (sous protection) (Cucurbita maxima) chou-fleur (blanc et vert) (plein air) (Brassica oleracea var. botrytis subvar. cauliflora) chou de Bruxelles (plein air) (Brassica oleracea var. gemmifera) choux pommés (blanc, rouge, chou cabus et chou de savoie) (plein air) (Brassica oleracea var. capitata) Chou chinois, pakchoï et pakchoï en rosette (plein air) (Brassica rapa chinensis & B. rapa pekinensis) chou frisé (chou palmier) (plein air) (Brassica oleracea var. sabellica; Brassica oleracea var. palmifolia) cresson alénois et autres jeunes pousses (plein air) (Lepidium sativum) cresson alénois et autres jeunes pousses (sous protection) (Lepidium sativum) laitues (plein air) (Lactuca sativa) laitues (sous protection) (Lactuca sativa) endives, radicchio rosso, pain de sucre (plein air) (Cichorium endivia var latifolia et crispum) endives, radicchio rosso, pain de sucre (sous protection) (Cichorium endivia var latifolia et crispum) épinard (plein air) (Spinacia oleracea) culture de racines de witloof (plein air) (Cichorium intybus var. foliosum) bette (plein air) (Beta vulgaris subsp. vulgaris var. flavescens) bette (sous protection) (Beta vulgaris subsp. vulgaris var. flavescens) jeunes pousses (recoltées jusqu'au stade 8 vraies feuilles) (plein air) jeunes pousses (recoltées jusqu'au stade 8 vraies feuilles) (sous protection) haricot récolté sec (plein air) (Phaseolus vulgaris) haricot vert (plein air) (Phaseolus vulgaris) pois récoltés secs (sans cosse) (plein air) (Pisum sativum) petit pois (sans cosse) (plein air) (Pisum sativum) pois verts (mange-tout) (plein air) (Pisum sativum) fèves et féveroles (plein air) (Vicia faba) asperge (plein air) (Asparagus officinalis) asperge (sous protection) (Asparagus officinalis) céleri (à côtes, blanc et vert) (plein air) (Apium graveolens var. dulce) céleri (à côtes, blanc et vert) (sous protection) (Apium graveolens var. dulce) fenouil (plein air) (Foeniculum vulgare)

			fenouil (sous protection) (Foeniculum vulgare) poireau (champ de production) (plein air) (Allium porrum) poireau (pépinière) (plein air) (Allium porrum) ciboulette (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Allium schoenoprasum) ciboulette (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Allium schoenoprasum) aneth (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Anethum graveolens) aneth (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Anethum graveolens) angélique (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Angelica sylvestris) angélique (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Angelica sylvestris) cerfeuil (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Anthriscus cerefolium) cerfeuil (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Anthriscus cerefolium) céleri à couper (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Apium graveolens var. secalinum) céleri à couper (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Apium graveolens var. secalinum) carvi (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Carum carvi) carvi (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Carum carvi) coriandre (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Coriandrum sativum) coriandre (consommation des feuilles et/ou tiges)(sous protection) (Coriandrum sativum) livèche (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Levisticum officinale) livèche (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Levisticum officinale) cerfeuil musqué (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Myrrhis odorata) cerfeuil musqué (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Myrrhis odorata) persil (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Petroselinum

			crispum) persil (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Petroselinum crispum) persil à grosses racines (consommation de la racine) (plein air) (Petroselinum crispum var. tuberosum) angélique (consommation des racines) (Angelica sylvestris) livèche (consommation des racines) (plein air) (Levisticum officinale) estragon (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Artemisia dracunculus) estragon (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) bourrache commune (consommation des feuilles, tiges et/ou fruits, baies et/ou grain) (plein air) (Borago officinalis) bourrache commune (consommation des feuilles, tiges, fruits, baies et/ou graines) (sous protection) (Borago officinalis) cresson de terre, barbarée (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Barbarea sp.) cresson de terre, barbarée (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Barbarea sp.) moutarde blanche (consommation des feuilles et/ou tiges) (Sinapis alba) moutarde brune (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Brassica juncea) moutarde brune (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Brassica juncea) moutarde noire (consommation des feuilles et/ou tiges) (Brassica nigra) roquette (plein air) (Eruca sativa/Diplotaxis spp.) roquette (sous protection) (Eruca sativa/Diplotaxis spp.) salicorne (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Salicornia herbacea) mélisse (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Melissa officinalis) mélisse (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Melissa officinalis) menthe (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Mentha sp.) menthe (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Mentha sp.) basilic (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Ocimum basilicum) basilic (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Ocimum basilicum)

			origan/marjolaine (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Oreganum spp.) origan/marjolaine (plein air) (consommation des feuilles et/ou tiges)(plein air) (Oreganum spp.) sauge officinale (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Salvia officinalis) sauge officinale (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Salvia officinalis) thym (consommation des feuilles et/ou tiges)(plein air) (Thymus sp.) thym (consommation des feuilles et/ou tiges)(sous protection) (Thymus sp.) romarin (consommation des feuilles et/ou (plein air) (Rosamarinus officinalis) romarin (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Rosamarinus officinalis) laurier (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Laurus nobilis) laurier (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Laurus nobilis) oseille (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Rumex acetosa) pourpier(consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Portulaca oleraceae) roses (consommation des fleurs) (Rosa spp.) valériane (consommation de la racine) (plein air) (Valeriana officinalis) valeriaan (consommation de la racine)(sous protection) (Valeriana officinalis) mauve (pas pour consommation humaine) (Malva spp.) jasmin (pas pour consommation humaine) (Jasminum officinale) geranium rosat (pas pour consommation humaine) (Pelargonium graveolens/ P. capitatum) potentille (pas pour consommation humaine) (Potentilla sp.) petite pervenche (pas pour consommation humaine) (Vinca minor) froment (Triticum aestivum) orge (Hordeum vulgare) seigle (Secale cereale) avoine (Avena sativa) triticale (plein air) (triticale x secale) épeautre (plein air) (Triticum spelta) maïs (sauf maïs doux) (plein air) (Zea mays) maïs doux (plein air) (Zea mays subsp. saccharata) betteraves sucrières (plein air) (Beta vulgaris subsp. vulgaris var. saccharifera)

			betteraves fourragères (plein air) (Beta vulgaris subsp. vulgaris var. crassa) pommes de terre (plein air) (Solanum tuberosum) culture de plants de pommes de terre (Solanum tuberosum) chicorée (plein air) (Cichorium intybus var. sativum) lin (plein air) (Linum usitatissimum) colza (plein air) (Brassica napus subsp. napus) colza d'hiver (plein air) (Brassica napus ssp. (winter)) houblon (plein air) (Humulus lupulus) plantes ornementales (non destinées à la consommation) (plein air) plantes ornementales (non destinées à la consommation) (sous protection) arbres et arbustes feuillus ornementaux (non destinés à la consommation) (plein air) arbres et arbustes feuillus ornementaux (non destinés à la consommation) (sous protection) arbres pièges, arbres voisins, chablis et grumes
KARIS 100 CS	10028P/B	100 g/l LAMBDA-CYHALOTHRINE	poiriers (plein air) (Pyrus communis) groseilliers (blancs, rouges, cassis) (plein air) (Ribes spp.) carottes (plein air) (Daucus carota) panais (plein air) (Pastinaca sativa) chou de Bruxelles (plein air) (Brassica oleracea var. gemmifera) choux pommés (blanc, rouge, chou cabus et chou de savoie) (plein air) (Brassica oleracea var. capitata) chou frisé (chou palmier) (plein air) (Brassica oleracea var. sabellica; Brassica oleracea var. palmifolia) laitues (Lactuca sativa) pois récoltés secs (sans cosse) (plein air) (Pisum sativum) petit pois (sans cosse) (plein air) (Pisum sativum) pois verts (mange-tout) (plein air) (Pisum sativum) fèves et féveroles (Vicia faba) froment d'hiver (plein air) (Triticum aestivum (winter)) froment de printemps (plein air) (Triticum aestivum (spring)) orge d'hiver (plein air) (Hordeum vulgare (winter)) orge de printemps (plein air) (Hordeum vulgare (spring)) seigle d'hiver (plein air) (Secale cereale (winter)) seigle de printemps (plein air) (Secale cereale (spring)) avoine d'hiver (plein air) (Avena sativa (winter)) avoine de printemps (plein air) (Avena sativa (spring)) triticale (plein air) (triticale x secale)

			épeautre (plein air) (Triticum spelta) betteraves sucrières (plein air) (Beta vulgaris subsp. vulgaris var. saccharifera) betteraves fourragères (plein air) (Beta vulgaris subsp. vulgaris var. crassa) pommes de terre (plein air) (Solanum tuberosum) culture de plants de pommes de terre (Solanum tuberosum) lin (plein air) (Linum usitatissimum) colza (plein air) (Brassica napus subsp. napus) colza d'hiver (plein air) (Brassica napus ssp. (winter))
KORADO 100 CS	10377P/B	100 g/l LAMBDA-CYHALOTHRINE	poiriers (plein air) (Pyrus communis) groseilliers (blancs, rouges, cassis) (plein air) (Ribes spp.) carottes (plein air) (Daucus carota) panais (plein air) (Pastinaca sativa) chou de Bruxelles (plein air) (Brassica oleracea var. gemmifera) choux pommés (blanc, rouge, chou cabus et chou de savoie) (plein air) (Brassica oleracea var. capitata) chou frisé (chou palmier) (plein air) (Brassica oleracea var. sabellica; Brassica oleracea var. palmifolia) laitues (Lactuca sativa) pois récoltés secs (sans cosse) (plein air) (Pisum sativum) petit pois (sans cosse) (plein air) (Pisum sativum) pois verts (mange-tout) (plein air) (Pisum sativum) fèves et féveroles (Vicia faba) froment d'hiver (plein air) (Triticum aestivum (winter)) froment de printemps (plein air) (Triticum aestivum (spring)) orge d'hiver (plein air) (Hordeum vulgare (winter)) orge de printemps (plein air) (Hordeum vulgare (spring)) seigle d'hiver (plein air) (Secale cereale (winter)) seigle de printemps (plein air) (Secale cereale (spring)) avoine d'hiver (plein air) (Avena sativa (winter)) avoine de printemps (plein air) (Avena sativa (spring)) triticale (plein air) (triticale x secale) épeautre (plein air) (Triticum spelta) betteraves sucrières (plein air) (Beta vulgaris subsp. vulgaris var. saccharifera) betteraves fourragères (plein air) (Beta vulgaris subsp. vulgaris var. crassa) pommes de terre (plein air) (Solanum tuberosum) culture de plants de pommes de terre (Solanum tuberosum)

			lin (plein air) (Linum usitatissimum) colza (plein air) (Brassica napus subsp. napus) colza d'hiver (plein air) (Brassica napus ssp. (winter))
LAMBDA 50 EC	9749P/B	50 g/l LAMBDA-CYHALOTHRINE	haricot récolté sec (plein air) (Phaseolus vulgaris) haricot vert (plein air) (Phaseolus vulgaris) pois récoltés secs (sans cosse) (plein air) (Pisum sativum) petit pois (sans cosse) (plein air) (Pisum sativum) pois verts (mange-tout) (plein air) (Pisum sativum) fèves et féveroles (Vicia faba) froment (Triticum aestivum) orge (Hordeum vulgare) seigle (Secale cereale) avoine (Avena sativa) triticale (plein air) (triticale x secale) épeautre (plein air) (Triticum spelta) betteraves sucrières (plein air) (Beta vulgaris subsp. vulgaris var. saccharifera) pommes de terre (plein air) (Solanum tuberosum) culture de plants de pommes de terre (Solanum tuberosum) colza (plein air) (Brassica napus subsp. napus) colza d'hiver (plein air) (Brassica napus ssp. (winter))
LIFE SCIENTIFIC LAMBDA-CYHALOTHRIN	9987P/B	100 g/l LAMBDA-CYHALOTHRINE	groseilliers (blancs, rouges, cassis) (plein air) (Ribes spp.) carottes (plein air) (Daucus carota) panais (Pastinaca sativa) panais (plein air) (Pastinaca sativa) chou-fleur (blanc et vert) (plein air) (Brassica oleracea var. botrytis subvar. cauliflora) chou de Bruxelles (plein air) (Brassica oleracea var. gemmifera) choux pommés (blanc, rouge, chou cabus et chou de savoie) (plein air) (Brassica oleracea var. capitata) Chou chinois, pakchoï et pakchoï en rosette (plein air) (Brassica rapa chinensis & B. rapa pekinensis) chou frisé (chou palmier) (plein air) (Brassica oleracea var. sabellica; Brassica oleracea var. palmifolia) laitues (plein air) (Lactuca sativa) haricot récolté sec (plein air) (Phaseolus vulgaris) haricot vert (plein air) (Phaseolus vulgaris) pois récoltés secs (sans cosse) (plein air) (Pisum sativum)

			petit pois (sans cosse) (plein air) (Pisum sativum) pois verts (mange-tout) (plein air) (Pisum sativum) fèves et féveroles (Vicia faba) froment (Triticum aestivum) orge (Hordeum vulgare) seigle (Secale cereale) avoine (Avena sativa) triticale (plein air) (triticale x secale) épeautre (plein air) (Triticum spelta) betteraves sucrières (plein air) (Beta vulgaris subsp. vulgaris var. saccharifera) betteraves fourragères (plein air) (Beta vulgaris subsp. vulgaris var. crassa) pommes de terre (plein air) (Solanum tuberosum) culture de plants de pommes de terre (Solanum tuberosum) colza (plein air) (Brassica napus subsp. napus) colza d'hiver (plein air) (Brassica napus ssp. (winter))
NINJA	9571P/B	100 g/l LAMBDA-CYHALOTHRINE	poiriers (plein air) (Pyrus communis) cerisiers et griottiers (plein air) (Prunus avium et P. cerasus) pruniers (plein air) (Prunus domestica subsp. domestica) vigne (plein air) (Vitis vinifera) fraisiers (plein air) (Fragaria ananassa) fraisiers (sous protection) (Fragaria ananassa) ronces (mûres) (plein air) (Rubus fruticosus) framboisiers (plein air) (Rubus idaeus) myrtilles / airelles rouges (plein air) (Vaccinium myrtillus & V. corymbosum) airelles canneberges (plein air) (Vaccinium vitis-idaea & V. macrocarpon) groseilliers (blancs, rouges, cassis) (plein air) (Ribes spp.) groseilliers (blancs, rouges, cassis) (sous protection) (Ribes spp.) groseilliers à maquereau et hybrides (plein air) (Ribes uva-crispa) groseilliers à maquereau et hybrides (sous protection) (Ribes uva-crispa) kiwaï (kiwi de Sibérie) (plein air) (Actinidia arguta) betterave rouge (plein air) (Beta vulgaris subsp. vulgaris var. conditiva) carottes (plein air) (Daucus carota) panais (plein air) (Pastinaca sativa) panais (sous protection) (Pastinaca sativa) céleri-raves (plein air) (Apium graveolens var. rapaceum) radis (plein air) (Raphanus sativus var. radicula) radis noir et radis rave (plein air) (Raphanus sativus var. niger)

			scorsonère (plein air) (Scorzonera hispanica) chou-navet, rutabaga (plein air) (Brassica napus var. napobrassica) navet (plein air) (Brassica rapa subsp. rapa) raifort (plein air) (Armoracia lapathifolia) ail (plein air) (Allium sativum) oignons (récolté sec) (plein air) (Allium cepa) oignons de printemps (plein air) (Allium cepa) échalote (plein air) (Allium ascallonicum) cornichon (plein air) (Cucumis sativus) cornichon (sous protection) (Cucumis sativus) courgette/patisson (plein air) (Cucurbita pepo) courgette/patisson (sous protection) (Cucurbita pepo) melon (sous protection) (Cucumis melo) potiron (plein air) (Cucurbita maxima) potiron (sous protection) (Cucurbita maxima) chou-fleur (blanc et vert) (plein air) (Brassica oleracea var. botrytis subvar. cauliflora) chou de Bruxelles (plein air) (Brassica oleracea var. gemmifera) choux pommés (blanc, rouge, chou cabus et chou de savoie) (plein air) (Brassica oleracea var. capitata) Chou chinois, pakchoï et pakchoï en rosette (plein air) (Brassica rapa chinensis & B. rapa pekinensis) chou frisé (chou palmier) (plein air) (Brassica oleracea var. sabellica; Brassica oleracea var. palmifolia) cresson alénois et autres jeunes pousses (plein air) (Lepidium sativum) cresson alénois et autres jeunes pousses (sous protection) (Lepidium sativum) laitues (plein air) (Lactuca sativa) laitues (sous protection) (Lactuca sativa) endives, radicchio rosso, pain de sucre (plein air) (Cichorium endivia var latifolia et crispum) endives, radicchio rosso, pain de sucre (sous protection) (Cichorium endivia var latifolia et crispum) épinard (plein air) (Spinacia oleracea) culture de racines de witloof (plein air) (Cichorium intybus var. foliosum) bette (plein air) (Beta vulgaris subsp. vulgaris var. flavescens) bette (sous protection) (Beta vulgaris subsp. vulgaris var. flavescens) jeunes pousses (recoltées jusqu'au stade 8 vraies feuilles) (plein air)

			jeunes pousses (recoltées jusqu'au stade 8 vraies feuilles) (sous protection) haricot récolté sec (plein air) (Phaseolus vulgaris) haricot vert (plein air) (Phaseolus vulgaris) pois récoltés secs (sans cosse) (plein air) (Pisum sativum) petit pois (sans cosse) (plein air) (Pisum sativum) pois verts (mange-tout) (plein air) (Pisum sativum) fèves et féveroles (plein air) (Vicia faba) asperge (plein air) (Asparagus officinalis) asperge (sous protection) (Asparagus officinalis) céleri (à côtes, blanc et vert) (plein air) (Apium graveolens var. dulce) céleri (à côtes, blanc et vert) (sous protection) (Apium graveolens var. dulce) fenouil (plein air) (Foeniculum vulgare) fenouil (sous protection) (Foeniculum vulgare) poireau (champ de production) (plein air) (Allium porrum) poireau (pépinière) (plein air) (Allium porrum) ciboulette (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Allium schoenoprasum) ciboulette (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Allium schoenoprasum) aneth (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Anethum graveolens) aneth (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Anethum graveolens) angélique (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Angelica sylvestris) angélique (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Angelica sylvestris) cerfeuil (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Anthriscus cerefolium) cerfeuil (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Anthriscus cerefolium) céleri à couper (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Apium graveolens var. secalinum) céleri à couper (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Apium graveolens var. secalinum) carvi (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Carum carvi) carvi (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Carum carvi) coriandre (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Coriandrum

			sativum) coriandre (consommation des feuilles et/ou tiges)(sous protection) (Coriandrum sativum) livèche (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Levisticum officinale) livèche (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Levisticum officinale) cerfeuil musqué (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Myrrhis odorata) cerfeuil musqué (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Myrrhis odorata) persil (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Petroselinum crispum) persil (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Petroselinum crispum) persil à grosses racines (consommation de la racine) (plein air) (Petroselinum crispum var. tuberosum) angélique (consommation des racines) (Angelica sylvestris) livèche (consommation des racines) (plein air) (Levisticum officinale) estragon (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Artemisia dracunculus) estragon (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) bourrache commune (consommation des feuilles, tiges et/ou fruits, baies et/ou grain) (plein air) (Borago officinalis) bourrache commune (consommation des feuilles, tiges, fruits, baies et/ou graines) (sous protection) (Borago officinalis) cresson de terre, barbarée (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Barbarea sp.) cresson de terre, barbarée (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Barbarea sp.) moutarde blanche (consommation des feuilles et/ou tiges) (Sinapis alba) moutarde brune (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Brassica juncea) moutarde brune (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Brassica juncea) moutarde noire (consommation des feuilles et/ou tiges) (Brassica nigra) roquette (plein air) (Eruca sativa/Diplotaxis spp.) roquette (sous protection) (Eruca sativa/Diplotaxis spp.)

			salicorne (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Salicornia herbacea) mélisse (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Melissa officinalis) mélisse (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Melissa officinalis) menthe (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Mentha sp.) menthe (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Mentha sp.) basilic (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Ocimum basilicum) basilic (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Ocimum basilicum) origan/marjolaine (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Oreganum spp.) origan/marjolaine (plein air) (consommation des feuilles et/ou tiges)(plein air) (Oreganum spp.) sauge officinale (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Salvia officinalis) sauge officinale (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Salvia officinalis) thym (consommation des feuilles et/ou tiges)(plein air) (Thymus sp.) thym (consommation des feuilles et/ou tiges)(sous protection) (Thymus sp.) romarin (consommation des feuilles et/ou (plein air) (Rosamarinus officinalis) romarin (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Rosamarinus officinalis) laurier (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Laurus nobilis) laurier (consommation des feuilles et/ou tiges) (sous protection) (Laurus nobilis) oseille (consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Rumex acetosa) pourpier(consommation des feuilles et/ou tiges) (plein air) (Portulaca oleraceae) roses (consommation des fleurs) (Rosa spp.) valériane (consommation de la racine) (plein air) (Valeriana officinalis) valeriaan (consommation de la racine)(sous protection) (Valeriana officinalis) mauve (pas pour consommation humaine) (Malva spp.) jasmin (pas pour consommation humaine) (Jasminum officinale) geranium rosat (pas pour consommation humaine) (Pelargonium graveolens/ P. capitatum)

			potentille (pas pour consommation humaine) (Potentilla sp.) petite pervenche (pas pour consommation humaine) (Vinca minor) froment (Triticum aestivum) orge (Hordeum vulgare) seigle (Secale cereale) avoine (Avena sativa) triticale (plein air) (triticale x secale) épeautre (plein air) (Triticum spelta) maïs (sauf maïs doux) (plein air) (Zea mays) maïs doux (plein air) (Zea mays subsp. saccharata) betteraves sucrières (plein air) (Beta vulgaris subsp. vulgaris var. saccharifera) betteraves fourragères (plein air) (Beta vulgaris subsp. vulgaris var. crassa) pommes de terre (plein air) (Solanum tuberosum) culture de plants de pommes de terre (Solanum tuberosum) chicorée (plein air) (Cichorium intybus var. sativum) lin (plein air) (Linum usitatissimum) colza (plein air) (Brassica napus subsp. napus) colza d'hiver (plein air) (Brassica napus ssp. (winter)) houblon (plein air) (Humulus lupulus) plantes ornementales (non destinées à la consommation) (plein air) plantes ornementales (non destinées à la consommation) (sous protection) arbres et arbustes feuillus ornementaux (non destinés à la consommation) (plein air) arbres et arbustes feuillus ornementaux (non destinés à la consommation) (sous protection) arbres pièges, arbres voisins, chablis et grumes
OKAPI	7978P/B	5 g/l LAMBDA-CYHALOTHRINE 100 g/l PIRIMICARBE	pommiers (plein air) (Malus sylvestris) poiriers (plein air) (Pyrus communis) cerisiers et griottiers (plein air) (Prunus avium et P. cerasus) pruniers (plein air) (Prunus domestica subsp. domestica) fraisiers (plein air) (Fragaria ananassa) ronces (mûres) (Rubus fruticosus) framboisiers (Rubus idaeus) groseilliers (blancs, rouges, cassis) (Ribes spp.) groseilliers à maquereau et hybrides (Ribes uva-crispa) betterave rouge (plein air) (Beta vulgaris subsp. vulgaris var. conditiva) carottes (plein air) (Daucus carota)

			panais (Pastinaca sativa) céleri-raves (plein air) (Apium graveolens var. rapaceum) radis (plein air) (Raphanus sativus var. radicula) radis noir et radis rave (plein air) (Raphanus sativus var. niger) scorsonère (plein air) (Scorzonera hispanica) chou-navet, rutabaga (plein air) (Brassica napus var. napobrassica) navet (plein air) (Brassica rapa subsp. rapa) raifort (plein air) (Armoracia lapathifolia) cornichon (plein air) (Cucumis sativus) courgette/patisson (sous protection) (Cucurbita pepo) chou-fleur (blanc et vert) (plein air) (Brassica oleracea var. botrytis subvar. cauliflora) chou de Bruxelles (plein air) (Brassica oleracea var. gemmifera) choux pommés (blanc, rouge, chou cabus et chou de savoie) (plein air) (Brassica oleracea var. capitata) Chou chinois, pakchoï et pakchoï en rosette (plein air) (Brassica rapa chinensis & B. rapa pekinensis) chou frisé (chou palmier) (plein air) (Brassica oleracea var. sabellica; Brassica oleracea var. palmifolia) cresson alénois et autres jeunes pousses (Lepidium sativum) mâche (Valerianella locusta) laitues (plein air) (Lactuca sativa) laitues (sous protection) (Lactuca sativa) endives, radicchio rosso, pain de sucre (plein air) (Cichorium endivia var latifolia et crispum) endives, radicchio rosso, pain de sucre (sous protection) (Cichorium endivia var latifolia et crispum) épinard (plein air) (Spinacia oleracea) culture de racines de witloof (plein air) (Cichorium intybus var. foliosum) bette (plein air) (Beta vulgaris subsp. vulgaris var. flavescens) haricot récolté sec (plein air) (Phaseolus vulgaris) haricot vert (plein air) (Phaseolus vulgaris) pois récoltés secs (sans cosse) (plein air) (Pisum sativum) petit pois (sans cosse) (plein air) (Pisum sativum) pois verts (mange-tout) (plein air) (Pisum sativum) fèves et féveroles (récoltées fraîches, sans cosse) (Vicia faba) asperge (Asparagus officinalis) céleri (à côtes, blanc et vert) (sous protection) (Apium graveolens var. dulce)

			ciboulette (consommation des feuilles et/ou tiges) (Allium schoenoprasum) aneth (consommation des feuilles et/ou tiges) (Anethum graveolens) angélique (consommation des feuilles et/ou tiges) (Angelica sylvestris) cerfeuil (consommation des feuilles et/ou tiges) (Anthriscus cerefolium) céleri à couper (consommation des feuilles et/ou tiges) (Apium graveolens var. secalinum) coriandre (consommation des feuilles et/ou tiges) (Coriandrum sativum) livèche (consommation des feuilles et/ou tiges) (Levisticum officinale) persil (consommation des feuilles et/ou tiges) (Petroselinum crispum) persil à grosses racines (consommation de la racine) (plein air) (Petroselinum crispum var. tuberosum) roquette (Eruca sativa/Diplotaxis spp.) froment (Triticum aestivum) maïs (sauf maïs doux) (plein air) (Zea mays) betteraves sucrières (plein air) (Beta vulgaris subsp. vulgaris var. saccharifera) betteraves fourragères (plein air) (Beta vulgaris subsp. vulgaris var. crassa) pommes de terre (plein air) (Solanum tuberosum) culture de plants de pommes de terre (Solanum tuberosum) tabac (plein air) (Nicotiana tabacum) plantes ornementales (non destinées à la consommation) (plein air) plantes ornementales (non destinées à la consommation) (sous protection) céréales d'hiver
OKAPI GARDEN	10040G/B	5 g/l LAMBDA-CYHALOTHRINE 100 g/l PIRIMICARBE	pommiers (plein air) (Malus sylvestris) poiriers (plein air) (Pyrus communis) cerisiers et griottiers (plein air) (Prunus avium et P. cerasus) pruniers (plein air) (Prunus domestica subsp. domestica) fraisiers (plein air) (Fragaria ananassa) ronces (mûres) (Rubus fruticosus) framboisiers (Rubus idaeus) groseilliers (blancs, rouges, cassis) (Ribes spp.) groseilliers à maquereau et hybrides (Ribes uva-crispa) betterave rouge (plein air) (Beta vulgaris subsp. vulgaris var. conditiva) carottes (plein air) (Daucus carota) panais (Pastinaca sativa) céleri-raves (plein air) (Apium graveolens var. rapaceum) radis (plein air) (Raphanus sativus var. radicula) radis noir et radis rave (plein air) (Raphanus sativus var. niger)

			scorsonère (plein air) (Scorzonera hispanica) chou-navet, rutabaga (plein air) (Brassica napus var. napobrassica) navet (plein air) (Brassica rapa subsp. rapa) cornichon (plein air) (Cucumis sativus) courgette/patisson (sous protection) (Cucurbita pepo) chou-fleur (blanc et vert) (plein air) (Brassica oleracea var. botrytis subvar. cauliflora) chou de Bruxelles (plein air) (Brassica oleracea var. gemmifera) choux pommés (blanc, rouge, chou cabus et chou de savoie) (plein air) (Brassica oleracea var. capitata) Chou chinois, pakchoï et pakchoï en rosette (plein air) (Brassica rapa chinensis & B. rapa pekinensis) chou frisé (chou palmier) (plein air) (Brassica oleracea var. sabellica; Brassica oleracea var. palmifolia) cresson alénois et autres jeunes pousses (Lepidium sativum) mâche (Valerianella locusta) laitues (plein air) (Lactuca sativa) laitues (sous protection) (Lactuca sativa) endives, radicchio rosso, pain de sucre (plein air) (Cichorium endivia var latifolia et crispum) endives, radicchio rosso, pain de sucre (sous protection) (Cichorium endivia var latifolia et crispum) épinard (plein air) (Spinacia oleracea) culture de racines de witloof (plein air) (Cichorium intybus var. foliosum) bette (plein air) (Beta vulgaris subsp. vulgaris var. flavescens) haricot récolté sec (plein air) (Phaseolus vulgaris) haricot vert (plein air) (Phaseolus vulgaris) pois (plein air) (Pisum sativum) fèves et féveroles (récoltées fraîches, sans cosse) (Vicia faba) asperge (Asparagus officinalis) céleri (à côtes, blanc et vert) (sous protection) (Apium graveolens var. dulce) cerfeuil (consommation des feuilles et/ou tiges) (Anthriscus cerefolium) céleri à couper (consommation des feuilles et/ou tiges) (Apium graveolens var. secalinum) persil (consommation des feuilles et/ou tiges) (Petroselinum crispum) roquette (Eruca sativa/Diplotaxis spp.) pommes de terre (plein air) (Solanum tuberosum) plantes ornementales (non destinées à la consommation) (plein air)

			plantes ornementales (non destinées à la consommation) (sous protection)
RAVANE 50	9647P/B	50 g/l LAMBDA-CYHALOTHRINE	haricot récolté sec (plein air) (Phaseolus vulgaris) haricot vert (plein air) (Phaseolus vulgaris) pois récoltés secs (sans cosse) (plein air) (Pisum sativum) petit pois (sans cosse) (plein air) (Pisum sativum) pois verts (mange-tout) (plein air) (Pisum sativum) fèves et féveroles (Vicia faba) froment (Triticum aestivum) orge (Hordeum vulgare) seigle (Secale cereale) avoine (Avena sativa) triticale (plein air) (triticale x secale) épeautre (plein air) (Triticum spelta) betteraves sucrières (plein air) (Beta vulgaris subsp. vulgaris var. saccharifera) pommes de terre (plein air) (Solanum tuberosum) culture de plants de pommes de terre (Solanum tuberosum) colza (plein air) (Brassica napus subsp. napus) colza d'hiver (plein air) (Brassica napus ssp. (winter))
SPARVIERO	10179P/B	100 g/l LAMBDA-CYHALOTHRINE	fraisiers (plein air) (Fragaria ananassa) fraisiers (sous protection) (Fragaria ananassa) groseilliers (blancs, rouges, cassis) (plein air) (Ribes spp.) carottes (plein air) (Daucus carota) panais (Pastinaca sativa) panais (plein air) (Pastinaca sativa) laitues (Lactuca sativa) endives, radicchio rosso, pain de sucre (Cichorium endivia var latifolia et crispum) pois récoltés secs (sans cosse) (plein air) (Pisum sativum) petit pois (sans cosse) (plein air) (Pisum sativum) pois verts (mange-tout) (plein air) (Pisum sativum) fèves et féveroles (Vicia faba) froment (Triticum aestivum) orge (Hordeum vulgare) seigle (Secale cereale) avoine (Avena sativa) triticale (plein air) (triticale x secale) épeautre (plein air) (Triticum spelta)

			betteraves sucrières (plein air) (Beta vulgaris subsp. vulgaris var. saccharifera) betteraves fourragères (plein air) (Beta vulgaris subsp. vulgaris var. crassa) pommes de terre (plein air) (Solanum tuberosum) culture de plants de pommes de terre (Solanum tuberosum) colza (plein air) (Brassica napus subsp. napus) colza d'hiver (plein air) (Brassica napus ssp. (winter))

Substance active : PYRIMETHANIL

Produit commercial	Numéro d'autorisation	Composition	Cultures
PENBOTEC 400 SC	10374P/B	400 g/l PYRIMETHANIL	pommes (post récolte) (Malus sylvestris) poires (post récolte) (Pyrus communis)
PHILABUSTER 400 SC	9433P/B	200 g/l IMAZALIL 200 g/l PYRIMETHANIL	poires (post récolte) (Pyrus communis)
PYRUS 400 SC	9380P/B	400 g/l PYRIMETHANIL	pommiers (plein air) (Malus sylvestris) poiriers (plein air) (Pyrus communis) vigne (pour production de vin) (plein air) (Vitis vinifera) fraisiers (plein air) (Fragaria ananassa) fraisiers (sous protection) (Fragaria ananassa) ronces (mûres) (plein air) (Rubus fruticosus) framboisiers (plein air) (Rubus idaeus) tomate (sous protection) (Lycopersicon esculentum) aubergine et pépinos (Solanum melongena - Solanum muricatum) plantes ornementales (non destinées à la consommation) (plein air) plantes ornementales (non destinées à la consommation) (sous protection) arbres et arbustes ornementaux (non destinés à la consommation)
SCALA	8579P/B	400 g/l PYRIMETHANIL	pommiers (plein air) (Malus sylvestris) poiriers (plein air) (Pyrus communis) vigne (pour production de vin) (plein

			air) (Vitis vinifera) fraisiers (plein air) (Fragaria ananassa) fraisiers (sous protection) (Fragaria ananassa) ronces (mûres) (plein air) (Rubus fruticosus) framboisiers (plein air) (Rubus idaeus) tomate (sous protection) (Lycopersicon esculentum) poivron/piment (sous protection) (Capsicum annuum) aubergine et pépinos (sous protection) (Solanum melongena - Solanum muricatum) concombre (sous protection) (Cucumis sativus) cornichon (sous protection) (Cucumis sativus) courgette/patisson (sous protection) (Cucurbita pepo) plantes ornementales (non destinées à la consommation) (plein air) plantes ornementales (non destinées à la consommation) (sous protection) arbres et arbustes ornementaux (non destinés à la consommation)
SCALA	1023P/P	400 g/l PYRIMETHANIL	pommiers (plein air) (Malus sylvestris) poiriers (plein air) (Pyrus communis) vigne (pour production de vin) (plein air) (Vitis vinifera) fraisiers (plein air) (Fragaria ananassa) fraisiers (sous protection) (Fragaria

			ananassa) ronces (mûres) (plein air) (Rubus fruticosus) framboisiers (plein air) (Rubus idaeus) tomate (sous protection) (Lycopersicon esculentum) poivron/piment (sous protection) (Capsicum annuum) aubergine et pépinos (Solanum melongena - Solanum muricatum) concombre (sous protection) (Cucumis sativus) cornichon (sous protection) (Cucumis sativus) courgette/patisson (sous protection) (Cucurbita pepo) plantes ornementales (non destinées à la consommation) (plein air) plantes ornementales (non destinées à la consommation) (sous protection) arbres et arbustes ornementaux (non destinés à la consommation)
XEDATHANE-A	9862P/B	153.6 g/l PYRIMETHANIL	pommes (post récolte) (Malus sylvestris)

Substance active : MYCLOBUTANIL

Produit commercial	Numéro d'autorisation	Composition	Cultures
KB ROZENZIEKTEN / MALADIES DES ROSIERS	8682G/B	7.5 g/l MYCLOBUTANIL	plantes ornementales (non destinées à la consommation) rosiers (Rosa)
KB ROZENZIEKTEN	9485G/B	0.075 g/l MYCLOBUTANIL	plantes ornementales (non

GEBRUIKSKLAAR / MALADIES DES ROSIERS PRET-A-L'EMPLOI			destinées à la consommation) rosiers (Rosa)
MULTIROSE SPRAY	10265G/B	0.05 g/l CYPERMETHRINE 0.075 g/l MYCLOBUTANIL	rosiers (Rosa)
ROSANIL RTU	10231G/B	0.05 g/l CYPERMETHRINE 0.075 g/l MYCLOBUTANIL	rosiers (Rosa)
ROSES	10264G/B	0.05 g/l CYPERMETHRINE 0.075 g/l MYCLOBUTANIL	rosiers (Rosa)
SYSTHANE 20 EW	9064P/B	200 g/l MYCLOBUTANIL	vigne (plein air) (Vitis vinifera) fraisiers (plein air) (Fragaria ananassa) fraisiers (sous protection) (Fragaria ananassa) ronces (mûres) (plein air) (Rubus fruticosus) groseilliers (blancs, rouges, cassis) (plein air) (Ribes spp.) poivron/piment (sous protection) (Capsicum annuum) aubergine et pépinos (sous protection) (Solanum melongena - Solanum muricatum) concombre (sous protection) (Cucumis sativus) cornichon (sous protection) (Cucumis sativus) courgette/patisson (plein air) (Cucurbita pepo) courgette/patisson (sous protection) (Cucurbita pepo) potiron (sous protection) (Cucurbita maxima) mâche (plein air) (Valerianella locusta) mâche (sous protection)

			(Valerianella locusta) arbres et arbustes ornementaux (plein air) (non destinés à la consommation) (plein air) arbres et arbustes ornementaux (non destinés à la consommation) (sous protection) plantes ornementales non ligneuses (non destinées à la consommation)(plein air) plantes ornementales non ligneuses (non destinées à la consommation) (sous protection) plantes ornementales annuelles (plein air) (non destinées à la consommation) plantes ornementales annuelles (non destinées à la consommation) (sous protection)
SYSTHANE 24 EC	9065P/B	240 g/l MYCLOBUTANIL	fraisiers (Fragaria ananassa) carottes (plein air) (Daucus carota) tomate (sous protection) (Lycopersicon esculentum) poivron/piment (sous protection) (Capsicum annuum) aubergine et pépinos (sous protection) (Solanum melongena - Solanum muricatum) concombre (sous protection) (Cucumis sativus) cornichon (sous protection) (Cucumis sativus) courgette/patisson (sous protection) (Cucurbita pepo) mâche (Valerianella locusta) chrysanthèmes en pot (Chrysanthellum spp)
SYSTHANE	10173P/B	45 g/l MYCLOBUTANIL	vigne (plein air) (Vitis vinifera)

ECOZOME			fraisiers (plein air) (Fragaria ananassa) fraisiers (sous protection) (Fragaria ananassa) ronces (mûres) (plein air) (Rubus fruticosus) groseilliers (blancs, rouges, cassis) (plein air) (Ribes spp.) groseilliers à maquereau et hybrides (plein air) (Ribes uva-crispa) tomate (sous protection) (Lycopersicon esculentum) poivron/piment (sous protection) (Capsicum annuum) aubergine et pépinos (sous protection) (Solanum melongena - Solanum muricatum) concombre (sous protection) (Cucumis sativus) cornichon (sous protection) (Cucumis sativus) courgette/patisson (sous protection) (Cucurbita pepo) mâche (plein air) (Valerianella locusta) mâche (sous protection) (Valerianella locusta) plantes ornementales (non destinées à la consommation)