

# IMPACT DU CHANGEMENT DE LABORATOIRE ET DES LIMITES DE QUANTIFICATION SUR LE TAUX D'OCCURRENCE DES SUBSTANCES - DONNEES 1987-2015 DE L'AGENCE DE L'EAU RHONE MEDITERRANEE ET CORSE

**Action E : Garantir la qualité des données  
bancaarisées**

**Sylvie NGO - Fabrizio BOTTA**  
Juin 2018

Programme scientifique et technique  
Année 2016

Document final



## Contexte de programmation et de réalisation

---

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2017 (convention ONEMA-INERIS) au titre de l'action E « Garantir la qualité des données bancarisées ». L'objectif de l'action E est d'assurer l'amélioration continue de la qualité des données de la surveillance, incluant l'appui au SIE. Les données ainsi obtenues, seront plus fiables et mieux documentées, permettant ainsi leur comparaison spatio-temporelle après leur bancarisation, et facilitant d'autant leur exploitation dans le cadre d'expertises diverses et variées.

Auteur (s) :

Sylvie NGO  
INERIS  
[sylvie.ngo@ineris.fr](mailto:sylvie.ngo@ineris.fr)

Fabrizio BOTTA  
INERIS  
[fabrizio.botta@ineris.fr](mailto:fabrizio.botta@ineris.fr)

---

Vérification du document :

Nathalie GUIGUES  
LNE  
[nathalie.guigues@lne.fr](mailto:nathalie.guigues@lne.fr)

## Les correspondants

---

Onema : Isabelle Barthe Franquin, [isabelle.barthe-franquin@afbiodiversite.fr](mailto:isabelle.barthe-franquin@afbiodiversite.fr)

Référence du document : Sylvie NGO et Fabrizio BOTTA - Impact du changement de laboratoire et des limites de quantification sur le taux d'occurrence des substances - données 1987-2015 de l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée et Corse. 42 p.

Droits d'usage :	<b>Accès libre</b>
Couverture géographique :	<b>International</b>
Niveau géographique :	<b>National</b>
Niveau de lecture :	<b>Experts</b>
Nature de la ressource :	<b>Document</b>

<b>1. GLOSSAIRE .....</b>	<b>8</b>
<b>2. CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE.....</b>	<b>9</b>
<b>3. METHODE DE TRAVAIL .....</b>	<b>10</b>
3.1 1ère étape : taux de quantification des substances. ....	10
3.2 2ème étape : Prestataires d'analyse – Performance analytique.....	10
3.3 3ème étape : Substances quantifiées par année et par laboratoire. ....	11
<b>4. RESULTATS GLOBAUX .....</b>	<b>11</b>
4.1 Taux de quantification des substances .....	11
4.2 Substances quantifiées par année et laboratoire .....	13
<b>5. RESULTATS DETAILLES SUBSTANCE PAR SUBSTANCE .....</b>	<b>18</b>
<b>6. CONCLUSION .....</b>	<b>41</b>

Liste des annexes :

---

Repère	Désignation	Nombre de pages
Annexe 1	Liste des échantillons non traités dans ce rapport (quantifiés à moins de 1%)	2

## RESUME

En 2016 il est proposé par AQUAREF de poursuivre les études menées par le BRGM concernant la qualité des données bancarisées. Ce travail est effectué sur les données de surveillance de l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse et ne concerne que les données de l'état chimique des eaux de surface de ce bassin.

L'objectif est de s'intéresser aux modifications de séries de données ayant lieu suite à un changement de prestataire d'analyses de l'Agence de l'Eau afin de vérifier si ces changements impactent plus ou moins fortement ces séries de données. Ce travail permet également de voir si ces éventuelles variations de résultats peuvent s'expliquer au regard des limites de quantification ou si elles sont "anormales".

L'exploitation de ces données montre que sur 76 substances surveillées, uniquement un tiers des substances ont été quantifiées suffisamment fréquemment (dans plus de 1% des prélèvements totaux) pour permettre l'exploitation de leurs données.

Pour la majorité des cas, des explications aux variations de séries de données ont été obtenues. Néanmoins la multiplicité des facteurs tels qu'une fréquence de suivi variable d'une année à une autre ou la présence d'un effet environnemental complique l'interprétation des données pour certaines substances.

Parmi les substances aux données exploitables (22 substances), la quantification de 3 d'entre elles n'a été impactée ni par le changement de laboratoire ni la variation de limite de quantification. La surveillance de 13 substances est dépendante des performances analytiques (limite de quantification) des prestataires d'analyses. Parmi celles-ci 4 semblent voir coexister un effet laboratoire avec cette dépendance de performances. Pour 16 substances, le changement de prestataires au cours du suivi n'a pas eu d'impact sur leur quantification. Ce travail a aussi révélé la potentielle implication d'un facteur environnemental sur la quantification de 3 substances.

**Mots clés (thématique et géographique) :**

Eau de surface, Données bancarisées, Substances, Limite de quantification, Laboratoires

## ABSTRACT

In 2016, AQUAREF members intended to continue the BRGM study on evaluation of the quality of banked data. This work presents the chemical data stemming from the monitoring of surface water organized by the Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse.

The aim of this study is to see if, among monitored substances, laboratories changings occurring during the monitoring period can explain the variations of their frequencies of quantifications. The impact of variations of limits of quantification on the quantification rates is also studied.

Among 76 monitored substances, only 22 are enough frequently quantified (in more than 1% of the total amount of samples) to be usable for this study.

For most of the studied substances, explanations for the variations of their quantification rates were found. However, the diversity of factors such as variable frequencies of monitoring or environmental effect make the interpretation of data difficult.

Among the 22 substances we work on, the variations of the quantification rates of 3 substances were neither impacted by limit of quantification evolutions nor laboratories changings. The monitoring of 13 of them is dependent on limit of quantification changing. For 16 substances, laboratory changings have no impact on their quantifications rates. This report also reveals that there is a potential impact from environmental changing on the quantification of 3 substances.

**Key words (thematic and geographical area):**

Surface water, Data banking, Substances, Limit of quantification, Laboratories

## **1. GLOSSAIRE**

ADES : Portail national d'accès aux données sur les eaux souterraines,

BRGM : Bureau de Recherches Géologiques et Minières,

DCE : Directive Cadre sur l'Eau,

INERIS : Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques,

LQ : Limite de Quantification.



## **2. CONTEXTE ET OBJECTIFS DE L'ETUDE**

L'Union Européenne impose à ses états membres des programmes de surveillance des masses d'eau de leur territoire par l'intermédiaire de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE). Cette directive exige notamment le suivi d'une liste de substances chimiques et définit des niveaux de concentration seuil à ne pas dépasser dans tous types d'eau. Si la surveillance de ces substances dans les eaux révèle une présence dépassant ces seuils, des actions doivent être mises en place pour rétablir un milieu en bon état. Ces actions pouvant être très coûteuses, la fiabilité des données de surveillance est primordiale pour assurer ces prises de décision.

Depuis quelques années, le BRGM s'est appuyé sur les données de surveillance bancarisées dans la base de données nationale ADES afin d'essayer de quantifier le taux de données qui pouvait être considéré comme « correctes » lorsque les données étaient acquises en conditions de « routine » par les laboratoires prestataires d'analyses des eaux souterraines surveillées. Ceci a fait l'objet d'un livrable en 2013<sup>1</sup>.

En 2016, Aquaref a proposé à l'ONEMA de poursuivre ces études sur la qualité des données bancarisées en s'intéressant aux modifications de chroniques suite au changement de prestataire analytique par les Agences de l'Eau. Ces études concerneront les eaux souterraines mais également les eaux de surface. L'objectif est de vérifier si le changement de laboratoire impacte plus ou moins fortement les chroniques et également de voir si ces éventuelles variations de résultats peuvent s'expliquer au regard des limites de quantification ou bien si elles sont "anormales". Dans le cadre de ce travail, les données de surveillance bancarisées dans la base de données des Agences de l'Eau ont été exploitées.

L'étude présentée dans ce rapport concerne les eaux de surface du bassin de l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse. Dans un premier temps, la méthodologie du traitement des données est décrite. Puis ce rapport présente les résultats de l'exploitation des données bancarisées des eaux de surfaces surveillées par l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse. Le changement de laboratoire au cours du suivi des substances et l'influence de la limite de quantification sur la qualité de cette surveillance sont présentés. Puis enfin l'implication d'autres facteurs comme la variation du milieu sur l'évolution du taux d'occurrence des substances est discutée.

---

<sup>1</sup> S.Bristeau et JP.Ghestem (2013) – Etude comparative de données d'analyse de surveillance d'eau souterraine. Rapport final. BRGM/RP-63181-FR, p.63, ill.5.

### **3. METHODE DE TRAVAIL**

Ce travail se focalise sur la base de données de l'état chimique fournie par l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse. Cette base contient les données de 76 substances faisant partie de l'état chimique DCE. Elles sont suivies dans toutes les stations et tous les réseaux d'eau de surface du bassin depuis 1987 à 2015.

Pour chaque substance, nous disposons entre autres de son code SANDRE, du code support déterminant la fraction échantillonnée sur laquelle la substance a été analysée, des résultats d'analyses des échantillons prélevés, de la date de l'analyse, des limites de quantification, du numéro d'identification des laboratoires d'analyses ...

A partir de ces informations et à l'aide de tableaux croisés dynamiques, 3 étapes de tri des données ont été effectuées. Cette méthode permet ainsi la visualisation et la comparaison de plusieurs variables dans un même tableau.

#### **3.1 1ERE ETAPE : TAUX DE QUANTIFICATION DES SUBSTANCES.**

Pour ce faire, parmi les données disponibles, il est conservé les champs suivants :

- Le code de la station de mesure,
- L'année de l'échantillonnage,
- Le code support « 3 » correspondant aux prélèvements d'eaux de surface,
- Le code paramètre qui est le code SANDRE de la substance suivie,
- Les résultats d'analyses de la substance,
- Le code remarque analytique « 1 » qui signifie que la substance a été quantifiée dans les échantillons,
- Les limites de quantification des analyses,
- Le code référant les laboratoires d'analyses.

Cette sélection permet d'une part de savoir depuis combien de temps la substance est surveillée et d'une autre part de quantifier le taux d'occurrence des substances. Afin d'avoir suffisamment de données à exploiter, seules les substances quantifiées à plus de 1% ont été sélectionnées pour les étapes suivantes.

#### **3.2 2EME ETAPE : PRESTATAIRES D'ANALYSE – PERFORMANCE ANALYTIQUE**

Pour cela, un tableau croisé dynamique est établi par substance à partir des données des substances précédemment sélectionnées. Ce tableau présente les résultats analytiques par année de tous les laboratoires ayant analysé cette substance. Lorsque le code remarque analytique d'un échantillon est « 10 », cela signifie que l'analyse de ce dernier n'a pas quantifié la substance d'intérêt. Dans ce cas, le résultat d'analyse que renseigne le laboratoire correspond à la valeur de la limite de quantification (LQ) de l'analyse. De ce fait, les critères de tri utilisés pour le tableau croisé dynamique sont :

- le code support « 3 »,
- et le code remarque analytique « 10 ».

Ainsi, ce tableau permet de distinguer les laboratoires prestataires intervenus entre 1987 et 2015, la détermination des limites de quantification des laboratoires et leur évolution en fonction des années.

Pour la suite de l'étude, seuls les laboratoires les plus sollicités par l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse sont conservés.

### **3.3 3EME ETAPE : SUBSTANCES QUANTIFIEES PAR ANNEE ET PAR LABORATOIRE.**

Cette détermination est réalisée pour toutes les substances sélectionnées lors de la première étape. Pour chaque substance un tableau croisé dynamique est établi. Celui-ci permet de déterminer pour chacun des principaux laboratoires d'analyses :

- le nombre annuel d'échantillons dans lesquels la substance est quantifiée,
- et le nombre d'échantillons dans lesquels la substance n'est pas quantifiée.

Ce tableau permet donc d'observer l'évolution temporelle de la quantification de la substance par laboratoire.

L'ensemble des résultats obtenues lors des 2<sup>èmes</sup> et 3<sup>èmes</sup> étapes de tri permettent de distinguer, le cas échéant, un recoupement de l'évolution de la quantification des substances avec un changement de limite de quantification ou de prestataires d'analyses.

## **4. RESULTATS GLOBAUX**

### **4.1 TAUX DE QUANTIFICATION DES SUBSTANCES**

Les résultats issus de la première phase de ce travail sont présentés dans le tableau 1.

Ils montrent que seules 22 substances sur un total de 76 ont un taux de quantification supérieur à 1%. Cela signifie que moins d'un tiers des substances suivies par l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse ont été quantifiées dans plus de 1% des échantillons prélevés depuis le début de leur surveillance.

Tableau 1 : Substances sélectionnées suite à la 1ère étape de tri et leur taux de quantification

Code SANDRE substance	Nom substance	Suivi de la substance (année)	Taux de quantification (%)	Nombre total d'analyses
1107	Atrazine	1988 + 1991-2015	9,12	45908
1388	Cadmium et ses composés	1991-2015	5,22	35286
1177	Diuron	1988 + 1991-1993 + 1995-2015	13,9	45670
1191	Fluoranthène	1991-2015	12,9	30009
1203	Hexachlorocyclohexane	1988 + 1991-2015	1,29	48908
1208	Isoproturon	1991-1993 + 1995-2015	4,60	45453
1382	Plomb et ses composés	1987-2015	17,3	35355
1387	Mercure et ses composés	1987-2015	1,00	34375
1517	Naphthalène	1995-2015	13,3	34504
1386	Nickel et ses composés	1987-2015	20,5	35264
1957	Nonylphénol (famille)	2003-2015	2,67	18357
1888	Pentachlorobenzène	2003-2015	1,13	35788
1115	Benzo(a)pyrène	1991-2015	22,7	30011
1116	Benzo(b)fluoranthène	1991-2015	14,9	30015
1117	Benzo(k)fluoranthène	1991-2015	7,70	30001
1118	Benzo(g,h,i)perylène	1991-2015	20,3	30013
1204	Indeno(1,2,3-cd)pyrène	1991-2015	18,9	29952
1263	Simazine	1988 + 1991-2015	4,93	45488
1272	Tétrachloroéthylène	1991-2015	1,42	30042
1286	Trichloroéthylène	1991-2015	1,12	29987
1283	Trichlorobenzènes	1993-2015	1,12	30014
1135	Trichlorométhane	1991-2015	1,09	30041

La substance la plus quantifiée est le Benzo(a)pyrène, qui en 24 ans de surveillance a été quantifié dans 22,7% des prélèvements.

Cette première étape de sélection révèle aussi que le pourcentage de substances jamais ou quasiment jamais quantifiées (taux de quantification inférieur à 0,1%) est de 34%, soit 26 substances sur un total de 76. La liste de ces substances est donnée en annexe 1.

Suite à cette première phase d'exploitation des données, il apparaît donc que les substances très faiblement quantifiées depuis le début de leur surveillance représentent une part non négligeable de la totalité des substances. Cela réduit le nombre de substances exploitables dans le cadre de ce travail et par conséquent la quantité d'informations à déduire.

## 4.2 SUBSTANCES QUANTIFIEES PAR ANNEE ET LABORATOIRE

La 2<sup>ème</sup> étape de ce travail met en évidence que les 22 substances les plus quantifiées ont été principalement analysées par 3 laboratoires prestataires depuis 1987. Ces laboratoires ont les codes suivants :

- 0
- 22260001700362
- 41054531300042

Ces laboratoires ont effectué la majorité des analyses depuis la mise en place du suivi. Il est constaté que ces 3 codes laboratoires peuvent être impliqués simultanément, la même année pour une même substance.

Néanmoins, le code laboratoire 0 semble être une valeur attribuée par défaut lorsque celui n'a pas été renseigné. Il se pourrait donc que ce code fasse référence à plusieurs laboratoires.

Les résultats généraux des étapes 2 et 3 de la sélection des données sont présentés ci-après. Ces résultats sont détaillés substance par substance dans le chapitre 5.

Le tableau 2 montre les taux annuels de quantification minimum, médian et maximum de ces 22 substances.

**Tableau 2 : Taux annuels de quantification des 22 substances étudiées**

Code SANDRE substance	Nom de la substance	Taux de quantification par année (%)		
		Minimum	Maximum	Médiane
1107	Atrazine	0,00	73,3	19,7
1388	Cadmium et ses composés	0,00	70,8	2,46
1177	Diuron	0,00	100	12,4
1191	Fluoranthène	0,00	50,0	14,2
1203	Hexachlorocyclohexane	0,00	42,1	1,13
1208	Isoproturon	0,00	25,0	3,97
1382	Plomb et ses composés	0,00	95,4	22,0
1387	Mercure et ses composés	0,00	14,9	0,91
1517	Naphthalène	0,00	76,3	13,3
1386	Nickel et ses composés	0,00	100	38,2
1957	Nonylphénol (famille)	0,00	33,8	0,78
1888	Pentachlorobenzène	0,00	4,48	0,59
1115	Benzo(a)pyrène	0,00	62,7	18,3
1116	Benzo(b)fluoranthène	0,00	56,1	9,79
1117	Benzo(k)fluoranthène	0,00	33,5	2,99
1118	Benzo(g,h,i)perylène	0,00	58,2	7,82
1204	Indeno(1,2,3-cd)pyrène	0,00	54,0	0,56
1263	Simazine	0,00	100	4,91
1272	Tétrachloroéthylène	0,00	50,0	5,19
1286	Trichloroéthylène	0,00	30,0	2,64
1283	Trichlorobenzènes	0,00	42,0	1,13
1135	Trichlorométhane	0,00	60,0	4,79

#### 4.2.1 Effet « limite de quantification »

Au regard des résultats du tableau 3, il est constaté que la quantification de 14 substances a été influencée par la valeur de la LQ appliquée par les laboratoires prestataires.

L'abaissement de la limite de quantification au cours des années a conduit à une augmentation du taux de quantification de ces substances. Il semble important d'indiquer que le changement de LQ est aussi lié à la révision de l'agrément<sup>2</sup> et la publication de l'avis sur les LQ dès 2012.

**Tableau 3 : Tableau récapitulatif de la présence ou non d'effet LQ sur la quantification des 22 substances étudiées. Le signe « / » indique que l'analyse de la substance n'a jamais subi de changement de LQ au cours de sa surveillance.**

Code SANDRE substance	Nom de la substance	Effet LQ	Plage des LQ minimum – maximum (µg/L)
1107	Atrazine	Possible, à confirmer	0,02 – 0,05
1388	Cadmium et ses composés	OUI	0,01 - 2
1177	Diuron	/	0,02
1191	Fluoranthène	NON	0,005 – 0,01
1203	Hexachlorocyclohexane	NON	0,005 – 0,01
1208	Isoproturon	NON	0,02 – 0,04
1382	Plomb et ses composés	OUI	0,05 - 5
1387	Mercure et ses composés	Possible, à confirmer	0,01 – 0,2
1517	Naphthalène	OUI	0,005 – 0,02
1386	Nickel et ses composés	OUI	0,5 – 10
1957	Nonylphénol (famille)	OUI	0,04 – 0,1
1888	Pentachlorobenzène	NON	0,001 – 0,05
1115	Benzo(a)pyrène	OUI	0,001 – 0,01
1116	Benzo(b)fluoranthène	Possible, à confirmer	0,0005 – 0,01
1117	Benzo(k)fluoranthène	OUI	0,0005 – 0,01
1118	Benzo(g,h,i)perylène	OUI	0,0005 – 0,01
1204	Indeno(1,2,3-cd)pyrène	OUI	0,0005 – 0,03
1263	Simazine	/	0,02
1272	Tétrachloroéthylène	OUI	0,2 – 0,5
1286	Trichloroéthylène	OUI	0,1 – 1
1283	Trichlorobenzènes	OUI	0,01 – 10
1135	Trichlorométhane	OUI	0,1 - 1

Pour le plomb, le benzo(a)pyrène et le tétrachloroéthylène, une diminution du nombre d'échantillons contenant une teneur quantifiable est remarquée lors d'une augmentation de la LQ.

Par contre, en ce qui concerne le diuron et la simazine, l'influence de la LQ n'a pas pu être déterminée car l'analyse de ces substances n'a jamais subi de changement de LQ.

<sup>2</sup> Arrêté du 27 octobre 2011 « Modalités d'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques au titre du code de l'environnement ».

L'effet d'une modification de la LQ sur la quantification de l'atrazine, du mercure et du benzo(b)fluoranthène ne peut pas être déterminé. En effet, pour le benzo(b)fluoranthène les diminutions de la LQ ont toujours eu lieu en même temps qu'une diminution du nombre annuel d'analyses. Concernant le mercure, un premier changement de LQ a lieu durant une période où le pourcentage de quantification fluctue entre 0% et 15% alors que le laboratoire d'analyse est le même. Puis une seconde modification de LQ se produit la même année suite au changement du prestataire d'analyses. Quant à l'Atrazine, les diminutions des pourcentages annuels de quantification ont eu lieu suite à des changements de laboratoire accompagnés d'augmentations de la limite de quantification et de diminution du nombre annuel d'analyses.

Dans ces 3 cas, les changements de LQ se produisent simultanément que d'autres modifications. Il devient compliqué de déterminer le(s)quel(s) des facteurs est (sont) responsable(s) de ces variations de chroniques. L'effet LQ a peut-être un impact sur la quantification de ces 3 substances mais les données disponibles sont insuffisantes pour statuer avec certitude sur ce fait.

#### 4.2.2 Effet « laboratoire »

L'exploitation des données disponibles a permis de conclure que pour 16 substances les changements de prestataires d'analyses au cours des années n'ont pas eu d'impact sur la quantification de ces substances (Tableau 4).

**Tableau 4 : Tableau récapitulatif la présence ou non d'un effet laboratoire sur la quantification des 22 substances étudiées.**

Code SANDRE substance	Nom substance	Effet Laboratoire
1107	Atrazine	NON
1388	Cadmium et ses composés	NON
1177	Diuron	NON
1191	Fluoranthène	NON
1203	Hexachlorocyclohexane	NON
1208	Isoproturon	NON
1382	Plomb et ses composés	NON
1387	Mercure et ses composés	Possible, à confirmer
1517	Naphthalène	NON
1386	Nickel et ses composés	NON
1957	Nonylphénol (famille)	NON
1888	Pentachlorobenzène	Possible, à confirmer
1115	Benzo(a)pyrène	Possible, à confirmer
1116	Benzo(b)fluoranthène	NON
1117	Benzo(k)fluoranthène	NON
1118	Benzo(g,h,i)perylène	NON
1204	Indeno(1,2,3-cd)pyrène	Possible, à confirmer
1263	Simazine	NON
1272	Tétrachloroéthylène	NON
1286	Trichloroéthylène	NON
1283	Trichlorobenzènes	Possible, à confirmer
1135	Trichlorométhane	Possible, à confirmer

Néanmoins, des difficultés ont été rencontrées lors de la détermination de la présence de l'effet « laboratoire ». En effet, pour les 6 substances noté « Peut-être ? » dans le tableau 4 (comme le mercure ou encore le benzo(a)pyrène) les changements de laboratoire ont eu lieu en même temps que des changements de LQ ou que d'un changement du nombre annuel d'analyses. Il est alors difficile de déterminer avec certitude si l'évènement responsable du changement de l'évolution du taux de quantification est le changement de laboratoire ou la modification de la LQ.

#### 4.2.3 Evolution du nombre annuel d'analyses

L'analyse des données disponibles a révélé 3 cas où le changement du nombre annuel d'analyses a compliqué l'interprétation des données :

- 1- Une forte augmentation du nombre annuel d'analyses accompagné d'une forte diminution du taux de quantification. Se pose alors la question de savoir si le suivi s'est effectué sur plus de stations de mesure dont certaines ne sont pas particulièrement impactées par la substance, ou si la substance est moins présente dans l'environnement.  
Ce cas est rencontré pour, le trichlorométhane, les trichlorobenzènes, le benzo(ghi)pérylène, le nickel, le pentachlorobenzène, le mercure et l'atrazine entre 2001 à 2007. Pour ce dernier, la diminution de son taux de quantification peut s'expliquer par son interdiction d'utilisation imposée dès 2001.
- 2- Une augmentation du nombre annuel d'analyses aboutissant à une hausse du taux d'occurrence de la substance. Dans ce cas, existe-t-il une augmentation de la fréquence de suivi sur les stations de mesures les plus impactées ? ou un pic de pollution a déclenché un suivi plus régulier de la substance ?  
Le cas contraire d'une diminution du nombre d'analyses qui semble être liée à une diminution du taux de quantification a aussi été observé. Dès lors, il est légitime de se demander s'il y a eu un arrêt du suivi sur certaines stations de mesure.  
Les nonylphénols et le plomb (même prestataire entre 1999-2000) illustrent ces cas n°2. Concernant les nonylphénols, les confusions sur ces molécules (codes CAS et SANDRE) peuvent être à l'origine de la diminution de leur quantification.
- 3- Pour le benzo(b)fluoranthène, il s'avère qu'une diminution de la LQ accompagnée d'une diminution du nombre d'analyses semblent entraîner une augmentation du taux de quantification. Par conséquent il est difficile de déterminer quel(s) facteur(s) a(ont) causé(s) cette augmentation.

La variation du nombre annuel d'analyses provoque potentiellement un effet sur le taux de quantification des substances. Cependant, il est compliqué de statuer avec certitude sur ce facteur avec uniquement les données fournies par les Agences de l'Eau. La modification du nombre annuel d'analyses peut impliquer d'autres facteurs non renseignés dans ces bases de données tels que le suivi plus régulier d'une station de mesures réputée sensible ou une pollution du milieu entraînant une surveillance accrue et donc une occurrence plus élevée de la substance dans les prélèvements.



#### 4.2.5 Facteur environnemental

L'exploitation des données laisse supposer que l'évolution de la quantification de certaines substances est influencée par un facteur environnemental. En effet, pour certaines substances, le pourcentage de quantification d'une substance ne cesse de diminuer sur plusieurs années alors que :

- le laboratoire d'analyse est le même,
- le nombre d'analyses est équivalent d'une année à l'autre,
- et la limite de quantification de la technique analytique a diminué ou reste inchangée.

Ces diminutions de taux de quantification pourraient s'expliquer par la diminution de la présence de la substance dans l'environnement. Ce cas est observé pour l'atrazine, le nickel, le mercure, le diuron ou encore le trichloroéthylène. En effet, l'atrazine est interdit depuis 2001 et l'usage du diuron est restreinte depuis 2002.

Le cas contraire est aussi observé : l'augmentation du taux de quantification d'une substance alors que la LQ est inchangée et que les analyses sont effectuées par un seul et même laboratoire. Un exemple illustrant ce cas est l'isoproturon de 1995 à 1999. L'hypothèse d'une forte présence à cette période de la substance dans les eaux se pose.

Le fluoranthène, le mercure et le pentachlorobenzène ont été compliqués à traiter car les fluctuations du taux de quantification de ces 3 substances se produisent sans présence d'évènements marquants tels que la modification de la LQ ou encore le changement de laboratoire d'analyse. Avec les données actuellement disponibles, il n'a donc pas été possible de statuer sur l'implication d'un de ces effets pour expliquer ces anomalies.

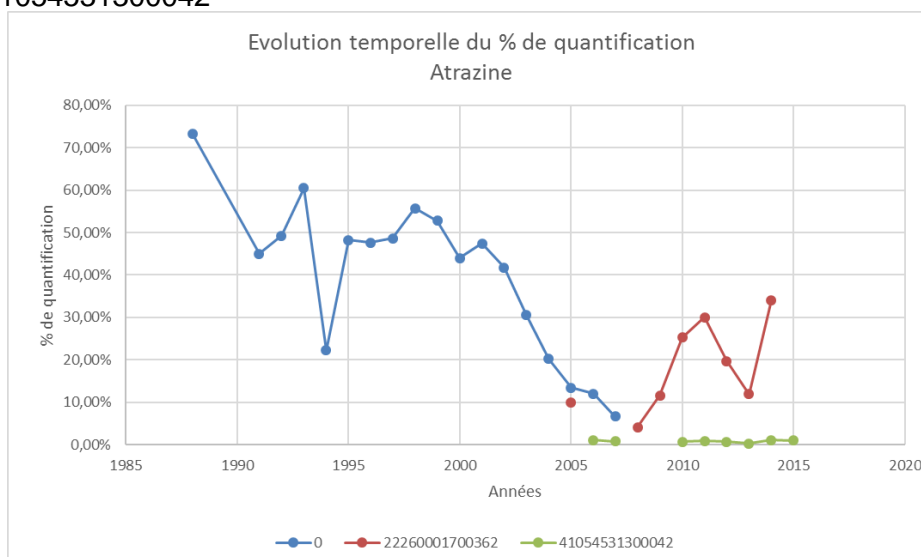
## 5. RESULTATS DETAILLES SUBSTANCE PAR SUBSTANCE

### Substance 1107 : Atrazine

Suivi de 1988 à 2015. Taux de quantification global : 9,1%

3 principaux laboratoires d'analyses dont les codes laboratoire sont les suivants :

- 0
- 22260001700362
- 41054531300042



1988-2005 : Analyses seulement par le laboratoire référencé 0 avec une LQ de 0,02 µg/L

1999-2007 : Augmentation du nombre d'analyses

➔ Diminution du taux de quantification

2006-2007 : Analyses majoritairement effectuées par le laboratoire référencé 0 et une autre partie dans le laboratoire référencé 41054531300042. Même LQ entre ces deux laboratoires.

2007 : Stabilisation du nombre annuel d'analyses à en moyenne 3000 analyses

2008-2009 : Changement du laboratoire référencé 0 vers le laboratoire référencé 22260001700362, même LQ (= 0,02 µg/L) mais moins d'échantillons analysés

➔ Pas de changement du taux de quantification

2010 : Changement du laboratoire référencé 22260001700362 vers le laboratoire référencé 41054531300042 et augmentation de la LQ de 0,02 à 0,03 µg/L

➔ Diminution du taux de quantification

2013 : Diminution de la LQ de 0,03 à 0,02 µg/L

➔ Pas de changement du taux de quantification.

On observe une diminution de la quantification qui paraît liée à une hausse du nombre d'analyses jusqu'en 2007. Depuis 2007, les changements de laboratoire, l'augmentation de la LQ (0,02 à 0,03 µg/L) et la diminution du nombre d'analyses ont entraîné une légère diminution du taux de quantification. Comme deux changements ont lieu en même temps, il est donc difficile d'affirmer que seul le changement de LQ a un effet sur la quantification de l'atrazine.

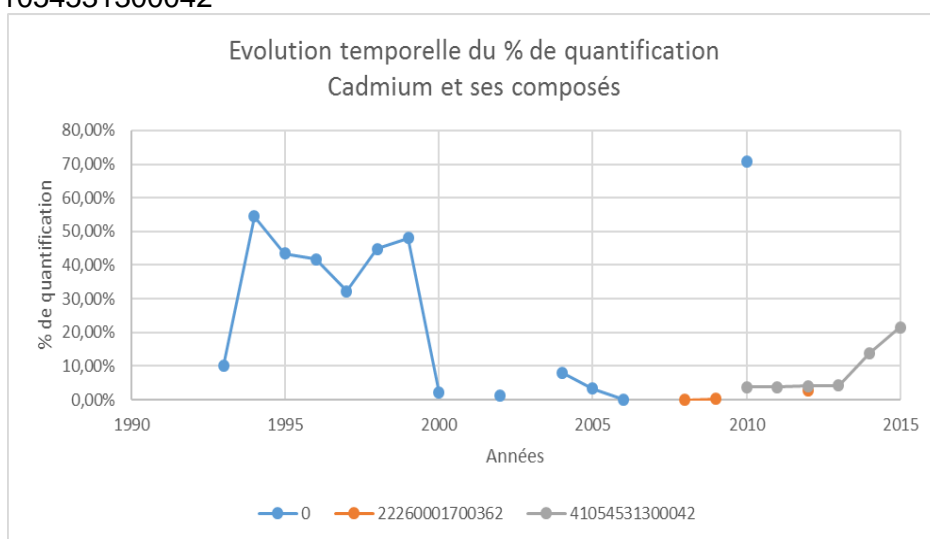
En comparant les analyses qui ont eu lieu avant 2005 et celles effectuées de 2013 à 2015, la limite de quantification de ces 2 séries est de 0,02µg/L. Pourtant malgré l'augmentation du nombre d'analyses qui a lieu entre ces 2 séries, le taux de quantification est nettement inférieur durant la période de 2013 à 2015. Ce faible taux pourrait être causé par un effet environnemental (diminution de la présence de la substance dans les eaux de surfaces contrôlées). En effet, l'atrazine est un pesticide interdit depuis 2001 avec une date limite d'utilisation fixée à 2003.

### **Substance 1388 : Cadmium et ses composés**

Suivi de 1991 à 2015. Taux de quantification global : 5,2%

3 principaux laboratoires d'analyses dont les codes laboratoire sont les suivants :

- 0
- 22260001700362
- 41054531300042



1991-2004 : Analyses effectuées seulement par le laboratoire référencé 0. Plusieurs LQ ont été énumérées (1 ; 0,5 ; 0,01 ; 2 µg/L). Peu d'analyses (maximum 150 par an).

2005 : 2/3 des analyses sont effectuées par le laboratoire référencé 0 et 1/3 réalisées par le laboratoire référencé 22260001700362. Même LQ entre ces 2 laboratoires de 2 µg/L.

2006-2007 : Analyses effectuées exclusivement par le laboratoire référencé 0. LQ = 2 µg/L. Forte augmentation du nombre d'analyses.

→ L'augmentation du nombre d'analyse n'induit pas une augmentation de la quantification

2008-2009 : Changement du laboratoire référencé 0 vers le laboratoire référencé 22260001700362. Même LQ = 2 µg/L

→ Pas de changement du taux de quantification

2010-2013 : Changement du laboratoire référencé 22260001700362 vers le laboratoire référencé 41054531300042 et diminution de LQ de 2 à 0,03 µg/L.

→ Augmentation du taux de quantification

2014-2015 : Au sein du même laboratoire, modification de LQ de 0,03 à 0,01 µg/L.

→ Augmentation du taux de quantification

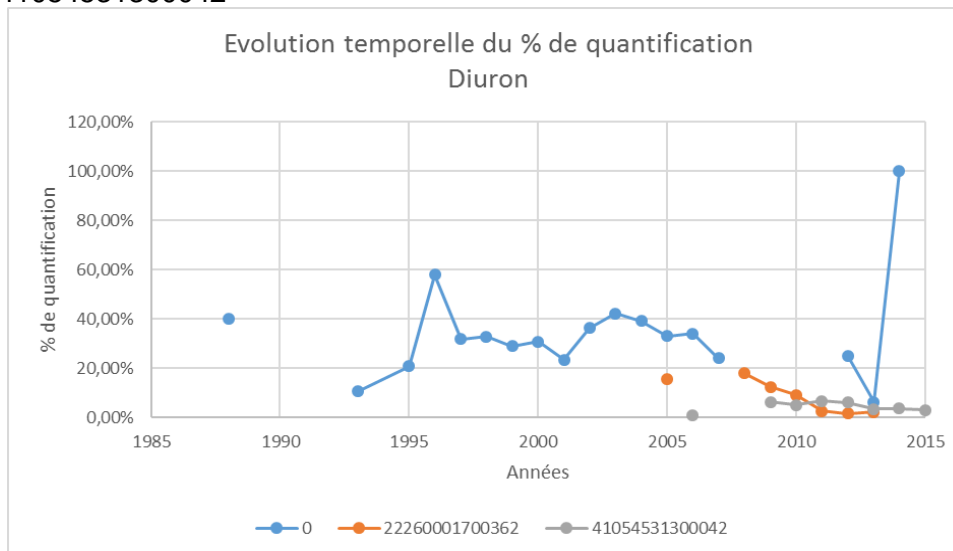
Les changements de laboratoire n'ont pas eu d'influence sur le taux de quantification de cette substance. Par contre la diminution de la LQ que ce soit d'un laboratoire à un autre ou au sein du même laboratoire a permis une augmentation de ce taux.

## **Substance 1177 : Diuron**

Suivi de 1988 à 2015. Taux de quantification global : 13,9%

3 principaux laboratoires d'analyses dont les codes laboratoire sont les suivants :

- 0
- 22260001700362
- 41054531300042



2007-2008 : Changement du laboratoire référencé 0 vers le laboratoire référencé 22260001700362 mais sans changement de LQ

➔ Pas d'impact sur le taux de quantification

2009-2010 : Changement du laboratoire référencé 22260001700362 vers le laboratoire référencé 41054531300042, sans changement de LQ

➔ Pas d'impact sur le taux de quantification

Il est remarqué que la limite de quantification n'a jamais changé depuis le début de sa surveillance dans le milieu.

Le nombre d'échantillons analysés annuellement augmente depuis 1988. Or depuis 2010, moins d'échantillons présentent des concentrations en diuron quantifiables.

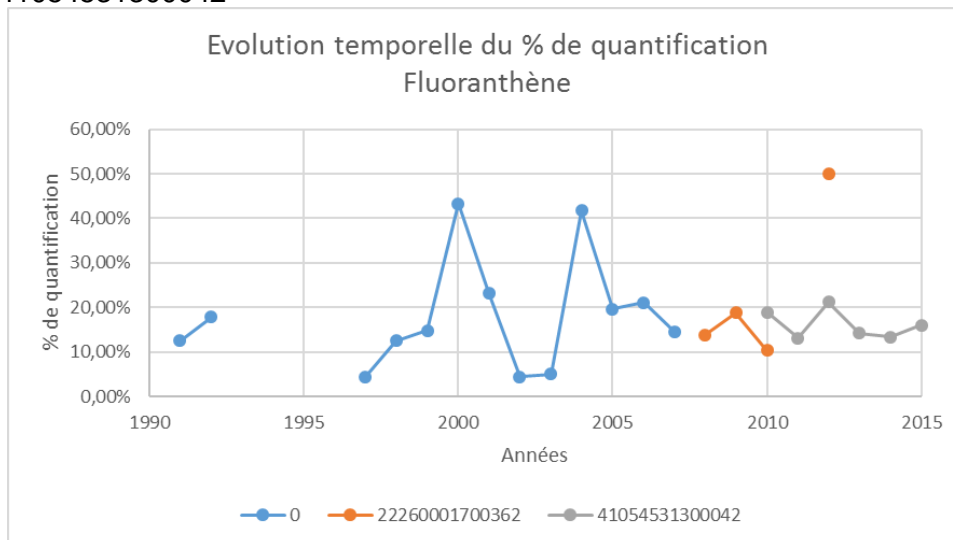
Cette baisse de fréquence de quantification n'est pas liée au changement de laboratoire ni au changement de LQ puisque depuis 2010, les laboratoires ont un taux de quantification similaire et appliquent la même LQ. Elle est expliquée par une diminution de la présence du diuron dans les eaux de surface suite à sa restriction d'usage depuis 2002.

## **Substance 1191 : Fluoranthène**

Suivi de 1991 à 2015. Taux de quantification global : 12,9%

3 principaux laboratoires d'analyses dont les codes laboratoire sont les suivants :

- 0
- 22260001700362
- 41054531300042



1991-2005 : Analyses uniquement effectuées par le laboratoire référencé 0 avec une LQ de 0,01 µg/L

→ Beaucoup de fluctuations du taux de quantification d'une année sur l'autre

2006-2007 : Forte augmentation du nombre d'analyses

→ Pas d'impact sur le pourcentage de quantification

2008-2009 : Changement du laboratoire référencé 0 vers le laboratoire référencé 22260001700362 sans changement de LQ.

→ Pas d'impact sur le taux de quantification

2010-2015 : Changement du laboratoire référencé 22260001700362 vers le laboratoire référencé 41054531300042 avec diminution de la LQ de 0,01 à 0,005 µg/L.

→ Pas d'impact sur le taux de quantification

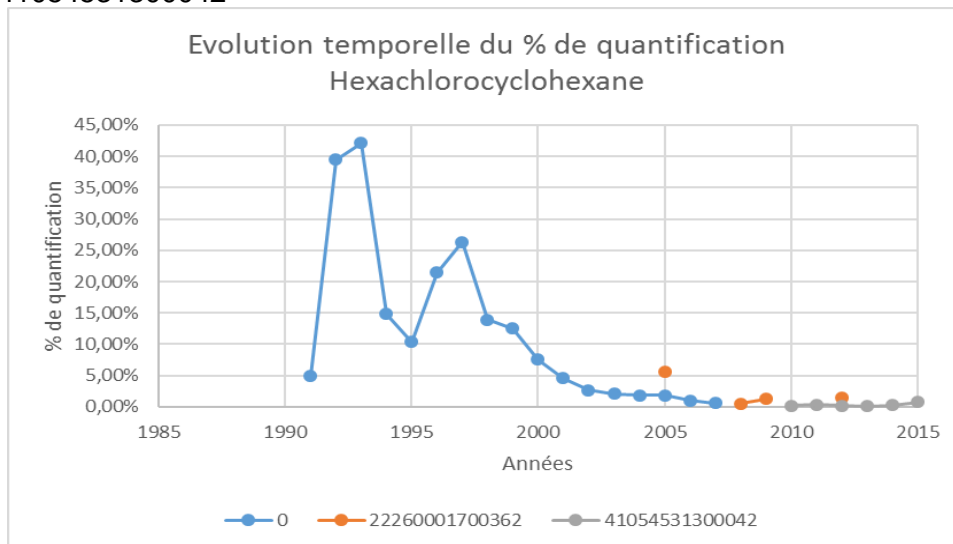
Ni le changement de laboratoire, ni la diminution de la LQ n'a eu d'impact sur le taux de quantification. Ce taux fluctue régulièrement entre 0 et 50% de 1991 à 2015 et rend difficile son interprétation.

## Substance 1203 : Hexachlorocyclohexane

Suivi de 1988 à 2015. Taux de quantification global : 1,3%

3 principaux laboratoires d'analyses dont les codes laboratoire sont les suivants :

- 0
- 22260001700362
- 41054531300042



1988-2005 : Analyses seulement effectuées par laboratoire référencé 0 avec une LQ = 0,01 µg/L

→ Diminution de la quantification qui peut être la conséquence d'un effet environnemental

2000-2001 : Forte augmentation du nombre d'analyses

2006-2007 : Forte augmentation du nombre d'analyses. Analyses principalement effectuées par le laboratoire référencé 0. L'autre partie est effectuée par le laboratoire référencé 41054531300042. La même LQ est appliquée par ces 2 laboratoires.

→ Pas d'influence sur le taux de quantification.

2008-2009 : Changement de laboratoire du laboratoire référencé 0 vers le laboratoire référencé 22260001700362. Ils appliquent tous deux la même LQ.

→ Pas d'influence sur le taux de quantification.

2010-2013 : Changement du laboratoire référencé 22260001700362 vers le laboratoire référencé 41054531300042 accompagné d'une diminution de la LQ de 0,01 à 0,007 µg/L.

→ Diminution du taux de quantification.

2013-2015 : Même laboratoire mais diminution de la LQ de 0,007 à 0,005 µg/L.

→ Diminution du taux de quantification.

Entre 2006 et 2009, l'hexachlorocyclohexane a été quantifié par 3 laboratoires différents appliquant la même LQ sans qu'aucun effet ne soit observé sur le taux de quantification. La quantification de cette substance n'est donc pas influencée par le changement de laboratoire.

De plus, on remarque une diminution de ce taux au cours des années que la diminution de la LQ depuis 2010 ne permet d'augmenter.

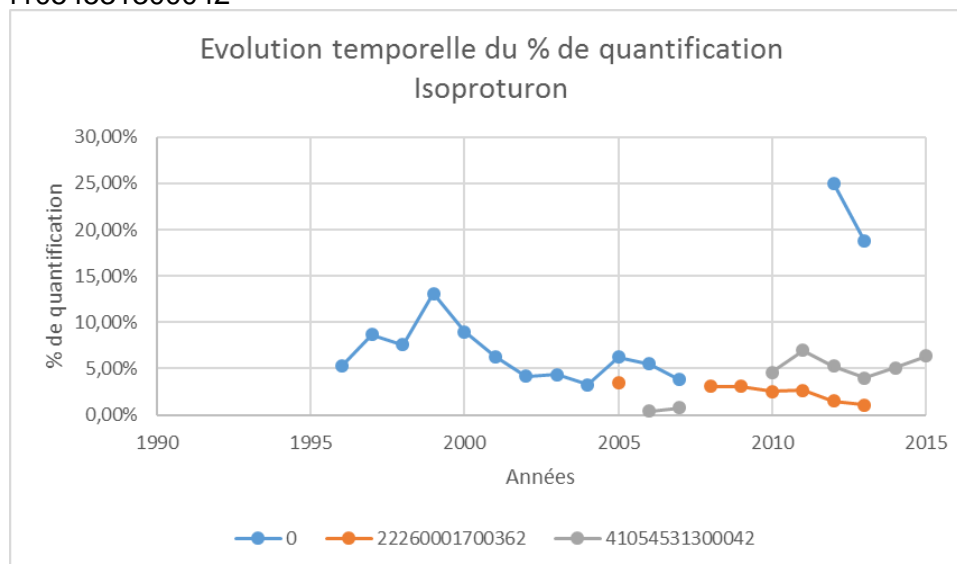
Cette observation laisse donc supposer qu'un effet environnemental peut influencer le taux de quantification de l'hexachlorocyclohexane.

## **Substance 1208 : Isoproturon**

Suivi de 1991 à 2015. Taux de quantification global : 4,6%

3 principaux laboratoires d'analyses dont les codes laboratoire sont les suivants :

- 0
- 22260001700362
- 41054531300042



1991-2005 : Analyses faites par laboratoire référencé 0 à une LQ de 0,04 µg/L. La première quantification de la substance a eu lieu en 1996.

1997 : Augmentation du nombre d'analyses

2000-2001 : Augmentation du nombre d'analyses

2006-2007 : La majorité des analyses sont faites par le laboratoire référencé 0 et l'autre partie est réalisée par laboratoire référencé 41054531300042. La même LQ de 0,04 µg/L est appliquée entre ces 2 laboratoires

→ Pas de différence du taux de quantification entre ces 2 laboratoires.

2008-2009 : Changement du laboratoire référencé 41054531300042 vers le laboratoire référencé 22260001700362 appliquant la même LQ de 0,04 µg/L.

→ Pas de changement de taux de quantification.

Depuis 2010 : Les analyses sont faites par le laboratoire référencé 41054531300042. Diminution de la LQ à 0,02 µg/L.

→ Pas de changement significatif du pourcentage de quantification.

Au vu des données, ni le changement de laboratoire, ni la diminution de la LQ n'ont eu d'influence sur le taux de quantification de la substance. En effet, il y a eu une augmentation du taux de quantification entre 1995 et 1999 sans changement de laboratoire ni de LQ.

L'augmentation du nombre d'analyses en 1997 a eu lieu durant l'augmentation du taux de quantification et n'a donc certainement pas d'impact sur ce taux.

De même entre 1999 et 2002, on observe une diminution du taux de quantification alors que les analyses ont été effectuées dans le même laboratoire avec les mêmes performances en termes de LQ. L'augmentation du nombre d'analyses débutant après le début de la diminution du taux de quantification, le nombre d'analyse n'a pas d'impact sur la quantification de l'isoproturon.

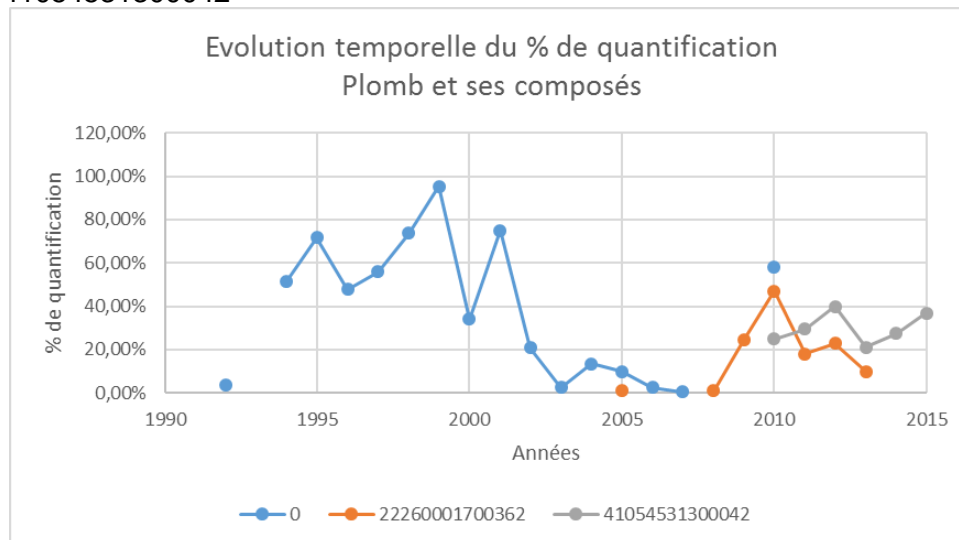
Toutefois, il est noté une diminution du taux de quantification qui pourrait s'expliquer par une diminution de la présence de la substance dans l'environnement.

## **Substance 1382 : Plomb et ses composés**

Suivi de 1987 à 2015. Taux de quantification global : 17,3%

3 principaux laboratoires d'analyses dont les codes laboratoire sont les suivants :

- 0
- 22260001700362
- 41054531300042



1991–2002 : Le laboratoire référencé 0 a plusieurs LQ mais la majorité des analyses ont une LQ = 5 µg/L

1999–2000 : Diminution du nombre d'analyses

➔ Moins de quantification sur l'année

2000–2002 : Même laboratoire mais augmentation de la LQ de 0,01 à 0,2 µg/L

➔ Diminution de la quantification

2005–2006 : Augmentation du nombre d'analyses

2007–2009 : Changement du laboratoire référencé 0 à laboratoire référencé 22260001700362 sans changement de LQ

➔ Pas d'impact sur la quantification

2009–2010 : Changement du laboratoire référencé 22260001700362 au laboratoire référencé 41054531300042 accompagné d'une diminution de LQ de 5 à 0,05 µg/L

➔ Augmentation de la quantification

Au cours des années il y a eu à la fois des changements de laboratoire et des diminutions de la LQ.

Les changements de la LQ ont un impact sur la quantification de la substance car son augmentation a entraîné une diminution du taux de quantification entre 2000 et 2002. Inversement, la diminution de la LQ a permis une augmentation du taux de quantification en 2009.

Le nombre d'analyses effectuées par an a aussi un impact sur le taux de quantification du plomb puisqu'entre 1999 et 2000, au sein du même laboratoire et pour une même LQ, le taux de quantification a diminué lorsque le nombre annuel d'analyses a diminué.

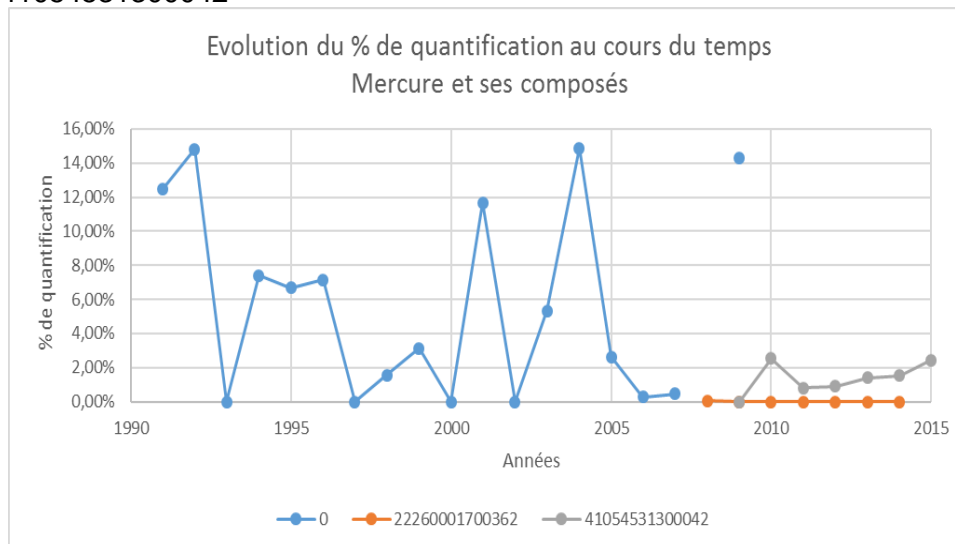


## Substance 1387 : Mercure et ses composés

Suivi de 1987 à 2015. Taux de quantification global : 1,0%

3 principaux laboratoires d'analyses dont les codes laboratoire sont les suivants :

- 0
- 22260001700362
- 41054531300042



1991-2002 : Les analyses sont réalisées au sein du laboratoire référencé 0 à une LQ = 0,2 µg/L

→ Fluctuations du taux de quantification alors qu'il n'y a ni changement de laboratoire ni changement de LQ.

2003-2007 : Même laboratoire mais diminution de la LQ de 0,2 à 0,1 µg/L

→ Le taux de quantification fluctue tellement de 1991 à 2002 que la diminution de la LQ au sein du même laboratoire n'apporte pas de différence significative

2006 : Forte augmentation du nombre d'analyses (+2000%)

→ Diminution du taux de quantification à des valeurs très faibles (inférieures à 0,5%)

2008-2009 : Changement du laboratoire référencé 0 au laboratoire référencé 22260001700362 sans changement de LQ

→ Taux de quantification quasi nul voire nul

2010-2013 : Changement du laboratoire référencé 22260001700362 au laboratoire référencé 41054531300042 ainsi qu'une diminution de la LQ de 0,1 à 0,02 µg/L.

→ Augmentation du taux de quantification même si ces valeurs restent faibles (entre 0,8 et 2,5%)

2014-2015 : Diminution de la LQ de 0,02 à 0,01 µg/L sans changement de laboratoire.

→ Pas de différence significative du taux de quantification par rapport à la période 2010-2013

Avant 2006, plusieurs fluctuations du taux de quantification sont observées, ce qui complique l'interprétation de la diminution de la LQ par rapport au taux de quantification.

Depuis 2006, le laboratoire référencé 22260001700362 comptabilise des taux de quantification quasi nuls voire nuls même lorsque la LQ diminue. Puis suite au changement de laboratoire en 2013 qui a des performances en termes de LQ plus faibles, il est observé une légère augmentation du taux de quantification même si ces valeurs sont faibles.

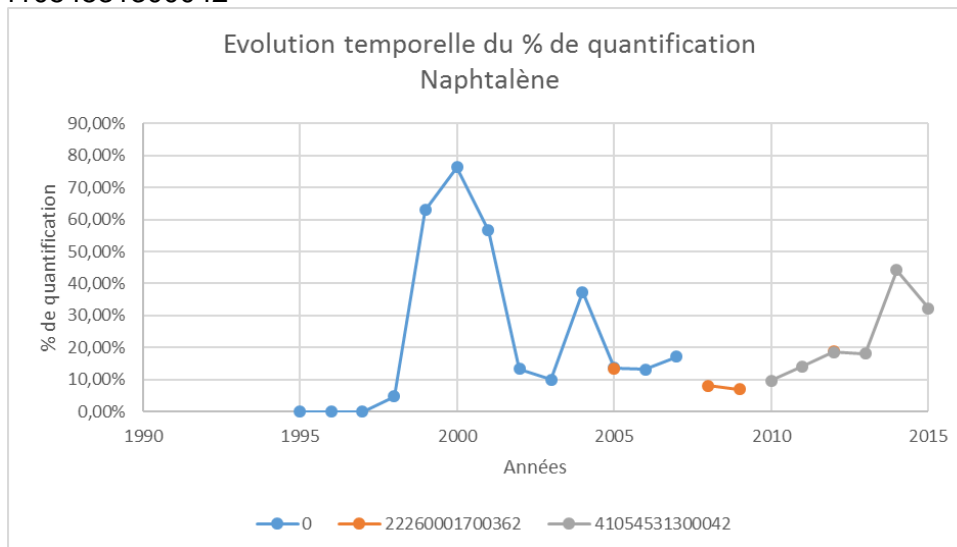
Ces taux quasi nuls peuvent aussi être dus à une très faible présence du mercure dans les eaux de surface durant cette période.

## **Substance 1517 : Naphtalène**

Suivi de 1995 à 2015. Taux de quantification global : 13,3%

3 principaux laboratoires d'analyses dont les codes laboratoire sont les suivants :

- 0
- 22260001700362
- 41054531300042



1995-2002 : Analyses seulement effectuées par laboratoire référencé 0 avec une LQ de 0,01 µg/L

2003-2005 : Augmentation de la LQ de 0,01 à 0,02 µg/L

➔ Pas de changement significatif du taux de quantification

2006-2007 : Forte augmentation du nombre d'analyses par an

➔ Pas de changement significatif du pourcentage de quantification

2008-2009 : Changement du laboratoire référencé 0 vers le laboratoire référencé 22260001700362, sans changement de LQ.

➔ Pas de changement significatif du taux de quantification

2010-2013 : Changement du laboratoire référencé 22260001700362 vers le laboratoire référencé 41054531300042 et diminution de la LQ de 0,02 à 0,01 µg/L.

➔ Pas de changement significatif du taux de quantification

2014-2015 : Diminution de la LQ de 0,01 à 0,005 µg/L au sein du même laboratoire

➔ Augmentation du taux de quantification

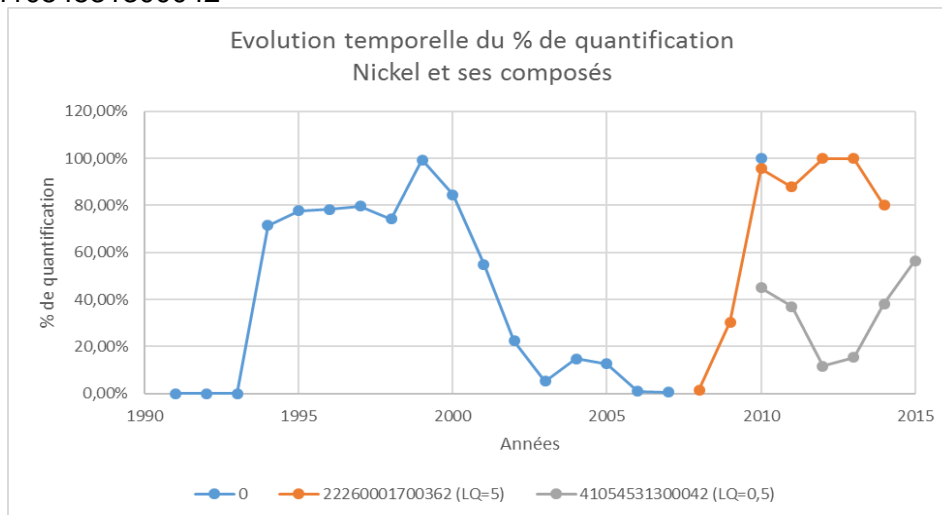
Au cours des années il y a eu plusieurs changements de laboratoires et plusieurs évolutions de la LQ. Seule la diminution de la LQ à la valeur de 0,005 µg/L a permis une augmentation du taux de quantification

## **Substance 1386 : Nickel et ses composés**

Suivi de 1987 à 2015. Taux de quantification global : 20,5%

3 principaux laboratoires d'analyses dont les codes laboratoire sont les suivants :

- 0
- 22260001700362
- 41054531300042



1991 – 1994 : Les analyses sont effectuées par le laboratoire référencé 0 avec une LQ égale à 10 µg/L.

→ Taux de quantification faible

1995 : Diminution de la LQ à 5 µg/L.

→ Augmentation du taux de quantification

1999 – 2000 : Diminution de la LQ à 0,5 µg/L

→ Augmentation du taux de quantification

2002 - 2003 : Augmentation de la LQ à 10 µg/L

→ Diminution du taux de quantification

2003 - 2004 : Diminution de la LQ pour revenir à une valeur de 5 µg/L.

→ Légère augmentation de la quantification

2006 : Augmentation du nombre d'analyses.

→ Diminution du taux de quantification

2007 – 2009 : Changement du laboratoire référencé 0 vers le laboratoire référencé 22260001700362 sans changement de LQ.

2010 – 2015 : Changement du laboratoire référencé 22260001700362 au laboratoire référencé 41054531300042 avec changement de LQ de 5 à 0,5 µg/L

→ Augmentation du taux de quantification

L'abaissement de la LQ a permis une légère augmentation du taux de quantification au fil des années (et surtout depuis 2010) ce qui permet de conclure que l'évolution de la limite de quantification a un effet sur la surveillance de cette substance.

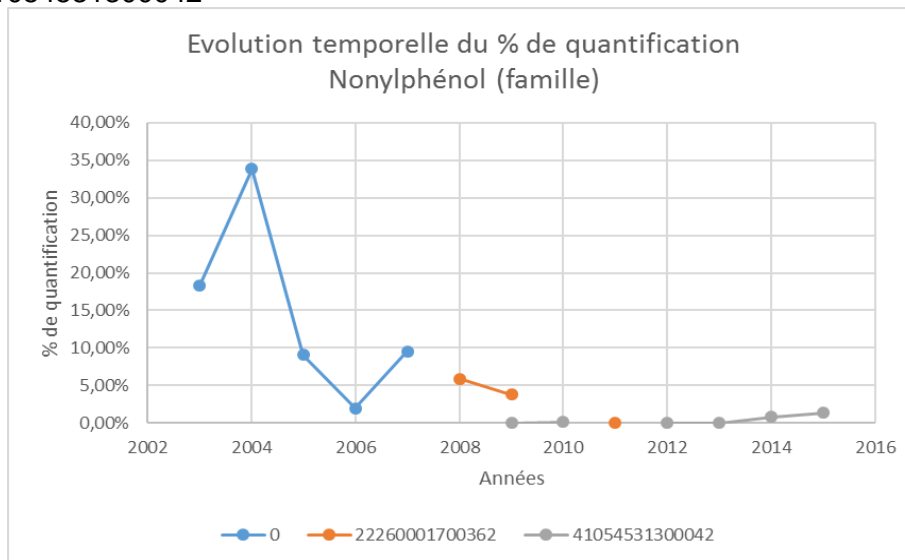
Cependant l'évolution générale du taux de quantification en fonction des années est à la baisse ce qui laisse penser à une possible diminution de la présence de nickel dans le milieu naturel.

## Substance 1957 : Famille des Nonylphénols

Suivi de 2003 à 2015. Taux de quantification global : 2,7%

3 principaux laboratoires d'analyses dont les codes laboratoire sont les suivants :

- 0
- 22260001700362
- 41054531300042



2003–2005 : Analyses réalisées par le laboratoire référencé 0 à une LQ de 0,1 µg/L.

➔ Fluctuation importante du taux de quantification.

2006 : Forte augmentation du nombre d'analyses

2007 : Changement de LQ de 0,1 à 0,04 µg/L au sein du même laboratoire.

➔ Augmentation de la fréquence de quantification.

2008 : Changement du laboratoire référencé 0 vers le laboratoire référencé 22260001700362 sans changement de LQ.

➔ Diminution du pourcentage de quantification.

2009-2010 : Changement du laboratoire référencé 22260001700362 au laboratoire référencé 41054531300042 avec augmentation de la LQ de 0,04 à 0,1 µg/L.

➔ Pas d'impact sur le pourcentage de quantification.

2011-2013 : Forte diminution de nombre d'analyses

2014-2015 : Forte augmentation du nombre d'analyses

En 2007, la diminution de la LQ a permis une augmentation du taux de quantification. Par contre depuis, le taux de quantification a diminué suite à une diminution du nombre d'analyses et a réaugmenté légèrement lorsque le nombre d'analyses a augmenté à nouveau. Ce pourcentage est donc aussi très dépendant du nombre annuel d'analyses de la substance.

L'allure générale de la courbe d'évolution temporelle du pourcentage de quantification des nonylphénols montre une diminution de 2004 à 2015 ce qui laisse supposer une influence environnementale. Il faut également souligner que cette famille de substances a posé des difficultés analytiques (contamination lors des analyses, solutions étalons non représentatives de la substance) et des problèmes de référencement (codes CAS et SANDRE non attribués aux bonnes substances).

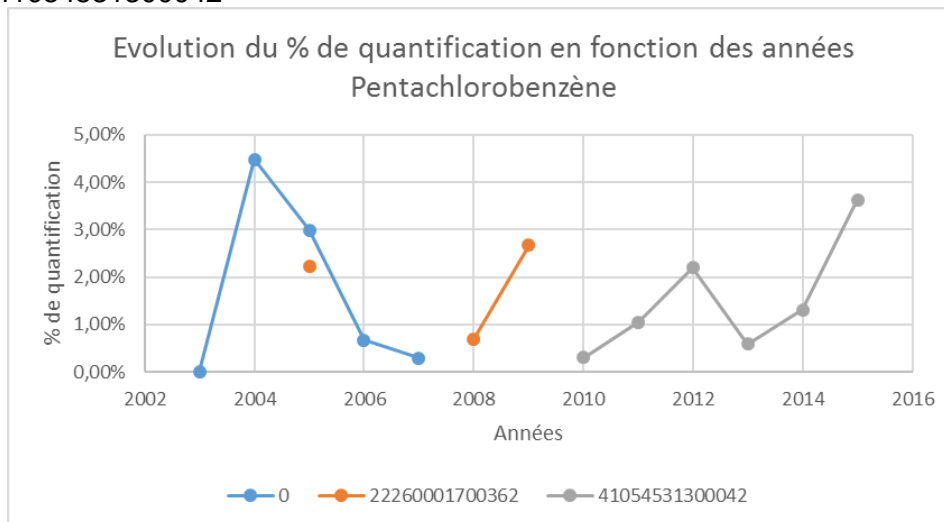
Ajoutons que l'effet « changement de laboratoire » n'est pas significatif car les changements de laboratoire en 2008 et en 2009 n'ont pas eu d'impact sur la quantification de cette substance.

## Substance 1888 : Pentachlorobenzène

Suivi de 2003 à 2015. Taux de quantification global : 1,1%

3 principaux laboratoires d'analyses dont les codes laboratoire sont les suivants :

- 0
- 22260001700362
- 41054531300042



2003-2006 : Analyses réalisées au laboratoire référencé 0 appliquant une LQ de 0,05 µg/L.

2006 : Très forte augmentation de nombre d'analyses

→ Diminution du pourcentage de quantification.

2007 : Même laboratoire mais diminution de la LQ : 50% des analyses ont une LQ de 0,05 µg/L et 50% des analyses ont une LQ de 0,01 µg/L.

→ Pas d'impact sur le taux de quantification

2008 : Changement du laboratoire référencé 0 au laboratoire référencé 22260001700362 ainsi qu'une diminution de la LQ : 1/3 des analyses à LQ = 0,01 µg/L et 2/3 des analyses à LQ = 0,005 µg/L

→ Pas d'impact sur le taux de quantification

2009 : Même laboratoire mais augmentation de la LQ à 0,01 µg/L

→ Augmentation du taux de quantification. Y-a-t'il un effet environnemental ?

2010-2013 : Changement du laboratoire référencé 22260001700362 par le laboratoire référencé 41054531300042 et diminution de la LQ de 0,01 à 0,002 µg/L

→ Taux de quantification similaire à 2008-2009 (laboratoire référencé 22260001700362)

2014-2015 : Même laboratoire et diminution de la LQ de 0,002 à 0,001 µg/L

→ Légère augmentation de la LQ. Mais au vu de la fluctuation du pourcentage des années antérieures, il est difficile de savoir si cette augmentation est réellement due à une diminution de la LQ.

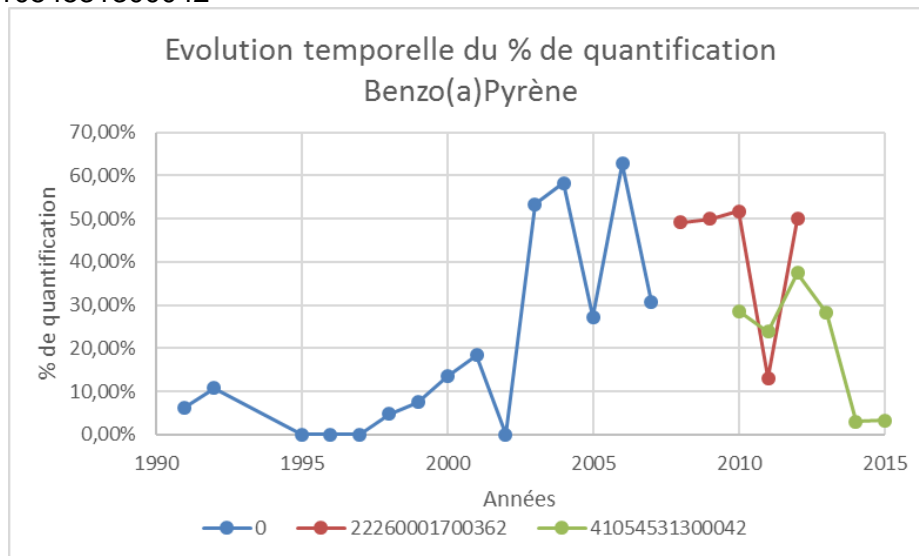
Les données laissent supposer que le changement de la limite de quantification n'influence pas la fréquence de quantification du pentachlorobenzène. En effet, au sein du même laboratoire, la substance est détectée dans les eaux de surface aussi fréquemment à une LQ de 0,05 µg/L qu'à une LQ de 0,01 µg/L. Cependant, au vu des fluctuations du taux de quantification, il est compliqué de savoir si le changement de laboratoire ou de LQ a réellement un impact sur la fréquence de quantification de la substance.

## Substance 1115 : Benzo(a)Pyrène

Suivi de 1991 à 2015. Taux de quantification : 22,7%

3 principaux laboratoires d'analyses dont les codes laboratoire sont les suivants :

- 0
- 22260001700362
- 41054531300042



1991–2002 : Analyses effectuées par le laboratoire référencé 0 à une LQ de 0,01 µg/L

2003 : Changement de LQ de 0,01 à 0,001 µg/L au sein du même laboratoire.

→ Augmentation de la quantification

2006-2007 : Multiplication par 100 du nombre annuel d'analyses en 2006 puis par 2 en 2007.

→ Peu d'impact sur le pourcentage de quantification

2008 : Changement du laboratoire référencé 0 au laboratoire référencé 22260001700362 sans changement de la limite de quantification.

→ Pas de changement significatif du taux de quantification

2010 : Changement de laboratoire : 99% des analyses sont désormais réalisées par le laboratoire référencé 41054531300042 sans changement de LQ.

→ Passage d'un pourcentage de quantification de 50% avant le changement de laboratoire à 30-40%.

2014 : Hausse de la LQ au sein du même laboratoire : passage de LQ=0,001 µg/L à LQ=0,01 µg/L

→ Diminution de la quantification du Benzo(a)pyrène

La quantification du B(a)P est donc dépendante de la valeur de la LQ appliquée par les laboratoires puisque sa diminution en 2003 a entraîné l'augmentation du taux de quantification. Inversement, l'augmentation de la LQ en 2014 a fait chuter ce taux.

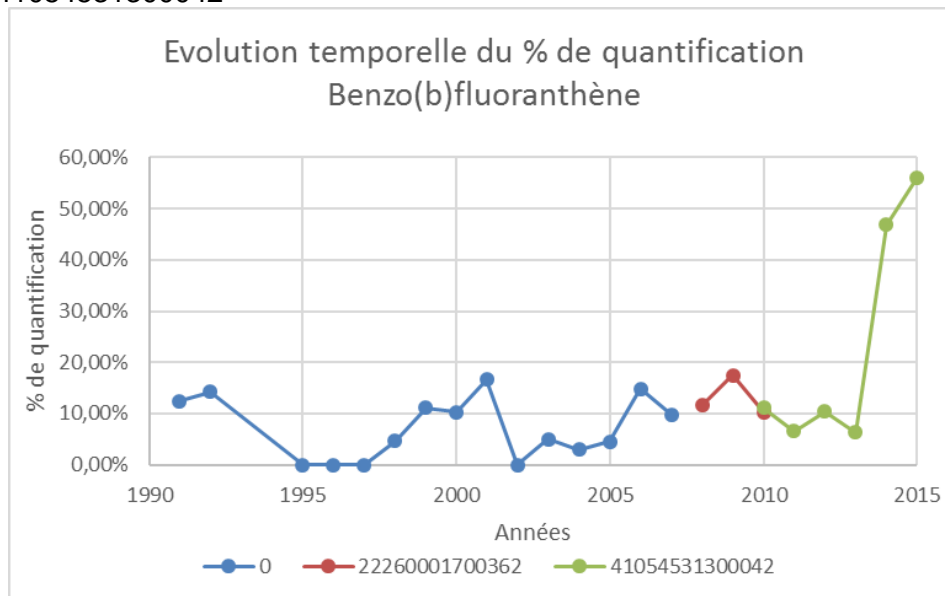
A partir de ces données, il semblerait que le passage au laboratoire référencé 41054531300042 en 2010 ait engendré une diminution du pourcentage de quantification puisque les 2 laboratoires (référencé 22260001700362 et référencé 41054531300042) appliquaient la même LQ. Toutefois, cet effet laboratoire reste à être démontré car la diminution de la quantification du B(a)P peut aussi être dû à un effet environnemental.

## Substance 1116 : Benzo(b)Fluoranthène

Suivi de 1991 à 2015. Taux de quantification : 14,9%

3 principaux laboratoires d'analyses dont les codes laboratoire sont les suivants :

- 0
- 22260001700362
- 41054531300042



1991-2002 : Analyses effectuées par laboratoire référencé 0 avec une LQ = 0,01 µg/L

2003-2005 : Abaissement de la LQ de 0,01 à 0,005 µg/L au sein du même laboratoire

→ Pas de changement significatif du pourcentage de quantification

2006 : Forte augmentation du nombre d'analyses

→ Augmentation de la fréquence de quantification

2008-2009 : Changement de laboratoire : les analyses sont désormais principalement effectuées par laboratoire référencé 22260001700362 sans changement de la LQ.

→ Pas de changement significatif du taux de quantification

2010-2013 : Changement de laboratoire : passage du laboratoire référencé 22260001700362 au laboratoire référencé 41054531300042 et sans changement de la LQ (= 0,005 µg/L). Multiplication du nombre annuel d'analyses par 1,7.

→ Pas de changement significatif du taux de quantification

2014-2015 : Abaissement de la LQ de 0,005 à 0,0005 µg/L au sein du même laboratoire accompagné d'une diminution du nombre d'analyses par an de 45%.

→ Augmentation du taux de quantification qui peut être liée soit à la diminution de nombre d'analyses (focus sur des points stratégiques ?) soit à la diminution de la LQ.

Les différents changements de laboratoire entre 1991 et 2015 montrent que la quantification du Benzo(b)fluoranthène n'est pas impactée par un effet laboratoire puisque pour une même LQ appliquée, le taux de quantification est similaire pour les 3 laboratoires de l'étude.

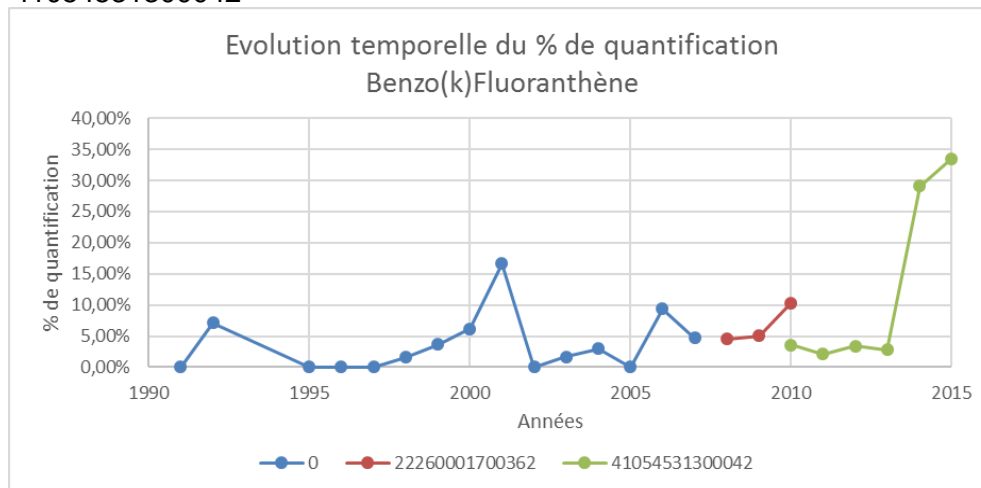
Cependant, la forte diminution de la LQ et du nombre annuel d'analyses en 2014 ont entraîné une augmentation du taux de quantification. Cette observation nous questionne sur l'existence d'un effet LQ sur la quantification de la substance car cette quantification plus importante peut aussi être liée à la diminution du nombre d'analyse (focalisation du suivi de la substance sur des points de surveillance stratégiques ?)

## **Substance 1117 : Benzo(k)Fluoranthène**

Suivi de 1991 à 2015. Taux de quantification : 7,7%

3 principaux laboratoires d'analyses dont les codes laboratoire sont les suivants :

- 0
- 22260001700362
- 41054531300042



1991-2002 : Les analyses sont seulement effectuées par laboratoire référencé 0 à une LQ de 0,01 µg/L

2003-2005 : Diminution de la LQ de 0,01 à 0,005 µg/L

➔ Pas de changement significatif du taux de quantification

2006 : Forte augmentation du nombre d'analyses

➔ Pas d'impact significatif sur la quantification de la substance

2008 : changement du laboratoire référencé 0 vers le laboratoire référencé 22260001700362 sans changement de la LQ

➔ Pas de changement significatif du taux de quantification

2010 : Changement du laboratoire référencé 22260001700362 vers le laboratoire référencé 41054531300042 sans modification de la LQ

➔ Pas de changement significatif du pourcentage de quantification

2014 : Diminution de la LQ de 0,005 à 0,0005 µg/L.

➔ Augmentation du taux de quantification

Ces données montrent que seule la diminution de la LQ à 0,0005 µg/L (en 2014) a permis une augmentation du taux d'occurrence du Benzo(k)fluoranthène. Les LQ appliquées avant 2014 par les laboratoires étaient 10 fois supérieures à 0,0005 µg/L.

Par contre les changements de laboratoire en 2008 et en 2010 n'ont eu aucun impact sur le taux de quantification de la substance.

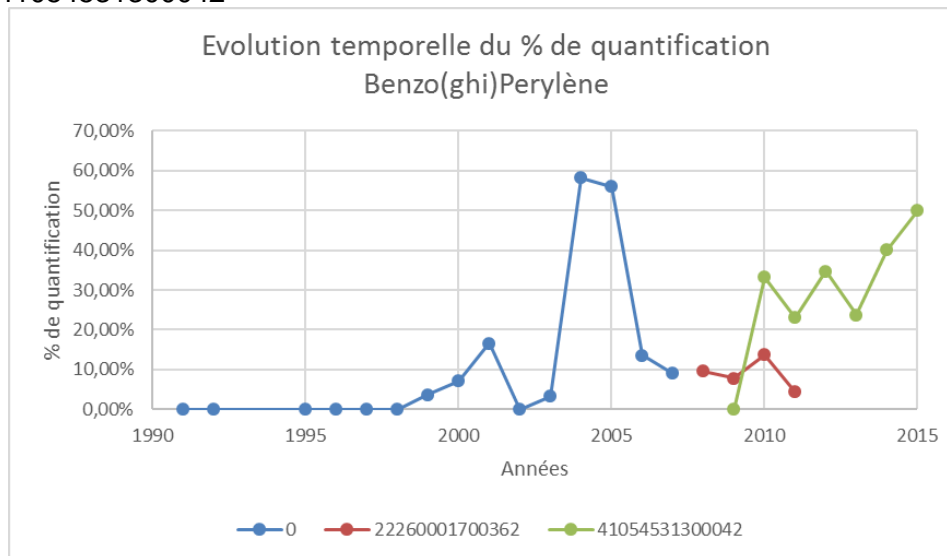


## Substance 1118 : Benzo(ghi)Pérylène

Suivi de 1991 à 2015. Taux de quantification : 20,3%

3 principaux laboratoires d'analyses dont les codes laboratoire sont les suivants :

- 0
- 22260001700362
- 41054531300042



1991-2002 : Analyses effectuées au sein du laboratoire référencé 0 à une LQ de 0,01 µg/L

1999 : première quantification

2003-2007 : diminution de la LQ de 0,01 à 0,05 µg/L sans changement de laboratoire

➔ Augmentation du taux de quantification

2005-2006 : Augmentation du nombre d'analyses

➔ Diminution du taux de quantification

2007-2008 : Changement du laboratoire référencé 0 vers le laboratoire référencé 22260001700362 mais sans changement de LQ

➔ Pas d'impact sur le taux de quantification

2009-2010 : Changement de laboratoire référencé 22260001700362 au laboratoire référencé 41054531300042 avec diminution de la LQ de 0,005 à 0,001 µg/L

➔ Augmentation du taux de quantification

2013-2015 : Diminution de la LQ de 0,001 à 0,0005 µg/L sans changement de laboratoire

➔ Augmentation du taux de quantification

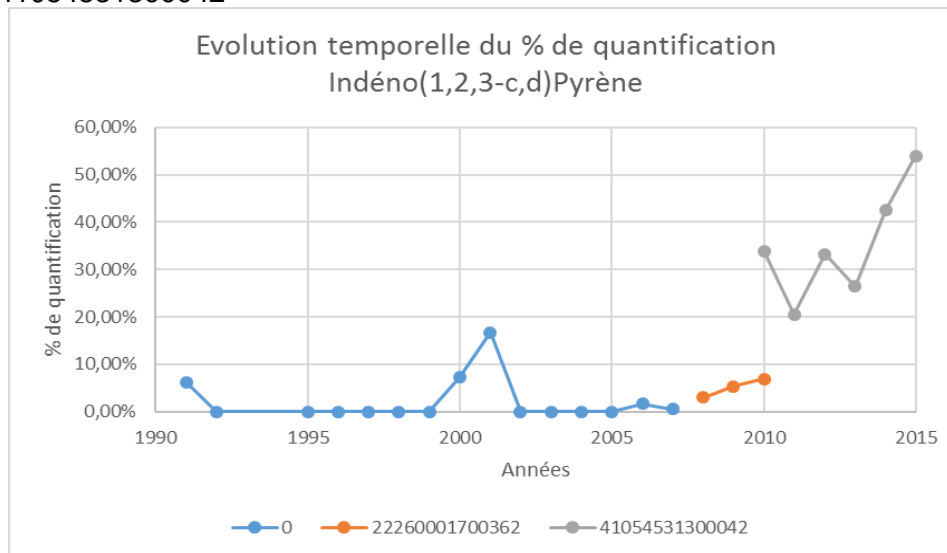
Entre 1991 et 2015, il y a eu 2 changements de laboratoire et 3 diminutions de la valeur de la LQ. Seuls les diminutions de la LQ ont entraîné une augmentation du pourcentage de quantification. Les changements de laboratoire n'ont eu aucun impact sur la fréquence de quantification du Benzo(ghi)pérylène.

### **Substance 1204 : Indéno(1,2,3-c,d)Pyrène**

Suivi de 1991 à 2015. Taux de quantification : 18,9%

3 principaux laboratoires d'analyses dont les codes laboratoire sont les suivants :

- 0
- 22260001700362
- 41054531300042



1991-2002 : Les analyses sont effectuées par le laboratoire référencé 0 avec une LQ de 0,01 µg/L. Les valeurs quantifiées pendant cette période sont toutes proches de la LQ

2003-2005 : Augmentation de la LQ de 0,01 à 0,03 µg/L sans changement de laboratoire.

➔ Pas d'influence sur le taux de quantification

2006-2007 : Forte augmentation du nombre d'analyses (multiplié par 20 en 2006). Cette augmentation a eu lieu au sein du même laboratoire et sans changement de LQ.

➔ Légère augmentation du taux de quantification

2008-2009 : Changement de laboratoire : les analyses sont désormais effectuées par le laboratoire référencé 22260001700362. Ce changement est accompagné d'une diminution de la LQ de 0,03 à 0,01 µg/L.

➔ Augmentation du taux de quantification

2010-2013 : Changement du laboratoire référencé 22260001700362 au laboratoire référencé 41054531300042 avec diminution de la LQ de 0,01 à 0,001 µg/L.

➔ Augmentation du taux de quantification

2014-2015 : Diminution de la LQ de 0,001 à 0,0005 µg/L sans changement de laboratoire

➔ La diminution de la LQ permet de quantifier encore plus d'Indéno(1,2,3-c,d)Pyrène

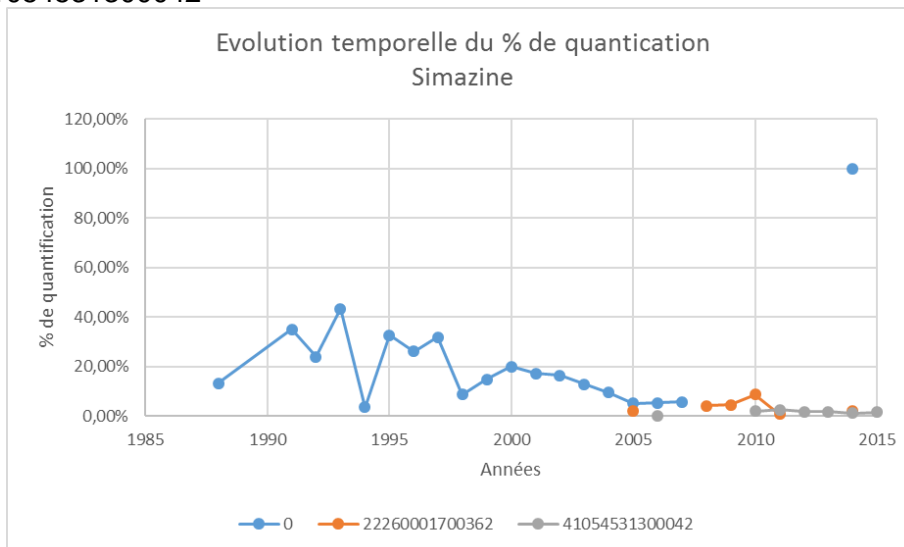
Les différents abaissements de la LQ au cours des années ont permis une augmentation du taux de quantification de l'indéno(1,2,3-c,d)pyrène. Par contre, comme les différents changements de laboratoires entre 1991 et 2015 ont été accompagnés de modification de limite de quantification, il est difficile de statuer sur l'impact d'un effet laboratoire sur la quantification de cette substance.

## **Substance 1263 : Simazine**

Suivi de 1988 à 2015. Taux de quantification : 4,9%

3 principaux laboratoires d'analyses dont les codes laboratoire sont les suivants :

- 0
- 22260001700362
- 41054531300042



1988–2007 : Les analyses sont réalisées par le laboratoire référencé 0 avec une LQ de 0,02 µg/L.

1999 – 2001 : Augmentation du nombre d'analyses de 100% en 1999 et de 200% en 2000

→ Pas d'impact significatif sur le taux de quantification

2006–2007 : Forte augmentation du nombre annuel d'analyses (+ 100%)

→ Pas de changement de la fréquence de quantification

2008 : Changement du laboratoire référencé 0 vers le laboratoire référencé 22260001700362

→ Pas d'impact sur le taux de quantification

2010 : Changement du laboratoire référencé 22260001700362 au laboratoire référencé 41054531300042

→ La substance est 2 fois moins quantifiée qu'avant le changement de laboratoire.

Il n'y a eu aucun changement de LQ au cours des années, qui a toujours été de 0,02 µg/L. Cependant, 2 changements de laboratoires d'analyses ont eu lieu.

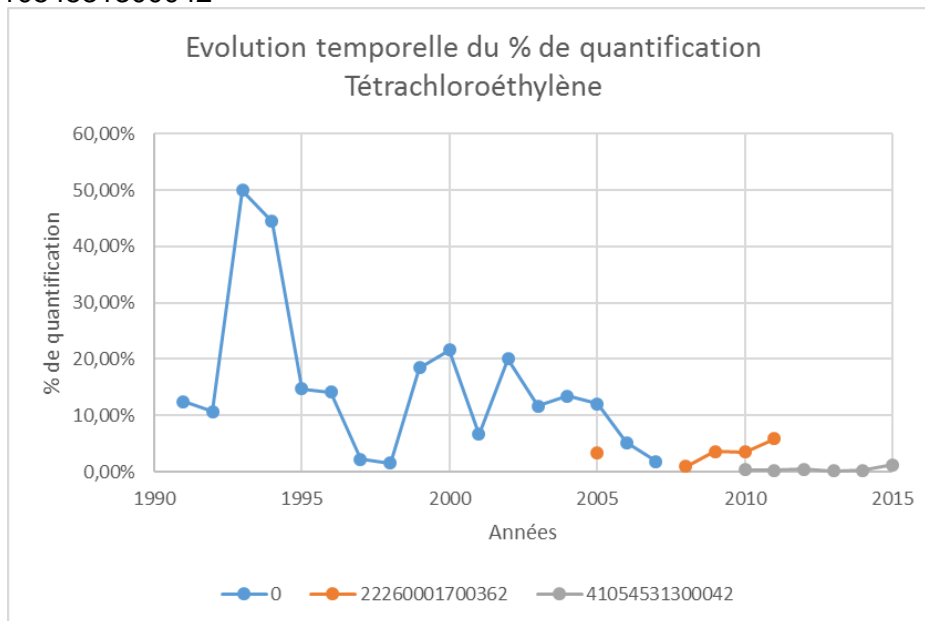
Les plus forts taux de quantification sont observés entre 1991 et 1997. Depuis 1998, le taux de quantification ne cesse de diminuer. Cette diminution est observée lors des périodes de suivi sans changement de laboratoire mais n'est pas impactée par le changement de laboratoire. De ce fait, il est probable que la diminution de la fréquence de quantification de la simazine soit due à une diminution de la présence de cette substance dans les eaux de surface. En effet, la simazine est interdite depuis 2001.

## Substance 1272 : Tétrachloroéthylène

Suivi de 1991 à 2015. Taux de quantification : 1,4%

3 principaux laboratoires d'analyses dont les codes laboratoire sont les suivants :

- 0
- 22260001700362
- 41054531300042



1991-1994 : Le principal prestataire d'analyses est le laboratoire référencé 0 et applique une LQ de 0,1 µg/L.

1995-1996 : Au sein du même laboratoire, il y a eu une augmentation de la LQ pour certains échantillons : la LQ était de 0,1 µg/L pour 50% des échantillons et de 0,5 µg/L pour 50% des échantillons.

→ Le taux de quantification est inférieur par rapport à 1994 mais reste équivalent aux valeurs observées en 1991 et 1992. Il n'y a donc pas d'effet significatif sur le taux de quantification.

1997-1998 : Augmentation de la LQ à 0,5 µg/L pour tous les échantillons sans changement de laboratoire.

→ Forte diminution du taux de quantification

1999-2002 : Diminution de la LQ à 0,1 µg/L au sein du laboratoire référencé 0

→ Le taux de quantification a augmenté pour atteindre des valeurs similaires à celles observées entre 1995 et 1996 (avant l'augmentation de la LQ)

2003-2007 : Augmentation de la LQ à 0,2 µg/L toujours au sein du laboratoire référencé 0.

→ Légère diminution du taux de quantification entre 2003-2005 pour atteindre des taux similaires à ceux observés en 1991 et 1992

2006 : Augmentation du nombre d'analyses de 2500% sans changement ni de laboratoire ni de LQ

→ Diminution du taux de quantification

2008-2009 : Changement du laboratoire référencé 0 au laboratoire référencé 22260001700362 sans changement de LQ

→ Pas de changement du taux de quantification par rapport à 2006-2007

2010-2015 : Changement du laboratoire référencé 22260001700362 au laboratoire référencé 41054531300042, augmentation du nombre d'analyse mais sans de changement de LQ (LQ = 0,2µg/L)

→ Légère diminution du taux de quantification jusqu'en 2015 où le taux a légèrement augmenté

Les changements de LQ qui ont eu lieu au sein du même laboratoire entre 1991 et 2008 ont montré que la quantification du tetrachloroéthylène est influencée par la valeur de la LQ. En effet chaque augmentation de la LQ a entraîné une diminution du taux de quantification. Et inversement, lorsque la LQ a diminué, ce taux a augmenté.

En ce qui concerne l'influence du laboratoire d'analyses sur ce taux de quantification, on observe que pour une même LQ, le taux de quantification est similaire d'un laboratoire à un autre.

La forte augmentation du nombre annuel d'analyses depuis 2006 a entraîné une diminution du nombre d'échantillons présentant des concentrations quantifiées de tetrachloroéthylène.

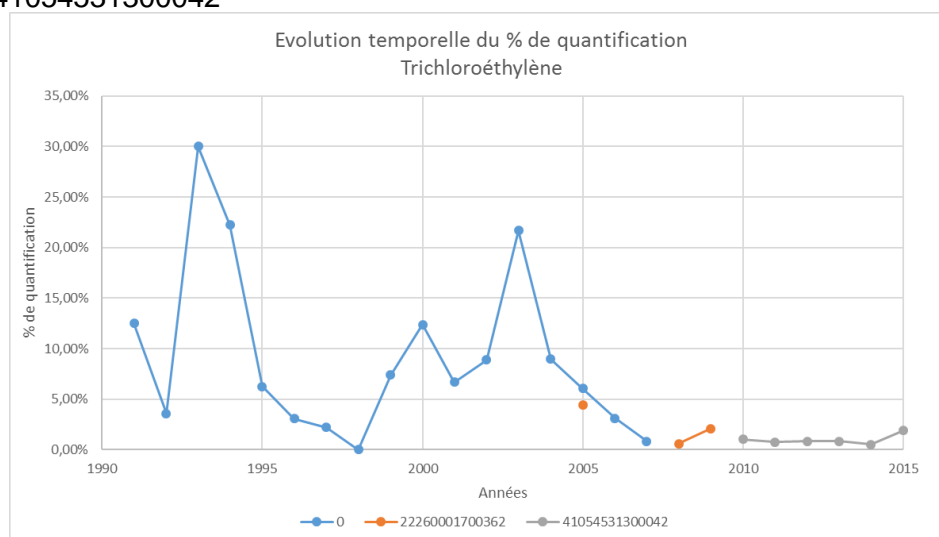
Le taux de quantification est donc plutôt impacté par la valeur de la LQ et par le nombre d'analyses par an.

### **Substance 1286 : Trichloroéthylène**

Suivi de 1991 à 2015. Taux de quantification : 1,1%

3 principaux laboratoires d'analyses dont les codes laboratoire sont les suivants :

- 0
- 22260001700362
- 41054531300042



1991-1996 : Les analyses sont effectuées par le laboratoire référencé 0 avec une LQ de 0,5 µg/L

➔ Augmentation du taux de quantification en 1993 et 1994 (due à l'effet environnemental ?)

1995 : Augmentation de 600% du nombre annuel d'analyses

➔ Pas d'impact significatif sur le taux de quantification

1997-1998 : Augmentation de la LQ à 1 µg/L sans changement de laboratoire

➔ Le pourcentage quantification en 1997 est similaire aux années antérieures. Par contre ce taux a été de 0% en 1998 : cela serait-il dû à un effet environnemental ?

1999-2007 : Diminution de la LQ à 0,1 µg/L sans changement de laboratoire

➔ Augmentation du taux de quantification de 1999 à 2005 avec probablement un pic de pollution en 2000 et en 2003

2005 : La moitié des analyses sont effectuées par le laboratoire référencé 22260001700362 l'autre moitié est toujours réalisée par le laboratoire référencé 0. Il n'y a pas de changement de LQ

➔ Les 2 laboratoires ont des taux de quantification similaires

2006 : Forte augmentation du nombre d'analyses (+1000%)

→ Diminution du taux de quantification

2008-2009 : Changement du laboratoire référencé 0 au laboratoire référencé 22260001700362 avec augmentation de LQ de 0,1 à 0,2 µg/L.

→ Pas de différences significatives du taux de quantification

2010-2015 : Changement du laboratoire référencé 22260001700362 par le laboratoire référencé 41054531300042 simultanément à une augmentation de la LQ de 0,2 à 0,5 µg/L.

→ Pas de changement significatif du taux de quantification

Avant la très forte augmentation du nombre d'analyses en 2006, on observe l'influence de la valeur de la LQ sur la quantification du trichloroéthylène puisque la diminution de la LQ a induit une augmentation du taux de quantification.

Par contre depuis 2006, les changements de laboratoires n'ont pas eu d'impact sur le taux de quantification qui, de plus, a atteint des niveaux inférieurs à 2%.

En 2005, les mêmes taux de quantification ont été observés pour 2 laboratoires qui se partageaient équitablement les analyses. La quantification de cette substance est donc similaire d'un laboratoire à un autre.

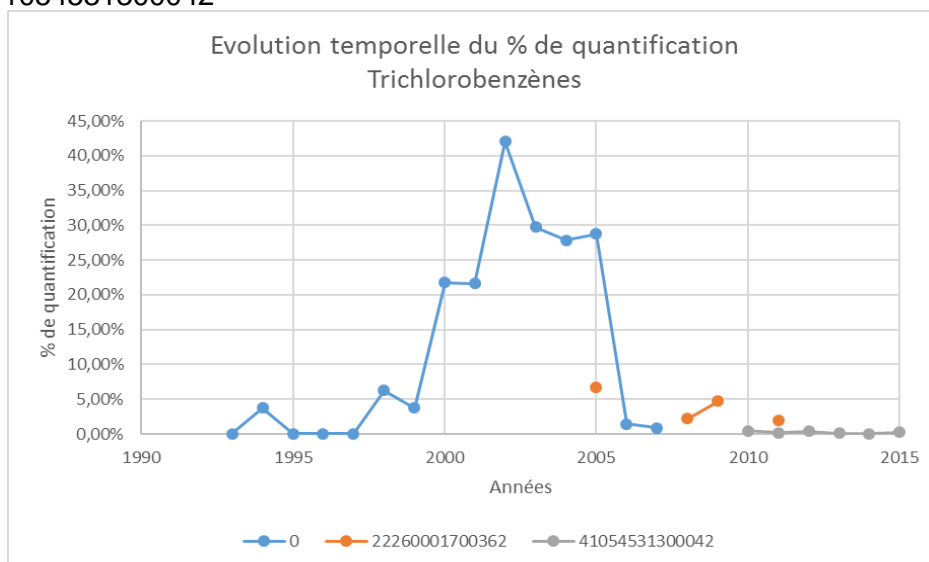
Au vu des données, les évolutions du taux de quantification sont observées pour des conditions d'analyses identiques comme par exemple l'augmentation du pourcentage de quantification en 1993-1994 et en 2003 ou encore sa diminution en 1998. Un effet environnemental semble donc avoir un impact sur la quantification du trichloroéthylène.

### **Substance 1283 : Trichlorobenzènes**

Suivi de 1993 à 2015. Taux de quantification : 1,1%

3 principaux laboratoires d'analyses dont les codes laboratoire sont les suivants :

- 0
- 22260001700362
- 41054531300042



1993-1996 : Les échantillons sont analysés par le laboratoire référencé 0 avec une LQ de 1 µg/L

1997-1998 : Augmentation de la LQ de 1 à 10 µg/L sans changement de laboratoire

→ Augmentation du taux de quantification mais qui se produit un an après le changement de LQ. Cette augmentation serait-elle plutôt due à un facteur environnemental ?

1999-2007 : Diminution de la LQ de 10 à 0,05 µg/L au sein du même laboratoire

→ Forte augmentation du taux de quantification

2006 : Multiplication par 10 du nombre d'analyses annuel

→ Diminution du taux de quantification

2008-2009 : Changement du laboratoire référencé 0 au laboratoire référencé 22260001700362 et diminution de la LQ de 0,05 à 0,01 µg/L

→ Légère augmentation du taux de quantification

2010-2015 : Changement du laboratoire référencé 22260001700362 par le laboratoire référencé 41054531300042 sans changement de LQ

→ Diminution du taux de quantification. Est-elle causée par un effet laboratoire ou à effet environnemental ?

En 1998, le pourcentage de quantification est passé de 0 à plus de 6% alors qu'il n'y a pas eu de changement de laboratoire et que la LQ a été augmentée un an auparavant. Cette augmentation pourrait être expliquée par une augmentation de la présence des trichlorobenzènes dans l'environnement.

Puis de 1999 à 2005 et en 2008, les diminutions de la LQ ont permis une augmentation du taux de quantification de la substance.

Suite à l'augmentation du nombre annuel d'échantillons analysés en 2006, le pourcentage de quantification des trichlorobenzènes dans les eaux de surface a chuté à 0,8%. Cette diminution est à nouveau observée en 2010 lors du changement de laboratoire mais de façon plus modérée. Etant donné que cette réduction est constatée depuis 2006, il est probable qu'une diminution progressive de la substance dans l'environnement en soit responsable.

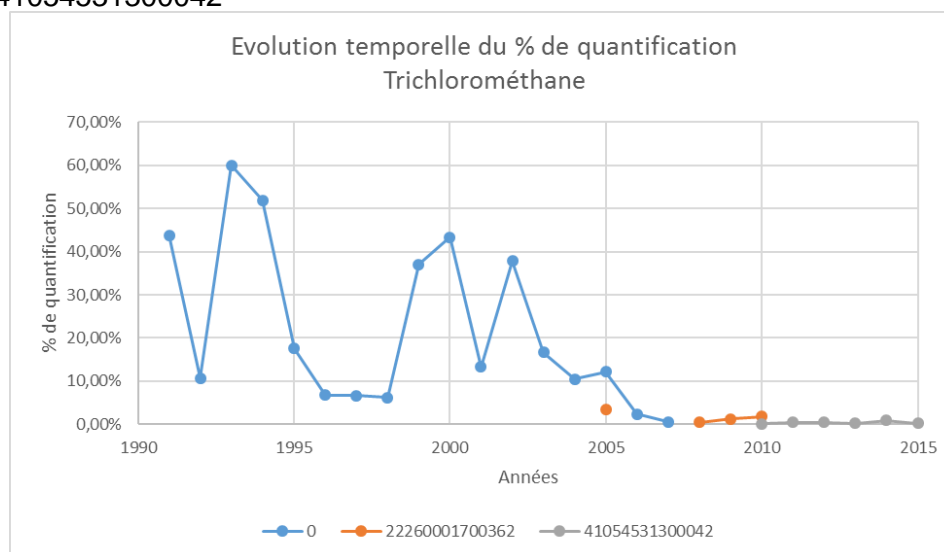
Néanmoins, les données ne nous permettent pas d'écarter un potentiel impact du changement de laboratoire en 2010 sur la diminution du pourcentage de quantification de la substance.

### **Substance 1135 : Trichlorométhane**

Suivi de 1991 à 2015. Taux de quantification : 1,1%

3 principaux laboratoires d'analyses dont les codes laboratoire sont les suivants :

- 0
- 22260001700362
- 41054531300042



1991-1994 : Le laboratoire référencé 0 effectue la majorité des analyses et applique une LQ de 0,2 µg/L

1995-1996 : Sans changement de laboratoire, différentes LQ sont appliquées : la majorité des analyses ont une LQ de 1 µg/L, un peu moins ont une LQ de 0,1 µg/L et une minorité ont une LQ de 0,2 µg/L

- Diminution du taux de quantification due à l'augmentation de la LQ
- 1997-1998 : Tous les échantillons sont analysés avec une LQ de 1 µg/L au sein du laboratoire référencé 0
- Pas d'influence sur le taux de quantification
- 1999-2002 : Diminution de la LQ de 1 à 0,1 µg/L sans changement de laboratoire
- Augmentation du taux de quantification causée par la diminution de la LQ
- 2003-2005 : Augmentation de la LQ à 0,3 µg/L au sein du même laboratoire
- Diminution du taux de quantification mais à de meilleurs taux de qu'en 1995-1998.
- 2005 : Implication d'un nouveau laboratoire : les 2/3 des analyses sont effectuées dans laboratoire référencé 22260001700362 et 1/3 des analyses sont réalisés par le laboratoire référencé 0. Ces 2 laboratoires appliquent la même LQ de 0,3µg/L.
- 2006 : Forte augmentation du nombre d'analyses
- Diminution du taux de quantification
- 2007 : Dans le laboratoire référencé 0 : 1/3 des analyses sont réalisées avec une LQ de 0,2µg/L et 2/3 des analyses ont une LQ de 0,3µg/L
- Pas d'impact significatif sur le pourcentage de quantification
- 2008-2009 : Changement du laboratoire référencé 0 au laboratoire référencé 22260001700362 et diminution de la LQ de 0,3 à 0,2 µg/L
- Pas d'impact sur le taux de quantification, la diminution de la LQ n'a pas permis de quantifier plus
- 2010-2015 : Changement du laboratoire référencé 22260001700362 par le laboratoire référencé 41054531300042 et augmentation de la LQ de 0,2 à 0,5 µg/L
- Légère diminution du taux de quantification

Comme la diminution de la LQ en 1999 a permis une augmentation du taux de quantification et que les différentes augmentations de la LQ l'ont abaissé, l'impact de la LQ sur le taux d'occurrence du trichlorométhane est vérifié.

Lorsque le nombre d'analyses a fortement augmenté en 2006, le taux de quantification a fortement baissé. Depuis, le changement de laboratoire n'a pas eu d'impact sur ce taux tandis que le changement de LQ ne l'a que légèrement impacté.

Cependant, il est difficile de savoir si la quantification de la substance est influencée par le prestataire d'analyse car aucune comparaison de la performance analytique des laboratoires n'est possible avec les données dont nous disposons. En effet, lorsque plusieurs laboratoires ont été impliqués durant le même intervalle de temps, ces derniers n'ont pas analysé le même nombre d'échantillons ni les mêmes échantillons.



## 6. CONCLUSION

Sur les 76 substances surveillées par l'agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse et faisant partie de l'état chimique DCE, il apparaît suite à l'exploitation de la base de données de l'état chimique que seulement 22 substances sont quantifiées dans plus de 1% des échantillons d'eaux de surface prélevées depuis 1987.

Les résultats de cette étude sont synthétisés dans le tableau suivant :

Tableau 5 : Tableau de synthèse récapitulant les résultats de l'exploitation des données bancarisées : nom des substances, taux de quantification annuel, présence ou non d'effet LQ et laboratoire sur la quantification de ces substances. Le signe « / » indique que l'analyse de la substance n'a jamais subi de changement de LQ au cours de sa surveillance.

Code SANDRE substance	Nom substance	Taux de quantification par année (%)			Effet LQ	Effet Laboratoire
		Minimum	Maximum	Médiane		
1107	Atrazine	0,00	73,3	19,7	Possible, à confirmer	NON
1388	Cadmium et ses composés	0,00	70,8	2,46	OUI	NON
1177	Diuron	0,00	100	12,44	/	NON
1191	Fluoranthène	0,00	50,0	14,2	NON	NON
1203	Hexachlorocyclohexane	0,00	42,1	1,13	NON	NON
1208	Isoproturon	0,00	25,0	3,97	NON	NON
1382	Plomb et ses composés	0,00	95,4	22,0	OUI	NON
1387	Mercure et ses composés	0,00	14,9	0,91	Possible, à confirmer	Possible, à confirmer
1517	Naphtalène	0,00	76,3	13,3	OUI	NON
1386	Nickel et ses composés	0,00	100	38,2	OUI	NON
1957	Nonylphénol (famille)	0,00	33,8	0,78	OUI	NON
1888	Pentachlorobenzène	0,00	4,48	0,59	NON	Possible, à confirmer
1115	Benzo(a)pyrène	0,00	62,7	18,3	OUI	Possible, à confirmer
1116	Benzo(b)fluoranthène	0,00	56,1	9,79	Possible, à confirmer	NON
1117	Benzo(k)fluoranthène	0,00	33,5	2,99	OUI	NON
1118	Benzo(g,h,i)perylène	0,00	58,2	7,82	OUI	NON
1204	Indeno(1,2,3-cd)pyrène	0,00	54,0	0,56	OUI	Possible, à confirmer
1263	Simazine	0,00	100	4,91	/	NON
1272	Tétrachloroéthylène	0,00	50,0	5,19	OUI	NON
1286	Trichloroéthylène	0,00	30,0	2,64	OUI	NON
1283	Trichlorobenzènes	0,00	42,0	1,13	OUI	Possible, à confirmer
1135	Trichlorométhane	0,00	60,0	4,79	OUI	Possible, à confirmer

Parmi ces 22 substances, la quantification de 3 d'entre elles n'a été impactée ni par les changements de laboratoires ni par une évolution de la LQ. Il s'agit du fluoranthène, de l'hexachlorocyclohexane et de l'isoproturon.

Pour 13 substances sur les 22 exploitées, la diminution de la limite de quantification au cours des années de surveillance (liée à une évolution de la réglementation « agrément des laboratoires ») a entraîné une hausse de leur pourcentage de quantification. La surveillance de ces 13 substances dans les eaux de surface est donc dépendante de la performance analytique des laboratoires (LQ). Néanmoins, pour 4 d'entre elles, un effet laboratoire semble coexister avec cette dépendance de performance. Il s'agit du benzo(a)pyrène, des trichlorobenzènes, du trichlorométhane et de l'indéno(1,2,3-c,d)pyrène.

Le changement de laboratoires au cours de ces 28 ans de surveillance n'a vraisemblablement pas d'impact sur la quantification de 16 substances. (Tableau 5).

Par contre pour 6 substances étudiées (le mercure et ses composés, le benzo(a)pyrène, les trichlorobenzènes, le trichlorométhane, l'Indéno(1,2,3-c,d)pyrène et le pentachlorobenzène), d'autres modifications ont eu lieu en même temps que les changements de laboratoire. Il est donc impossible de statuer sur l'influence de l'effet laboratoire sur la quantification de ces substances.

D'autres facteurs comme la réduction des substances émises dans l'environnement ont été mis en évidence et complexifient l'analyse des données. Par exemple, la restriction voire l'interdiction d'usage du diuron, de l'atrazine et de la simazine semble avoir conduit à une fréquence de quantification moindre depuis 2002.

De même, les fluctuations du taux annuel de quantification sans modification des conditions d'analyses (changement de laboratoire, évolution de LQ) compliquent l'interprétation des données des 3 substances suivantes : mercure, fluoranthène et pentachlorobenzène.

Pour finir, des conclusions sont obtenues pour la majorité des substances vis-à-vis des évolutions des limites de quantification et des changements de laboratoires sur les variations de chroniques des substances surveillées par l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse. Cependant dans certains cas la multiplicité des facteurs tels que l'effet environnement ou une fréquence de surveillance variable d'une année sur l'autre complique l'interprétation des données.

Il serait opportun de poursuivre ce type d'étude sur d'autres Agences de l'Eau. En effet, l'objectif sera de vérifier si les conclusions obtenues pour le bassin Rhône Méditerranée Corse sont confirmées lors de la surveillance de ces mêmes substances par des prestataires d'analyses différents et pour un autre bassin.

## **ANNEXE 1**

---

Liste des échantillons non traités dans ce rapport (quantifiés  
à moins de 1%)

## Annexe 1 : Liste des échantillons non traités dans ce rapport (quantifiés à moins de 1%)

Code SANDRE SUBSTANCE	Nom de la substance	Nom du paramètre	Suivi de la substance (année)	Taux de quantification
1101	Alachlore	Alachlore	1993 + 1997 - 2015	0,47%
1458	Anthracène	Anthracène	1995-2015	0,45%
1114	Benzène	Benzène	1995-2015	0,09%
2920	(Tri BDE 28)	Diphényléthers bromés	2009-2015	0,01%
2919	(Tétra BDE 47)		2005-2015	0,05%
2916	(Penta BDE 99)		2005-2015	0,30%
2915	(Penta BDE 100)		2005-2015	0,04%
2912	(Hexa BDE 153)		2005-2015	0,04%
2911	(Hexa BDE 154)		2008-2015	0,04%
1276	Tétrachlorure de carbone	Tétrachlorure de carbone	1991-2015	0,23%
1955	Chloroalcanes C10-13	Chloroalcanes C10-13	2006-2015	0,07%
1464	Chlorfenvinphos	Chlorfenvinphos	1997-2015	0,04%
1083	Chlorpyrifos (éthylchlorpyrifos)	Chlorpyrifos (éthylchlorpyrifos)	1997-2014	0,49%
1103	Aldrine	Pesticides cyclodiènes	1992-1993 + 1995-2015	0,01%
1173	Dieldrine		1992-1993 + 1995-2015	0,05%
1181	Endrine		1992-1993 + 1995-2015	0,01%
1207	Isodrine		1995-2015	0,02%
1148	1,1,1-trichloro-2,2 bis (p-chlorophényl) éthane (ou para-para DDT)	DDT total	1991-2015	0,16%
1147	1,1,1-trichloro-2 (o-chlorophényl)-2-(p-chlorophényl) éthane		1991-2015	0,03%
1146	1,1 dichloro-2,2 bis (p-chlorophényl) éthylène		1991-2015	0,09%
1144	1,1-dichloro-2,2 bis (p-chlorophényl) éthane		1991-2015	0,08%
1161	1,2-Dichloroéthane	1,2-Dichloroéthane	1991-2015	0,27%
1168	Dichlorométhane	Dichlorométhane	1993-2015	0,07%
1461	Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP)	Di(2-éthylhexyl)phtalate (DEHP)		
1178	Endosulfan	Endosulfan	1992-1993 + 1995-2015	0,06%
1179			1992-1993 + 1995-2015	0,03%
1199	Hexachlorobenzène	Hexachlorobenzène	1991-2015	0,22%

1652	Hexachlorobutadiène	Hexachlorobutadiène	1995-2015	0,31%
1200	Hexachlorocyclohexane	Hexachlorocyclohexane	1988 + 1991-2015	0,64%
1201			1991-2015	0,35%
1202			1997-2015	0,27%
5474	(4-nonylphénol)		2007-2015	0,00%
1920	Octylphénol (famille)	Octylphénol (famille)	2008-2015	0,00%
1959	(4-(1,1', 3,3' - tétraméthylbutyl)-phénol))		2007-2015	0,32%
1235	Pentachlorophénol	Pentachlorophénol	1991-2015	0,11%
2879	(tributylétain-cation)	tributylétain-cation	2008-2015	0,32%
1820	Composés du tributylétain		2005-2012	0,70%
1629	Trichlorobenzènes	Trichlorobenzènes	1993-2015	0,24%
1630			1993-2015	0,84%
1289	Trifluraline	Trifluraline	1988 + 1991-1993 + 1995-2015	0,21%
1172	Dicofol		1997-2015	0,00%
2028	Quinoxifen		2000-2015	0,08%
2562	Dioxins and dioxin-like compounds		2011	0,00%
1688	Aclonifen		1997-2015	0,83%
1119	Bifenox		1997-2015	0,26%
1935	Cybutryne		2014-2015	0,00%
1140	Cypermethrin		1991-1993 + 1995-2015	0,01%
1170	Dichlorvos		1992-1993+1995-2015	0,27%
7128	Hexabromocyclododecane (HBCDD)		2014-2015	0,00%
1198	Heptachlor, heptachlorepoxyde		1992-1993+1995-2015	0,00%
1269	Terbutryn		1997-2015	0,58%