

RÉSOLUTION OIV-OENO 436-2012

UTILISATION DE LA METHODE EXTRACTIVE QUECHERS POUR LA DETERMINATION DES PESTICIDES DANS LE VIN

L'ASSEMBLÉE GÉNÉRALE

VU l'article 2 paragraphe 2 iv de l'accord du 3 avril 2001 portant création de l'Organisation Internationale de la Vigne et du Vin,

SUR PROPOSITION de la Sous-Commission des Méthodes d'Analyse,

DECIDE sur proposition de la Commission II "Oenologie" d'introduire la méthode de type II suivante au «*Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts*»:

DOSAGE de résidus de pesticides dans le vin apres extraction par la methode quechers

Type de méthode : II

1. INTRODUCTION

La présente méthode d'analyse est déclinée de plusieurs textes de référence et a été validée par un laboratoire [1] [2].

2. DOMAINE D'APPLICATION

La présente méthode définit les modalités d'extraction des résidus de pesticides dans le vin par la méthode QuEChERS (*Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe*) et l'analyse des extraits obtenus par GC/MS et/ou LC/MS-MS.

3. PRINCIPE

L'échantillon est extrait par de l'acétonitrile suivi d'un partage liquide-liquide par addition de sulfate de magnésium, de chlorure de sodium et de sels de citrate tampons. L'extrait est ensuite purifié à l'aide d' amino-adsorbant (SPE dispersive avec du APS et du sulfate de magnésium). Les extraits sont acidifiés par addition d'une petite quantité d'acide formique, afin d'améliorer leur stabilité au stockage. L'extrait final peut être utilisé directement pour les analyses de détermination par GC/MS et

LC/MS-MS.

Pour les analyses en LC/MS-MS seule, la SPE dispersive n'est pas indispensable.

4. REACTIFS ET PRODUITS

4.1. Généralités et sécurité

Les pesticides sont potentiellement toxiques et donc doivent être manipulés dans des conditions de sécurité protégeant les analystes notamment la préparation des solutions mères à partir de matières actives commerciales.

Prendre toutes les précautions nécessaires pour éviter une éventuelle contamination de l'eau, solvants et autres produits.

Sauf spécification contraire, les réactifs utilisés seront de qualité analytique reconnue.

4.2. Eau, qualité CLHP

4.3. Acétonitrile [75-05-8] qualité CLHP

4.4. Méthanol [67-56-1], qualité CLHP

4.5. Sulfate de magnésium anhydre [7487-88-9], particules

4.6. Sulfate de magnésium, anhydre [7487-88-9], poudre fine

4.7. Chlorure de sodium [7647-14-5]

4.8. Citrate d'hydrogène disodique sesquihydraté [6132-05-4]

4.9. Citrate trisodique dihydraté [6132-04-3]

4.10. Mélange de sels tampons pour l'étape d'extraction :

Peser 4 g de sulfate de magnésium anhydre particules, 1 g de chlorure de sodium, 1 g de citrate trisodique dihydraté et 0,5 g de citrate d'hydrogène disodique sesquihydraté dans un flacon. Le mélange préalable des sels permet d'éviter la formation de cristaux.

4.11. Solution d'acide formique dans l'acétonitrile

Diluer 0,5 ml d'acide formique jusqu'à 10 ml avec de l'acétonitrile

4.12. Adsorbant à amines primaires et secondaires APS

Par exemple Bondesil-PSA® 40 µm Varian n° 12213023 1

4.13. Solutions étalons internes et solutions étalons de contrôle qualité.

Plusieurs composés peuvent être utilisés comme étalons internes : par exemple le triphénylphosphate [115-86-6] et le triphénylméthane [519-73-3].

L'étalon de contrôle qualité permet de disposer d'un indicateur de rendement d'extraction des résidus des échantillons : par exemple le tris(1,3 dichloroisopropyl)phosphate ou TCPP.

Il convient de préparer des solutions de concentration appropriée.

Exemple de préparation : solution de TCPP à 10mg/l

Dans une fiole jaugée de 50mL, placer 1 ml de solution mère à 500mg/l de tris(1,3-dichloroisopropyl) phosphate compléter avec de l'acétonitrile.

4.14. Gammes d'étalonnage ; solutions étalons de différentes matières actives.

4.14.1. Solutions mères étalons

Préparer des solutions mères à partir de matières actives à 500mg/l dans un solvant adapté (acétone par exemple).

Conservation à -18°C.

4.14.2. Solutions filles

Mélange de matières actives selon l'application (CPG ou LC) et selon les besoins des gammes d'étalonnage.

4.14.3. Gamme d'étalonnage

Etalons dans l'acétonitrile

A partir des solutions filles une gamme d'étalonnage est préparée afin d'établir une droite d'étalonnage de 20 à 500 µg/l.

Etalons dans matrice vin

A partir d'un vin exempt de matières actives, une matrice blanche est préparée selon le protocole 6.1.1, puis supplémentée par des quantités croissantes de matières actives afin d'établir une droite d'étalonnage de 20 à 500 µg/l.

-

5. Matériels

5.2. Verrerie et matériels volumétriques de laboratoire :

5.2.1. Flacons de 100 ml avec bouchon

5.2.2. Tubes à centrifuger à usage unique de 50 ml et de 12 ml avec bouchons à vis

5.2.3. Eprouvettes graduées de 10 ml de classe A

5.2.4. Fioles jaugées de 10 mL, 50 ml et 100 ml de classe A

5.2.5. Instruments volumétriques à piston à volumes variables de 30 µl à 1000 µl vérifiés selon ISO 8655-6

5.2.6. Seringues de prélèvements de 2 ml

5.3. Microfiltres nylon de porosité 0.45 µm

5.4. Balance analytique

5.5. Dispositif d'agitation à grande vitesse (type Vortex)

5.6. Centrifugeuse pour tubes de 50 ml et 12 ml, capable d'atteindre 3000 g.

5.7. Système LC/MS-MS, muni d'une interface d'ionisation par électrospray.

5.8. Système CPG/MS, muni de dispositifs d'injection et de détection appropriés (par exemple trappe d'ions ou triple quad).

6. MODE OPERATOIRE

6.1. Préparation des échantillons

6.1.1. Extraction par la méthode QuEChERS

Dans un tube à centrifuger, peser 10 g ou mesurer 10ml d'échantillon (vin), ajouter 10 mL d'acétonitrile et 100 µl d'une solution de tris(1,3-dichloroisopropyl)phosphate à 10 mg/L. Agiter vigoureusement pendant 1 minute. Verser la préparation de sels (4.10) dans le tube à centrifuger contenant le mélange liquide.

Agiter vigoureusement pendant 1min. Centrifuger pendant 5 min à 3000g.

- 1mL de solution environ est filtrée sur filtre Nylon 25mm/45µm pour ensuite procéder à l'analyse en LC-MS.

6.1.2. Purification de l'extrait à l'aide d'amino-adsorbant («SPE dispersive» avec du APS)

6 ml de phase d'acétonitrile obtenus en 6.1.1. sont transvasés dans un tube à centrifuger contenant 900mg de sulfate de magnésium, poudre fine (4.6) et 150mg de APS (4.12). Fermer le tube et le secouer vigoureusement pendant 30 s, puis le centrifuger pendant 5 min à 3 000g. Sans attendre, isoler et acidifier l'extrait ainsi purifié par un ajout de 50µl de solution d'acide formique (4.11).

L'analyse GC-MS peut être réalisée.

NOTE : pour minimiser les effets matrice, il est possible d'utiliser une solution d'agents « protectants » ajoutée dans les extraits d'échantillons et dans la gamme d'étalonnage [3]

Préparation de 10 ml de solution d'agents « protectants »:

Peser 15 mg de sorbitol, 300mg d'éthylglycerol et 100 mg de gluconolactone ,

Ajouter 2ml d'eau et compléter à 10ml avec de l'acétonitrile.

20µl de cette solution est ajoutée dans chaque flacon contenant les solutions d'étalonnage (1 ml) et les extraits des échantillons (1 ml).

6.2. Résultats et Calculs

6.2.1. Identification des résidus

Les résidus sont identifiés à partir de plusieurs paramètres :

- Leur temps de rétention
- Leur spectre de masse
- L'abondance relative des ions fragments (il est recommandé de disposer de 1 à 2 transitions en SM/SM et 2 à 3 ions en SM).

6.2.2. Quantification

L'analyse des extraits obtenus en 6.1.1 et 6.1.2 peut être réalisée à l'aide de divers instruments, paramètres et colonnes. Il convient toutefois d'adapter les conditions pour chaque composé en fonction des instruments utilisés afin d'obtenir les meilleures sensibilités.

A partir des solutions étalons, on prépare une gamme d'étalonnage à 5 points afin de vérifier la linéarité pour chaque matière active.

La concentration en mg/kg (ou mg/L) pour chaque substance identifiée est directement obtenue à partir de la droite d'étalonnage.

6.2.3. Rendement d'extraction

Le rendement peut se vérifier par l'addition dans les échantillons d'un étalon de contrôle qualité, le TCPF par exemple (voir 6.1.1).

Il doit être compris entre 70 et 120%.

Les résultats de rendement ne sont pas pris en compte pour corriger les teneurs en résidus dans les vins mais permettent de valider le mode opératoire.

7. FIDELITE DE LA METHODE

Les résultats de la validation réalisée en suivant MA-F-AS1-08-FIDMET[4] et MA-F-AS1-09-PROPER [5], sont indiqués dans le tableau ci-après.

Les taux de récupération moyens sont compris entre 70% et 120% (les niveaux de dopage effectués ont couvert un domaine de concentration allant de 0,020mg/L à 0.200mg/L)

7.1. Répétabilité (exprimée en CV_r%)

La répétabilité (exprimée en CV_r%) est en moyenne égale à 10%.

7.2. Reproductibilité

La reproductibilité (CV_R%) est en moyenne égale à 30%.

	%Taux recup.	CV _r %	CV _R %	Horrat
Metalaxyl	89	7	26	1,1
Chlorphyriphos ethyl	81	13	23	1,0
Tebuconazole	99	9	32	1,3
Cyprodinyl	93	9	29	1,1
Tebufenozide	102	11	28	1,2
Fludioxonil	101	7	40	1,4
Benalaxyl	98	9	29	1,1
Cyproconazole	92	11	31	1,3
Tebufenpyrad	95	10	31	1,2
Pyraclostrobine	116	6	29	1,2
Vinclozoline	84	9	28	1,1
Mepanipyrin	82	11	30	1,1
Boscalid	95	7	28	1,1
Iprovalicarbe	106	7	33	1,2
Iprodione	108	10	27	1,1
Procymidone	100	11	34	1,2
Pyrimethanil	75	12	27	1,0
Carbendazime	113	11	41	1,6
Fenbuconazole	94	6	48	2,0

Fenitrothion	90	13	36	0,7
Metrafenone	93	8	19	0,7
Penconazole	109	8	35	1,1
Fluzilazole	93	8	37	1,3
Oxadixyl	86	8	37	1,3
Azoxystrobine	84	8	30	1,2
Dimethomorphe	90	9	36	1,4
Fenhexamide	87	8	22	0,8

L'ensemble des résultats des essais inter laboratoires ayant conduit aux données de fidélité sont présentés en **annexe A**

8. BIBLIOGRAPHIE

1. P. Paya, J. Oliva, A. Barba, M. Anastassiades, D. Mack, I. Sigalova, B. Tasdelen ; « Analysis of pesticides residues using the Quick Easy Cheap Affective Rugged and Safe (QuEChERS) pesticide multiresidue method in combination with gas and liquid chromatography and tandem mass spectroscopy detection », *Anal Bioanal Chem*, 2007.
2. EN 15662 : 2008 - Aliments d'origine végétale - Méthode polyvalente de détermination des résidus des pesticides par CG-SM et SL/MS/MS avec extraction/partition avec de l'acétonitrile et nettoyage par SPE dispersés - Méthode QuEChERS ; janvier 2009 ; AFNOR
3. K. Mastovska, Steven J. Lehotay, and M. Anastassiades ; "Combination of analyte protectants to overcome matrix effects in routine GC analysis of pesticides residues in food matrixes", *Anal. Chem.* 2005, 77, 8129-8137.
4. MA-F-AS1-08-FIDMET, OIV : Fidélité des méthodes analytiques (résolution oeno 5/99).
5. MA-F-AS1-09-PROPER, OIV : Protocole pour la planification, la conduite et l'interprétation des études de performance des méthodes d'analyse (résolution 6/2000).

6. FV 1410 : Résultats de l'étude inter-laboratoire

ANNEXE A

RESULTATS DE L'ETUDE DE FIDELITE

Ce document présente les résultats de l'étude de validation de la méthode de dosage des résidus de pesticides dans le vin après extraction Quechers (FV 1340).

L'étude a été menée selon les documents OIV MA-F-AS1-08-FIDMET et MA-F-AS1-09-PROPER

1. Laboratoires participants

Seize laboratoires ont participé à l'étude :

- Laboratoire INTER RHONE : France
- INSTITUT FUR HYGIENE UND UMWELT: Allemagne
- LABORATORIO AGROENOLOGICO UNIVERSIDAD CATOLICA DEL MAULE: Chili
- AGRICULTURAL OFFICE OF BORSOD-ABAUJ-ZEMPLEN COUNTY : Hongrie
- PESTICIDE RESIDUE ANALYTICAL LABORATORY: Hongrie
- AUSTRIAN AGENCY FOR HEALTH AND FOOD SAFETY: Autriche
- COMPETENCE CENTER FOR PLANT PROTECTION PRODUCTS : Autriche
- LABORATOIRE DEPARTEMENTAL DE LA SARTHE : France
- LABORATOIRE PHYTOCONTROL : France
- BENAKI PHYTOPATHOLOGICAL INST. PESTICIDES RESIDUES LAB. : Grèce
- LABORATOIRE DUBERNET OENOLOGIE: France
- ARPAL DIPARTIMENTO LA SPEZIA: Italie
- ARPA VENETO - SERVIZIO LABORATORI VERONA: Italie
- ARPALAZIO - SEZIONE DI LATINA: Italie
- ANALAB CHILE S.A.: Chili

- LABORATORIO REGIONAL DE LA CCAA DE LA RIOJA: Espagne
- SCL LABORATOIRE DE BORDEAUX : France
- ARPA – FVG DIP. DI PORDENONE : Italie

2. Echantillons - Matières actives analysées

Pour cette étude 12 échantillons ont été proposés :

- Quatre vins rouges : A, B, G, H
- Quatre vins blancs : C, D, I, J
- Deux vins de Porto : E, K deux muscat : F, L

27 matières actives devaient être dosées, réparties dans les 12 échantillons en quantités couvrant un domaine de concentration de 0, 015 mg/L à 0,200 mg/L (cf tableau ci-après).

	A – G <i>mg/L</i>	B – H <i>mg/L</i>	C – I <i>mg/L</i>	D – J <i>mg/L</i>	E – K <i>mg/L</i>	F – L <i>mg/L</i>
Metalaxyl	0.050	0.040	0.100	0.020		
Chlorphyrphos éthyl	0.100	0.040	0.200	0.020		
Tebuconazole	0.025	0.080	0.050	0.040		
Cyprodinyl	0.050	0.040	0.100	0.020		
Tebuconazole	0.050		0.100			
Fludioxonil	0.025		0.050			
Benalaxyl	0.052	0.041	0.104	0.021		
Cyproconazole	0.054	0.086	0.108	0.043		

Tebuufenpyrad	0.050	0.040	0.100	0.020		
Pyraclostrobine	0.050		0.100			
Vinclozoline		0.040		0.020	0.050	0.100
Mepanipyrin		0.080		0.040	0.025	0.050
Boscalid		0.080		0.040	0.100	0.200
Iprovalicarbe					0.050	0.100
Iprodione		0.076		0.038	0.047	0.094
Procymidone		0.020		0.010		
Pyrimethanil		0.040		0.020		
Carbendazime				0.054		0.027
Fenbuconazole		0.080		0.040		
Fenitrothion		0.040		0.020		
Metrafenone		0.040		0.020		
Penconazole		0.016		0.008		
Fluzilazole		0.040		0.020		
Oxadixyl	0.050				0.025	
Azoxystrobine	0.100				0.050	
Dimethomorphe	0.100				0.050	
Fenhexamide	0.100				0.050	

3. Evaluation statistique

L'ensemble des résultats bruts est présenté dans le FV 1410.

Dans chaque tableau, les valeurs éliminées ou aberrantes apparaissent en caractères différents.

3.1. Valeurs éliminées

Certaines valeurs sont éliminées avant l'évaluation dans les cas suivants :

- Pour évaluer la répétabilité de la méthode nous avons utilisé le principe des doubles échantillons en aveugle : certains laboratoires ont donné seulement un résultat sur un des échantillons de la paire, cette valeur est éliminée (notées dans les tableaux « xxx »)
- Lorsque les résultats sont exprimés sous la forme « inférieur à » (notés dans les tableaux « < xxx »)

Les tests de COCHRAN et de GRUBBS ont été appliqués successivement aux couples de valeurs pour éliminer les variances aberrantes d'une part et les valeurs moyennes extrêmes aberrantes d'autre part.

Les valeurs éliminées par ces deux tests apparaissent dans les tableaux sous la forme « xxx »

3.2. Répétabilité-Reproductibilité

Les paramètres de répétabilité et de reproductibilité sont regroupés dans le **tableau 2**. Dans ce tableau sont indiqués pour chaque substance :

- n : nombre d'essais retenus
- moyenne : moyenne des résultats
- TR% : taux de récupération moyen
- CVr% : répétabilité en % de la moyenne
- CVR% : reproductibilité en % de la moyenne
- PR CVR% : reproductibilité en % calculée par l'équation de Horwitz (PR CV% = $2C-0,1505$)

- HoR : valeur de HorRaT (CVR% / PR CVR%)

Les critères d'évaluation choisis sont :

- Taux de récupération compris entre 70% et 120%.
- Les résultats obtenus sous conditions de reproductibilité sont comparés à ceux prédits selon le modèle de Horwitz, en utilisant le rapport de HorRat. Les valeurs de reproductibilité sont jugées satisfaisantes lorsque ce rapport est inférieur ou égal à 2.
- La répétabilité est considérée satisfaisante lorsqu'elle ne dépasse pas la valeur de 0,66x Horwitz.

TABEAU 2 : Valeurs de fidélité

		Vin rouge1	Vin rouge2	Vin blanc1	Vin blanc2	Porto	Muscat
Metalaxyl	n	12	13	13	11	8	
	moyenne	0,051	0,041	0,105	0,033	0,014	
	TR%	102%	103%	82%	69%		
	CV _r %	6	8	6	9	5	
	CV _R %	26	26	17	26	33	
	PR CV _R %	25	26	22	27	30	
	HoR	1,1	1	0,9	1,3	1,1	
Chlorpyrifos ethyl	n	9	12	11	11		
	moyenne	0,073	0,031	0,166	0,018		
	TR%	73%	78%	83%	90%		
	CV _r %	11	16	11	15		
	CV _R %	30	27	18	18		
	PR CV _R %	24	27	21	29		
	HoR	1,3	1	0,9	0,6		

Tebuconazole	n	12	14	15	14		
	moyenne	0,025	0,078	0,05	0,04		
	TR%	100%	98%	100%	100%		
	CV _r %	6	10	10	9		
	CV _R %	37	30	30	31		
	PR CV _R %	28	23	25	26		
	HoR	1,3	1,3	1,2	1,2		
Cyprodinyl	n	15	14	13	14		
	moyenne	0,045	0,036	0,098	0,023		
	TR%	90%	90%	94%	96%		
	CV _r %	19	6	3	3		
	CV _R %	36	34	13	31		
	PR CV _R %	26	26	23	28		
	HoR	1,4	1,3	0,6	1,1		
Tebufenozide	n	10		11			
	moyenne	0,049		0,106			
	TR%	98%		106%			
	CV _r %	16		6			
	CV _R %	25		30			
	PR CV _R %	25		22			
	HoR	1		1,3			

TABEAU 2 (suite) : Valeurs de fidélité

	Vin rouge1	Vin rouge2	Vin blanc1	Vin blanc2	Porto	Muscat
--	---------------	---------------	---------------	---------------	-------	--------

Fludioxonil	n	10		11	10		
	moyenne	0,026		0,064	0,015		
	TR%	104%		98%	100%		
	CV _r %	4		8	10		
	CV _R %	47		30	43		
	PR CV _R %	28		24	30		
	HoR	1,7		1,2	1,4		
Benalaxyl	n	12	12	12	12		
	moyenne	0,046	0,04	0,099	0,023		
	TR%	88%	98%	95%	110%		
	CV _r %	8	7	7	14		
	CV _R %	37	32	25	21		
	PR CV _R %	25	26	23	28		
	HoR	1,4	1,2	1,1	0,8		
Cyproconazole	n	14	15	14	14		
	moyenne	0,049	0,08	0,095	0,042		
	TR%	91%	93%	88%	98%		
	CV _r %	23	7	7	7		
	CV _R %	36	32	21	33		
	PR CV _R %	25	23	23	26		
	HoR	1,4	1,4	0,9	1,3		

Tebufenpyrad	n	15	14	14	12		
	moyenne	0,042	0,038	0,094	0,021		
	TR%	84%	95%	94%	105%		
	CV _r %	21	6	5	6		
	CV _R %	33	31	26	32		
	PR CV _R %	26	31	26	32		
	HoR	1,3	1,2	1,1	1,1		
Pyraclostrobine	n	8		9			
	moyenne	0,055		0,121			
	TR%	110%		121%			
	CV _r %	6		5			
	CV _R %	31		26			
	PR CV _R %	25		22			
	HoR	1,2		1,2			

TABLEAU 2 (suite) : Valeurs de fidélité

		Vin rouge1	Vin rouge2	Vin blanc1	Vin blanc2	Porto	Muscat
Vinclozoline	n		10		9	11	11
	moyenne		0,031		0,020	0,039	0,08
	TR%		78%		100%	78%	80%
	CV _r %		8		10	14	4
	CV _R %		35		26	27	22
	PR CV _R %		24		29	26	23
	HoR		1,4		0,9	1	0,9

Mepanipyrin	n		12		13	10	11
	moyenne		0,063		0,028	0,022	0,046
	TR%		79%		70%	88%	92%
	CV _r %		8		24	5	7
	CV _R %		35		36	20	28
	PR CV _R %		24		27	29	25
	HoR		1,4		1,3	0,7	1,1
Boscalid	n	11	12		11	12	11
	moyenne	0,022	0,097		0,034	0,083	0,174
	TR%	105%	121%		85%	83%	87%
	CV _r %	12	7		6	6	4
	CV _R %	45	30		26	16	17
	PR CV _R %	28	23		27	23	21
	HoR	1,6	1,3		1	0,7	0,8
Iprovalicarbe	n	11	12			13	13
	moyenne	0,016	0,016			0,052	0,1
	TR%	107%	114%			104%	100%
	CV _r %	9	8			5	6
	CV _R %	39	38			28	27
	PR CV _R %	30	30			25	23
	HoR	1,3	1,3			1,1	1,2
Iprodione	n		10		10	10	8
	moyenne		0,079		0,039	0,053	0,101
	TR%		104%		103%	113%	107%
	CV _r %		10		7	10	13
	CV _R %		35		24	25	17
	PR CV _R %		23		26	25	22
	HoR		1,5		0,9	1	0,8

TABEAU 2 (suite) : Valeurs de fidélité

	Vin rouge1	Vin rouge2	Vin blanc1	Vin blanc2	Porto	Muscat
--	---------------	---------------	---------------	---------------	-------	--------

Procymidone	n		11		11		
	moyenne		0,018		0,011		
	TR%		90%		110%		
	CV _r %		12		10		
	CV _R %		34		34		
	PR CV _R %		29		31		
	HoR		1,2		1,1		
Pyrimethanil	n		15	10	14		
	moyenne		0,036	0,011	0,027		
	TR%		60%	46%	120%		
	CV _r %		9	20	7		
	CV _R %		26	31	25		
	PR CV _R %		26	31	28		
	HoR		1	1	0,9		
Carbendazime	n				8		9
	moyenne				0,057		0,033
	TR%				106%		120%
	CV _r %				11		10
	CV _R %				36		45
	PR CV _R %				25		27
	HoR				1,5		1,7
Fenbuconazole	n		8		7		
	moyenne		0,067		0,042		
	TR%		84%		105%		
	CV _r %		6		5		
	CV _R %		45		50		
	PR CV _R %		24		26		
	HoR		1,9		2,0		

Fenitrothion	n		11		10		
	moyenne		0,034		0,019		
	TR%		85%		95%		
	CV _r %		16		10		
	CV _R %		31		40		
	PR CV _R %		27		29		
	HoR		1,2		1,4		

TABLEAU 2 (suite) : Valeurs de fidélité

		Vin rouge1	Vin rouge2	Vin blanc1	Vin blanc2	Porto	Muscat
Metrafenone	n		7		7		
	moyenne		0,038		0,018		
	TR%		95%		90%		
	CV _r %		8		7		
	CV _R %		18		19		
	PR CV _R %		26		29		
	HoR		0,7		0,6		
Penconazole	n		14		13		
	moyenne		0,017		0,009		
	TR%		106%		113%		
	CV _r %		8		8		
	CV _R %		31		38		
	PR CV _R %		30		33		
	HoR		1		1,2		

Fluzilazole	n		13		13		
	moyenne		0,035		0,019		
	TR%		88%		95%		
	CV _r %		6		9		
	CV _R %		37		36		
	PR CV _R %		26		29		
	HoR		1,4		1,2		
Oxadixyl	n	7				10	
	moyenne	0,04				0,023	
	TR%	80%				92%	
	CV _r %	10				5	
	CV _R %	18				31	
	PR CV _R %	26				28	
	HoR	0,7				1,1	
Azoxystrobine	n	12				13	
	moyenne	0,078				0,045	
	TR%	78%				90%	
	CV _r %	10				6	
	CV _R %	29				31	
	PR CV _R %	23				26	
	HoR	1,2				1,2	

TABLEAU 2 (suite) : Valeurs de fidélité

	Vin rouge1	Vin rouge2	Vin blanc1	Vin blanc2	Porto	Muscat
--	---------------	---------------	---------------	---------------	-------	--------

Dimethomorphe	n	12		9	9	13	
	moyenne	0,086		0,019	0,019	0,047	
	TR%	86%				94%	
	CV _r %	6		8	14	8	
	CV _R %	30		41	44	29	
	PR CV _R %			29	29	25	
	HoR			1,4	1,5	1,2	
Fenhexamide	n	11		11	10	11	
	moyenne	0,083		0,026	0,025	0,039	
	TR%	83%		96%	93%	78%	
	CV _r %	7		9	10	7	
	CV _R %	31		18	19	18	
	PR CV _R %	23		28	28	26	
	HoR	1,3		0,6	0,7	0,7	