

Etude de données de surveillance d'eau souterraine. Recherche « d'effets laboratoires » à travers l'exploitation de la base ADES

GARANTIR LA QUALITE DES DONNEES BANCARISEES

S. Bristeau et JP. Ghestem

Décembre 2016

Document final

Avec le soutien de

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2016, dans le cadre du thème E « Garantir la qualité des données bancarisées ».

Auteur (s) :

Sébastien BRISTEAU
BRGM
s.bristeau@brgm.fr

Jean Philippe GHESTEM
BRGM
jp.ghestem@brgm.fr

Vérification du document :

Nicole BARAN
BRGM
n.baran@brgm.fr

Nathalie Guigues
LNE
nathalie.guigues@lne.fr

Sophie Lardy-Fontan
LNE
sophie.lardy-fontan@lne.fr

Les correspondants

Onema : Pierre-François Staub, pierre-francois.staub@onema.fr

Etablissement: JP Ghestem, BRGM, jp.ghestem@brgm.fr

Référence du document : S.Bristeau et JP.Ghestem (2016) - Etude de données de surveillance d'eau souterraine. Recherche « d'effets laboratoires » à travers l'exploitation de la base ADES. Rapport final. AQUAREF BRGM/RP-66569-FR, 41 pages, 10 illustrations, 25 annexes.

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

RESUME

De nombreux outils et actions sont mis en place au niveau national afin de contrôler la qualité des données et la fiabilité des mesures réalisées pour permettre des prises de décision adaptées. Ils sont soit à l'initiative des pouvoirs publics (agrément, accréditation) soit gérés au sein des laboratoires (essais interlaboratoires, contrôles qualité internes, ...).

Tous ces outils ou actions sont indispensables mais ils ont une limite importante : leur efficacité ne peut que très rarement être testée en condition « réelle » dans le cadre par exemple des programmes de surveillance découlant de la mise en œuvre de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE). Autrement dit, la fiabilité des données de mesure de ces programmes peut difficilement être appréciée. En revanche, la capacité globale du laboratoire est évaluée, notamment via des essais interlaboratoires imposés par l'agrément du ministère de l'environnement et par l'accréditation.

Depuis 2013, à travers plusieurs études, le BRGM a proposé, dans le cadre des programmes d'actions AQUAREF, de tester des approches visant à exploiter les données bancarisées dans la base ADES. Les objectifs sont de vérifier la qualité des données de surveillance, d'identifier, et d'évaluer les éventuelles anomalies.

Ce rapport rédigé dans le cadre du programme de travail AQUAREF 2016 et de la convention de partenariat ONEMA BRGM 2016-2018 a pour objectif de poursuivre ces études concernant la qualité des données bancarisées par la recherche et l'évaluation, à travers des données de la base ADES, d'écarts liés à un changement de laboratoire. Deux méthodes ont été évaluées dans ce rapport.

La première a permis d'étudier les écarts de résultats entre laboratoires ou au sein d'un même laboratoire à partir de l'exploitation de chroniques temporelles de plusieurs stations au sein d'un même bassin pour une substance : l'atrazine. Cette étude révèle qu'au sein du même laboratoire les évolutions de pratiques, de méthodes, d'appareils sont susceptibles d'impacter au moins autant les résultats que les changements de laboratoires. Même si ponctuellement il n'est pas exclu que cette première méthodologie puisse révéler des effets « laboratoires », ces résultats ont conduit à choisir une seconde méthodologie.

Pour la deuxième méthodologie, ce ne sont plus des chroniques temporelles qui sont exploitées mais des jeux de données pour lesquels des analyses ont été réalisées par 2 laboratoires différents sur des échantillons prélevés au même moment ou à 2 dates proches (délai de 3 jours maximum). La quasi-totalité des cas étudiés sont liés à des données issues de la campagne exceptionnelle de recherche de substances émergentes en eau souterraine de 2011 au cours de laquelle des échantillons ont été envoyés en même temps à 2 laboratoires. Ces jeux de données sont très rares mais quand ils existent, ils fournissent des cas « idéaux » pour lesquels essentiellement le paramètre « laboratoire » peut expliquer les écarts observés. Pour chaque paramètre, l'exploitation des données est réalisée en évaluant, suivant la méthodologie développée dans ce rapport, la significativité des écarts moyens entre les résultats de deux laboratoires et le taux de résultats « non conformes ».

Une liste de 25 micropolluants organiques a été définie à partir de la liste des principaux pesticides retrouvés au niveau national à laquelle quelques pesticides, métabolites ou substances émergentes plus récemment surveillés ont été ajoutés.

Des différences sont observées dans les taux de résultats « non conformes » en fonction des laboratoires et du composé. Par exemple pour l'atrazine, la bentazone, le diuron et la DEDIA

(atrazine déisopropyl déséthyl), de 2 à 7 fois plus de résultats « non conformes » sont observés en fonction des laboratoires comparés.

L'exploitation des données a montré également des « effets laboratoires » importants pour le boscalide, le 2,6-dichlorobenzamide, la DEHP, l'isoproturon et la DEDIA.

Pour chaque substance, les jeux de données concernant au moins 2 laboratoires ont été étudiés. Au vu de cette exploitation, pour ces 25 substances :

- 10 substances montrent des écarts moyens entre laboratoires supérieurs à 30% et/ou un nombre de résultats « non conformes » supérieurs à 10%. Certains de ces composés sont considérés comme « classiques » et sont régulièrement surveillés depuis longtemps (atrazine, bentazone, chlortoluron, diuron, isoproturon et métolachlore) et d'autres plus récemment (2,6-dichlorobenzamide, boscalide, DEDIA et DEHP).
- 5 substances ne présentant pas d'écarts significatifs et un nombre faible de résultats « non conformes » (2-hydroxy atrazine, DEA, DIA, oxadixyl et simazine).
- 3 substances avec un nombre de données disponibles très faible mais présentant des écarts importants (AMPA, glyphosate et metsulfuron méthyle).
- 7 substances ne présentent pas suffisamment de données pour conclure.

Les résultats obtenus dans cette étude permettent d'alerter les gestionnaires, AQUAREF sur des substances pour lesquelles des problèmes de fiabilité peuvent exister. Ils pourraient dans certains cas contribuer à expliquer certaines anomalies de chroniques temporelles de données liés à des changements de prestataires. Ils peuvent également conduire à renforcer l'attention et les exigences sur les pratiques des prestataires.

Mots clés : comparaison, traitement statistique, ADES, incertitude, micropolluant

STUDY OF GROUNDWATER SURVEILLANCE DATA. RESEARCH "LABORATORY EFFECTS" THROUGH THE EXPLOITATION OF DATA BASE ADES.

S.Bristeau, JP.Ghestem

ABSTRACT

Numerous tools and actions are implemented at the national level in order to control the quality of the data and the reliability of the measurements carried out in order to allow adapted decision-making. They are either initiated by the public authorities (accreditation, accreditation) or managed within laboratories (inter-laboratory tests, internal quality control ...).

All these tools or actions are essential but they have an important limitation: their effectiveness can very rarely be tested in "real" conditions, for example in the framework of monitoring programs arising from the implementation of the Water Framework Directive. In other words, the reliability of measurement data from these programs can hardly be assessed. On the other hand, the overall capacity of the laboratory is evaluated, in particular via inter-laboratory tests imposed by the approval of the Ministry of the Environment and by accreditation.

Since 2013, through several studies, the BRGM has proposed, within the framework of the AQUAREF action programs, to test approaches to exploit the data banked in the ADES database. The objectives are to verify the quality of the surveillance data, to identify, and to evaluate any anomalies.

This report, drawn up in the framework of the AQUAREF 2016 work program and the ONEMA BRGM 2016-2018 partnership agreement, aims to continue these studies on the quality of data banked by research and evaluation, using data from the Based on ADES, of deviations due to laboratory change. Two methods were evaluated in this report.

The first one allowed studying the differences of results between laboratories or within the same laboratory from the exploitation of temporal chronicles of several stations within the same basin for a substance: atrazine. This study reveals that within the same laboratory, changes in practices, methods and devices are likely to affect at least as much results as laboratory changes. Even if it is not impossible that this first methodology may reveal "laboratory" effects, these results led to the choice of a second methodology.

For the second methodology, it is no longer temporal chronicles that are exploited, but data sets for which analyzes were carried out by 2 different laboratories on samples taken at the same time or on two near dates (maximum delay of 3 days). Almost all of the cases studied are linked to data from the 2011 Emerging Groundwater Substances Research Campaign, during which samples were sent to 2 laboratories at the same time. These datasets are very rare but when they exist they provide "ideal" cases for which essentially the "laboratory" parameter can explain the observed deviations. For each parameter, the data are evaluated using the methodology developed in this report to evaluate the significance of the mean deviations between the results of two laboratories and the rate of "non-conforming" results.

A list of 25 organic micropollutants was defined from the list of major pesticides found at the national level to which some more recently monitored pesticides, metabolites or emerging substances have been added.

Differences are observed in the rates of "non-compliant" results by laboratory and compound. For example, for atrazine, bentazone, diuron and DEDIA (atrazine deisopropyl desethyl), from 2 to 7 times more "non-compliant" results are observed depending on the laboratories compared.

The use of the data also showed significant laboratory effects for boscalid, 2,6-dichlorobenzamide, DEHP, isoproturon and DEDIA.

For each substance, data sets for at least 2 laboratories were studied. In view of this exploitation, for these 25 substances:

- 10 substances show average differences between laboratories greater than 30% and / or a number of "non-compliant" results greater than 10%. Some of these compounds are considered "classic" and have been regularly monitored for a long time (atrazine, bentazone, chlortoluron, diuron, isoproturon and metolachlor) and others more recently (2,6-dichlorobenzamide, boscalid, DEDIA and DEHP).
- 5 substances with no significant deviations and a low number of "non-compliant" results (2-hydroxy atrazine, DEA, DIA, oxadixyl and simazine).
- 3 substances with very low data available but with significant differences (AMPA, glyphosate and metsulfuron methyl).
- 7 substances do not have sufficient data to conclude.

The results obtained in this study make it possible to alert the managers, AQUAREF on substances for which problems of reliability can exist. They may in some cases help explain some anomalies of temporal chronic data related to changes in providers. They can also lead to increased attention and requirements on provider practices.

Key words : Comparison, statistical processing, ADES, uncertainty, micropollutant

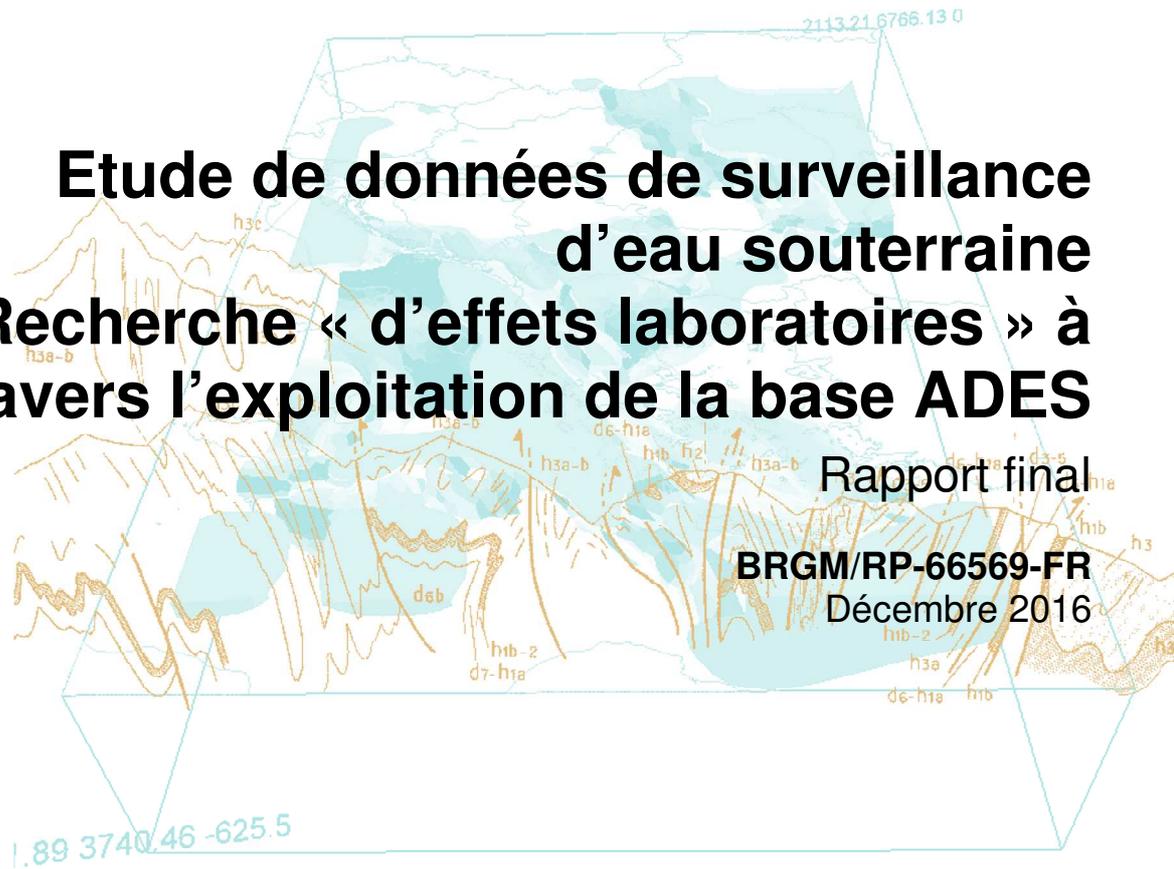


Etude de données de surveillance d'eau souterraine Recherche « d'effets laboratoires » à travers l'exploitation de la base ADES

Rapport final

BRGM/RP-66569-FR

Décembre 2016



Géosciences pour une Terre durable

brgm

**Etude de données de surveillance d'eau
souterraine**
**Recherche « d'effets laboratoires » à travers
l'exploitation de la base ADES**
Rapport final

BRGM/RP-66569-FR
Décembre 2016

Étude réalisée dans le cadre des projets
de Service public du BRGM 2016

S.Bristeau et JP.Ghestem

Vérificateur :
Nom : BARAN Nicole
Date : 5/5/2017
Signature : 

Approbateur :
Nom : GABORIAU Hervé
Date : 15/5/2017
Signature : 

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

Mots-clés : comparaison, traitement statistique, ADES, incertitude, micropolluant

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

S.Bristeau et JP.Ghestem (2016) – Etude de données de surveillance d'eau souterraine. Recherche « d'effets laboratoires » à travers l'exploitation de la base ADES. Rapport final. AQUAREF - BRGM/RP-66569-FR, 41 pages, 10 illustrations, 25 annexes.

© BRGM, 2016, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.

Synthèse

De nombreux outils et actions sont mis en place au niveau national afin de contrôler la qualité des données et la fiabilité des mesures réalisées pour permettre des prises de décision adaptées. Ils sont soit à l'initiative des pouvoirs publics (agrément, accréditation) soit gérés au sein des laboratoires (essais interlaboratoires, contrôles qualité internes, ...).

Tous ces outils ou actions sont indispensables mais ils ont une limite importante : leur efficacité ne peut que très rarement être testée en condition « réelle » dans le cadre par exemple des programmes de surveillance découlant de la mise en œuvre de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE). Autrement dit, la fiabilité des données de mesure de ces programmes peut difficilement être appréciée. En revanche, la capacité globale du laboratoire est évaluée, notamment via des essais interlaboratoires imposés par l'agrément du ministère de l'environnement et par l'accréditation.

Depuis 2013, à travers plusieurs études, le BRGM a proposé, dans le cadre des programmes d'actions AQUAREF, de tester des approches visant à exploiter les données bancarisées dans la base ADES. Les objectifs sont de vérifier la qualité des données de surveillance, d'identifier, et d'évaluer les éventuelles anomalies.

Ce rapport rédigé dans le cadre du programme de travail AQUAREF 2016 et de la convention de partenariat ONEMA BRGM 2016-2018 a pour objectif de poursuivre ces études concernant la qualité des données bancarisées par la recherche et l'évaluation, à travers des données de la base ADES, d'écarts liés à un changement de laboratoire. Deux méthodes ont été évaluées dans ce rapport.

La première a permis d'étudier les écarts de résultats entre laboratoires ou au sein d'un même laboratoire à partir de l'exploitation de chroniques temporelles de plusieurs stations au sein d'un même bassin pour une substance : l'atrazine. Cette étude révèle qu'au sein du même laboratoire les évolutions de pratiques, de méthodes, d'appareils sont susceptibles d'impacter au moins autant les résultats que les changements de laboratoires. Même si ponctuellement il n'est pas exclu que cette première méthodologie puisse révéler des effets « laboratoires », ces résultats ont conduit à choisir une seconde méthodologie.

Pour la deuxième méthodologie, ce ne sont plus des chroniques temporelles qui sont exploitées mais des jeux de données pour lesquels des analyses ont été réalisées par 2 laboratoires différents sur des échantillons prélevés au même moment ou à 2 dates proches (délai de 3 jours maximum). La quasi-totalité des cas étudiés sont liés à des données issues de la campagne exceptionnelle de recherche de substances émergentes en eau souterraine de 2011 au cours de laquelle des échantillons ont été envoyés en même temps à 2 laboratoires. Ces jeux de données sont très rares mais quand ils existent, ils fournissent des cas « idéaux » pour lesquels essentiellement le paramètre « laboratoire » peut expliquer les écarts observés. Pour chaque paramètre, l'exploitation des données est réalisée en évaluant, suivant la méthodologie développée dans ce rapport, la significativité des écarts moyens entre les résultats de deux laboratoires et le taux de résultats « non conformes ».

Une liste de 25 micropolluants organiques a été définie à partir de la liste des principaux pesticides retrouvés au niveau national à laquelle quelques pesticides, métabolites ou substances émergentes plus récemment surveillés ont été ajoutés.

Des différences sont observées dans les taux de résultats « non conformes » en fonction des laboratoires et du composé. Par exemple pour l'atrazine, la bentazone, le diuron et la DEDIA (atrazine déisopropyl déséthyl), de 2 à 7 fois plus de résultats « non conformes » sont observés en fonction des laboratoires comparés.

L'exploitation des données a montré également des « effets laboratoires » importants pour le boscalide, le 2,6-dichlorobenzamide, la DEHP, l'isoproturon et la DEDIA.

Pour chaque substance, les jeux de données concernant au moins 2 laboratoires ont été étudiés. Au vu de cette exploitation, pour ces 25 substances :

- 10 substances montrent des écarts moyens entre laboratoires supérieurs à 30% et/ou un nombre de résultats « non conformes » supérieurs à 10%. Certains de ces composés sont considérées comme « classiques » et sont régulièrement surveillées depuis longtemps (atrazine, bentazone, chlortoluron, diuron, isoproturon et métolachlore) et d'autres plus récemment (2,6-dichlorobenzamide, boscalide, DEDIA et DEHP).
- 5 substances ne présentent pas d'écarts significatifs et un nombre faible de résultats « non conformes » (2-hydroxy atrazine, DEA, DIA, oxadixyl et simazine).
- 3 substances avec un nombre de données disponibles très faible mais présentent des écarts importants (AMPA, glyphosate et metsulfuron méthyle).
- 7 substances ne présentent pas suffisamment de données pour conclure.

Les résultats obtenus dans cette étude permettent d'alerter les gestionnaires, AQUAREF sur des substances pour lesquelles des problèmes de fiabilité peuvent exister. Ils pourraient dans certains cas contribuer à expliquer certaines anomalies de chroniques temporelles de données liés à des changements de prestataires. Ils peuvent également conduire à renforcer l'attention et les exigences sur les pratiques des prestataires.

Sommaire

1. Contexte et objectifs	19
2. Exploitation de chroniques temporelles.....	21
2.1. METHODOLOGIE.....	21
2.2. EXPLOITATION DES DONNEES ET CONCLUSION	21
2.2.1. Jeu de données AE n°1	21
2.2.2. Jeu de données AE n°2	22
2.2.3. Conclusion.....	23
3. Echantillons analysés simultanément par deux laboratoires	25
3.1. METHODOLOGIE.....	25
3.1.1. Critères de sélection des données	25
3.1.2. Présentation et traitement des données.....	28
3.2. RESULTATS.....	30
3.2.1. Exemple de la DEDIA	30
3.2.2. Ensemble des résultats.....	32
3.3. SYNTHESE DES RESULTATS	36
4. Conclusion.....	39
5. Bibliographie	41

Liste des illustrations

<i>Illustration 1 – Moyenne des écarts de concentration (\pm intervalle de confiance de la moyenne) par rapport à 2010 obtenus de 2011 à 2014 sur 23 stations. Changement de prestataire en 2011 (Lab n°1 en 2010 et Lab n°2 de 2011 à 2014).....</i>	<i>22</i>
<i>Illustration 2 – Moyenne des écarts de concentration (\pm intervalle de confiance de la moyenne) par rapport à 2010 obtenus de 2011 à 2014 sur 26 stations. Changement de prestataire en 2012 (Lab n°3 de 2010 à 2011 et Lab n°4 de 2012 à 2014).....</i>	<i>23</i>
<i>Illustration 3 – Liste des pesticides les plus quantifiés dans les eaux souterraines de métropole en 2013 [4] [5].....</i>	<i>26</i>
<i>Illustration 4 – Liste des 25 substances sélectionnées</i>	<i>27</i>
<i>Illustration 5 - Interprétation des résultats en fonction du rapport de concentration</i>	<i>30</i>
<i>Illustration 6 – Synthèse des rapports de concentration entre 2 laboratoires pour la DEDIA.....</i>	<i>31</i>
<i>Illustration 7 – Moyenne des ratios entre laboratoires pour la DEDIA (\pm bornes inférieures/supérieures de la moyenne) (sans prise en compte des valeurs aberrantes).....</i>	<i>31</i>
<i>Illustration 8 – Boîtes à moustaches pour la DEDIA entre 3 laboratoires.</i>	<i>31</i>
<i>Illustration 9 – Bilan des écarts moyens de concentration entre laboratoires</i>	<i>33</i>
<i>Illustration 10 – Bilan des résultats non conformes entre laboratoires (ratio <0,5 et >2).....</i>	<i>35</i>

Liste des annexes

Annexe 1 Synthèse des traitements statistiques pour le 2,6-dichlorobenzamide.....	43
Annexe 2 Synthèse des traitements statistiques pour la 2-hydroxyatrazine.....	45
Annexe 3 Synthèse des traitements statistiques pour l'AMPA	46
Annexe 4 Synthèse des traitements statistiques pour l'atrazine.....	48
Annexe 5 Synthèse des traitements statistiques pour l'atrazine déisopropyl (DIA).....	50
Annexe 6 Synthèse des traitements statistiques pour l'atrazine déisopropyl déséthyl (DEDIA).....	52
Annexe 7 Synthèse des traitements statistiques pour l'atrazine déséthyl (DEA)	54
Annexe 8 Synthèse des traitements statistiques pour la bentazone	57
Annexe 9 Synthèse des traitements statistiques pour le bisphenol A	59
Annexe 10 Synthèse des traitements statistiques pour le boscalide	60
Annexe 11 Synthèse des traitements statistiques pour le chlortoluron	62
Annexe 12 Synthèse des traitements statistiques pour le di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)	64
Annexe 13 Synthèse des traitements statistiques pour le diflufenicanil	66
Annexe 14 Synthèse des traitements statistiques pour le diuron	67
Annexe 15 Synthèse des traitements statistiques pour le glyphosate.....	69

Annexe 16 Synthèse des traitements statistiques pour l'hydroxyterbuthylazine	70
Annexe 17 Synthèse des traitements statistiques pour l'imidaclopride	71
Annexe 18 Synthèse des traitements statistiques pour l'isoproturon	72
Annexe 19 Synthèse des traitements statistiques pour le métholachlore ESA	74
Annexe 20 Synthèse des traitements statistiques pour le métholachlore.....	75
Annexe 21 Synthèse des traitements statistiques pour le metsulfuron méthyle.....	77
Annexe 22 Synthèse des traitements statistiques pour l'oxadixyl.....	79
Annexe 23 Synthèse des traitements statistiques pour le paracetamol	81
Annexe 24 Synthèse des traitements statistiques pour la simazine	82
Annexe 25 Synthèse de l'ensemble des données	85

1. Contexte et objectifs

La directive cadre européenne sur l'eau (DCE) a imposé la mise en place dans les états membres, de vastes programmes de surveillance des masses d'eau, dont les masses d'eau souterraines. Ces programmes de surveillance impliquent des campagnes d'échantillonnage et d'analyses de nombreuses substances. Les résultats de ces campagnes sont utilisés pour déterminer notamment l'état des masses d'eau. En fonction de cet état, bon ou mauvais, des programmes de mesures parfois très coûteux sont mis en place afin d'atteindre l'objectif de bon état chimique de toutes les masses d'eau.

La fiabilité des mesures réalisées est donc essentielle afin de permettre des prises de décision adaptées. De nombreux outils et actions sont mis en place au niveau national afin de contrôler la qualité des données. Ils sont soit à l'initiative des pouvoirs publics (agrément, accréditation) soit gérés au sein des laboratoires (comparaisons interlaboratoires, contrôles qualité internes, ...).

Tous ces outils ou actions sont indispensables mais ils ont souvent une limite importante : leur efficacité ne peut que très rarement être testée en condition « réelle » dans le cadre par exemple des programmes de surveillance DCE. Autrement dit, la fiabilité des données de mesure de ces programmes peut difficilement être évaluée. Ce qui est évalué est en fait la capacité globale du laboratoire, notamment via des comparaisons interlaboratoires imposées par l'agrément du ministère de l'environnement et par l'accréditation.

Depuis 2013, à travers plusieurs études (Bristeau et al., 2013, BRGM/RP-63181-FR et Bristeau al., 2015, BRGM/RP-64352-FR), le BRGM a proposé dans le cadre des programmes d'actions AQUAREF de tester différentes approches visant à exploiter les données bancarisées dans la base ADES dans un objectif de vérifier la qualité des données de surveillance, d'identifier, quantifier les éventuels anomalies. Ces études ont permis sur quelques jeux de données d'évaluer le taux de données qui peuvent être considérées comme "conformes" ou à l'inverse, « non conformes ».

En 2012, un travail a été réalisé avec un jeu de données spécifique fourni par l'Agence de l'Eau Seine Normandie (AESN), données très intéressantes car acquises avec une seule équipe de préleveurs et des laboratoires différents (acquisition de données dans le cadre des programmes de surveillance DCE et en parallèle dans le cadre de la campagne exceptionnelle de recherche de substances émergentes de 2011). Ces jeux de données sont très rares. L'exploitation de ces données a montré de façon qualitative que 1/3 des données pouvaient être considérées comme différentes entre les 2 laboratoires considérés.

En 2014, une étude a porté sur les données acquises en parallèle (entre 2010 et 2012), parfois à des dates très proches, sur les mêmes stations entre le réseau de surveillance "santé" et le réseau "environnement". Les données sont difficiles à exploiter car il est parfois difficile de savoir si les écarts observés sont liés à des données incorrectes ou à des fluctuations environnementales mais, en fonction des substances, de 40 à 90% des résultats provenant de 2 réseaux de surveillance différents peuvent être considérés comme « cohérents » (de façon très globale la valeur moyenne est de l'ordre de 80%).

Le présent rapport rédigé dans le cadre du programme de travail AQUAREF 2016 et de la convention de partenariat ONEMA BRGM 2016-2018 a pour objectif de poursuivre ces études concernant la qualité des données bancarisées par la recherche de données de la base ADES

qui permettent d'identifier des écarts liés à un changement de "laboratoire". Il s'agira notamment de vérifier si ces éventuelles variations de résultats peuvent s'expliquer au regard des incertitudes de mesure ou bien si elles sont "anormales".

La première partie du rapport étudie les possibilités d'évaluer des écarts entre laboratoires à partir d'une exploitation de chroniques temporelles. Ces études se révèlent complexes quant à leur interprétation. Aussi, la deuxième partie du rapport exploite au niveau national des jeux de données équivalents à ceux exploités en 2012 sur le bassin Seine Normandie (même équipe de prélèvement et même date de prélèvement mais laboratoires différents).

2. Exploitation de chroniques temporelles

Dans cette partie, nous avons cherché à évaluer l'intérêt de traiter de façon groupée des chroniques issues d'une sélection de stations de surveillance. Cette exploitation groupée a pour objectif d'augmenter la capacité à détecter des différences pouvant être expliquées par un effet laboratoire en moyennant les effets sur un grand nombre de stations.

2.1. METHODOLOGIE

Pour cette partie concernant des essais de méthodologie sur l'exploitation de chroniques de données, un pesticide surveillé depuis de longues années et fréquemment quantifié (atrazine) a été choisi.

Pour cette substance, toutes les données de la base ADES sur les années 2010-2014 ont été collectées pour 2 agences de l'eau (Loire-Bretagne et Seine Normandie). Seules les stations avec au moins un résultat quantifié ont été conservées. Les 2 principaux laboratoires ayant réalisé les analyses ont été identifiées et seules les données issues de ces 2 laboratoires ont été conservées.

Par bassin, ces différentes sélections ont conduit à retenir un jeu de stations. Sur chacun de ces jeux, la moyenne des résultats d'atrazine par année a été calculée (en remplaçant les valeurs inférieures à la LQ par LQ divisée par 2). Puis pour chaque station, ces moyennes par année sont comparées entre elles par calcul d'un écart. La moyenne des écarts est calculée par année. Ces moyennes d'écarts ont comme objectif d'être des indicateurs des pratiques et méthodes d'analyse pour le laboratoire et la période considérés. Une hypothèse de cette exploitation est que les prélèvements annuels sont ciblés sur les mêmes périodes (basses eaux et hautes eaux du bassin). Par ailleurs, une autre hypothèse est que pour cette substance l'incertitude liée aux pratiques d'échantillonnages est négligeable par rapport à l'analytique.

2.2. EXPLOITATION DES DONNEES ET CONCLUSION

2.2.1. Jeu de données AE n°1

Pour cette agence de l'eau, un jeu de 23 stations a pu être identifié sur un total de 353 stations en utilisant les critères ci-dessus. La limite de quantification (LQ) des 2 laboratoires (identifiés Labo n°1 et Labo n°2) sur ces chroniques est de 0,02 µg/l.

Le Labo n°1 correspond aux analyses en 2010 et le Labo n°2 à celles de 2011 à 2014.

Pour chaque station et pour chaque année, la concentration moyenne a été calculée, puis un écart est déterminé par rapport à la concentration obtenue pour la première année (2010). Pour chaque année (de 2011 à 2014), la moyenne de ces 23 écarts est calculée ainsi que l'intervalle de confiance sur la moyenne. Les résultats sont présentés dans l'illustration 1.

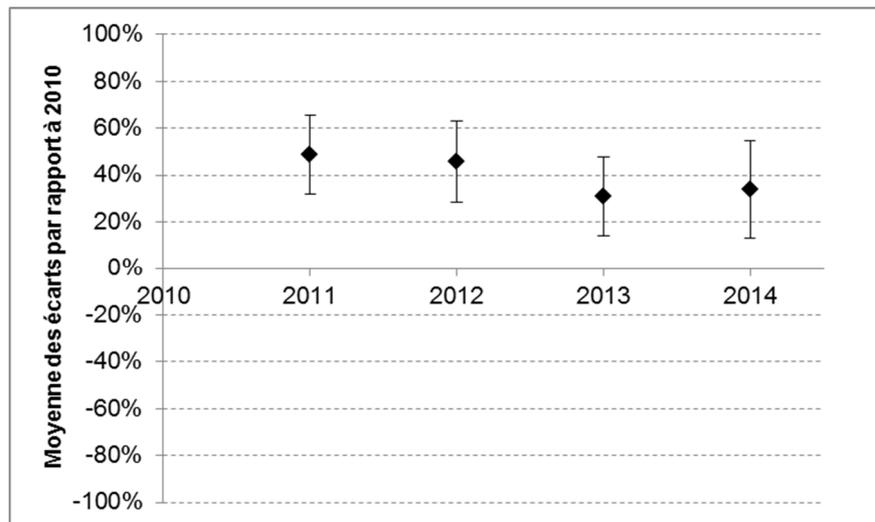


Illustration 1 – Moyenne des écarts de concentration (\pm intervalle de confiance de la moyenne) par rapport à 2010 obtenus de 2011 à 2014 sur 23 stations. Changement de prestataire en 2011 (Lab n°1 en 2010 et Lab n°2 de 2011 à 2014)

L'illustration 1 montre une augmentation de l'ordre de 31% (en 2013) à 49% (en 2011) par rapport à 2010 et semble correspondre au changement de prestataire en 2011.

Cette première exploitation semble encourageante dans un objectif d'évaluer un effet laboratoire. Cependant un tel constat ne doit être considéré que comme une alerte et devrait être accompagné d'une étude plus approfondie en prenant en compte les conditions environnementales, météorologiques ...

2.2.2. Jeu de données AE n°2

Les règles du paragraphe 2.1 ont amené à identifier un jeu de 26 stations. Pour les 2 laboratoires (identifiés Labo n°3 et Labo n°4) concernés, les LQ étaient de 0,01 et 0,02 $\mu\text{g/l}$. Les données ont toutes été retraitées avec une hypothèse de limite de quantification de 0,02 $\mu\text{g/l}$. Le Labo n°3 correspond aux analyses de 2010 à 2011 et le Labo n°4 à celles de 2012 à 2014.

Les résultats sont présentés dans l'illustration 2.

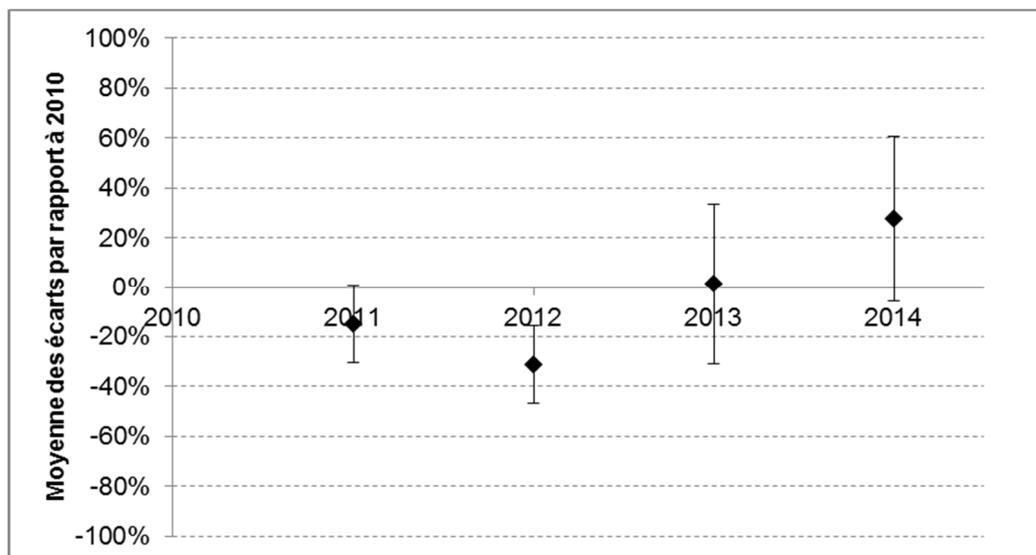


Illustration 2 – Moyenne des écarts de concentration (\pm intervalle de confiance de la moyenne) par rapport à 2010 obtenus de 2011 à 2014 sur 26 stations. Changement de prestataire en 2012 (Lab n°3 de 2010 à 2011 et Lab n°4 de 2012 à 2014).

Ce deuxième exemple impliquant 2 laboratoires montre peu de différences d'une année à l'autre si on considère les intervalles de confiance. Cependant, on note pour un même laboratoire des différences significatives de 2012 à 2014 de 59%. A l'inverse, entre 2011 et 2012, au moment du changement de prestataire, la diminution de concentration n'est que de 16% et n'est pas considérée comme significative.

2.2.3. Conclusion

Les résultats obtenus sur cet exemple de l'atrazine sont contrastés. Cette exploitation de chroniques temporelles pose plusieurs difficultés quant à l'interprétation des résultats :

- Pour la quasi-totalité des substances ou paramètres qui pourraient être évalués, des variations environnementales sont envisageables pour expliquer les variations observées. Il n'est alors pas possible de distinguer d'éventuels effets laboratoires.
- L'exemple du paragraphe 2.2.2 semble montrer que, sur de longues durées, le facteur laboratoire n'est pas toujours le facteur prépondérant. A l'intérieur d'un même laboratoire, les évolutions de pratiques, de méthodes, d'appareils sont susceptibles d'impacter au moins autant les résultats que des changements de laboratoires.

Même si ponctuellement il n'est pas impossible que de telles exploitations puissent amener à identifier des effets « laboratoires », ces résultats ont conduit à choisir un autre axe d'étude dans le reste de ce rapport. Cette méthode nous semble cependant utilisable dans certains contextes et au cas par cas (elle doit notamment s'accompagner d'une expertise environnementale sur les évolutions possibles des concentrations de polluants dans le milieu en fonction du temps).

Il est également important de noter que dans cette approche, la notion de « laboratoires » doit être considérée au sens large. Des modifications de pratiques concernant l'échantillonnage peuvent également impacter les résultats et leur exploitation suivant la méthode décrite ci-dessus.

3. Echantillons analysés simultanément par deux laboratoires

Dans cette partie, ce ne sont plus des chroniques temporelles qui sont exploitées mais des jeux de données pour lesquels des analyses ont été réalisées par 2 laboratoires différents sur des échantillons prélevés au même moment ou à deux dates proches (délai de 3 jours maximum). Ces jeux de données sont relativement rares mais quand ils existent, ils fournissent des cas « idéaux » pour lesquels seul le paramètre « laboratoire » explique les écarts observés.

3.1. METHODOLOGIE

3.1.1. Critères de sélection des données

Il existe dans la base de données ADES, 2 600 paramètres surveillés disposant d'au moins un résultat bancarisé et 55 000 stations ayant au moins une mesure. Parmi tous les paramètres chimiques, seuls des composés organiques ont été étudiés pour cette étude. A l'intérieur de cette famille, les composés ont été choisis de façon qualitative à partir d'un ou plusieurs des critères suivants :

- composés présents dans la liste des pesticides les plus quantifiés dans les eaux souterraines de métropole en 2013 (illustration 3),
- diversité dans les familles ou les composés ciblés,
- composés non traités dans les rapports précédents [1] [2]
- composés émergents fréquemment quantifiés dans les eaux souterraines et susceptibles d'être relativement complexes à l'analyse (exemple : phtalate, DEDIA, PFOS, paracétamol, bisphénol A ...) [3].

Code SANDRE de la substance	Nom de la substance	Nombre de points de mesure avec recherche	Nombre de points de mesure avec quantification	Taux de quantification %	Pris en compte dans l'étude
1108	Atrazine déséthyl	2 145	958	45%	oui
6854	Metolachlor ESA	310	97	31%	oui
1830	Déisopropyl-déséthyl-atrazine	1 611	442	27%	oui
1107	Atrazine	2 158	543	25%	oui
6800	Alachlor ESA	310	61	20%	non
1109	Atrazine déisopropyl	2 145	330	15%	oui
1832	2-hydroxy atrazine	2 134	321	15%	oui
6853	Metolachlor OXA	310	39	13%	non
1263	Simazine	2 158	240	11%	oui
1814	Diflufenicanil	1 849	170	9%	oui
1113	Bentazone	2 157	197	9%	oui
1221	Métolachlore	2 158	175	8%	oui
5526	Boscalid	1 304	100	8%	oui
5484	Ethyluree	254	18	7%	non
1666	Oxadixyl	2 156	142	7%	oui
1136	Chlortoluron	2 158	142	7%	oui
1797	Metsulfuron méthyle	1 581	102	6%	oui
2011	2,6-dichlorobenzamide	1 689	100	6%	oui
1907	AMPA	2 127	120	6%	oui
1877	Imidaclopride	1 562	84	5%	oui
1208	Isoproturon	2 158	114	5%	oui
1954	Hydroxyterbuthylazine	1 833	96	5%	oui
1177	Diuron	2 158	111	5%	oui
2051	Déséthyl-terbuméton	1 400	70	5%	non
1176	Dinoterbe	1 513	74	5%	non
1670	Métazachlore	2 147	105	5%	non
2974	S-Metolachlore	1 052	51	5%	non
1796	Métaldéhyde	1 402	67	5%	non
1506	Glyphosate	2 128	96	5%	oui
2045	Terbuthylazine déséthyl	2 156	95	4%	non

Illustration 3 – Liste des pesticides les plus quantifiés dans les eaux souterraines de métropole en 2013 [4] [5]

Pour limiter le nombre de données finales à exploiter, une priorisation a également été réalisée sur la base du nombre de données exploitables (en essayant de maximiser ce nombre).

Sur ces bases, les substances retenues sont les suivantes :

Nom de la substance (code SANDRE)	
2,6-dichlorobenzamide (2011)	Diflufenicanil (1814)
2-hydroxy atrazine (1832)	Diuron (1177)
Acide sulfonique de perfluorooctane (6561)	Glyphosate (1506)
AMPA (1907)	Hydroxyterbuthylazine (1954)
Atrazine (1107)	Imidaclopride (1877)
Atrazine déisopropyl (1109)	Isoproturon (1208)
Atrazine déséthyl (1108)	Metolachlor ESA (6854)
Bentazone (1113)	Métolachlore (1221)
Bisphenol A (2766)	Metsulfuron méthyle (1797)
Boscalid (5526)	Oxadixyl (1666)
Chlortoluron (1136)	Paracetamol (5354)
DEDIA (1830)	Simazine (1263)
Di(2-ethylhexyl)phtalate (6616)	

Illustration 4 – Liste des 25 substances sélectionnées

Ces composés font tous partie des listes réglementaires pour les eaux souterraines suivant l'arrêté du 7 Aout 2015.

Pour 9 de ces 25 paramètres (acide sulfonique de perfluorooctane, AMPA, bisphénol A, diflufénicanil, glyphosate, hydroxyterbuthylazine, imidaclopride, métolachlore ESA et paracétamol), le nombre de données comparable est faible et n'a pas permis une exploitation approfondie. Cependant, les quelques données disponibles pour ces 9 composés sont disponibles en annexe. Seules les données de 16 paramètres sont exploitées dans ce rapport.

Pour chaque paramètre, l'exploitation des données est réalisée en comparant les performances des principaux laboratoires (ceux ayant fait le plus grand nombre d'analyses). En fonction des paramètres, il existe jusqu'à 95 codes laboratoires différents. Il s'avère que pour l'ensemble des substances, 8 laboratoires sont identifiés comme prestataire pour l'analyse de la majorité des échantillons.

En fonction des paramètres et de la capacité des laboratoires il n'est pas possible de comparer pour l'ensemble des composés les mêmes laboratoires. On dénombre au final 6 couples pour lesquels des données peuvent être exploitées :

- Laboratoire2 versus Laboratoire1
- Laboratoire3 versus Laboratoire1
- Laboratoire3 versus Laboratoire2
- Laboratoire4 versus Laboratoire1
- Laboratoire4 versus Laboratoire2
- Laboratoire8 versus Laboratoire3

Le critère le plus important concerne les délais entre 2 échantillonnages. Seuls ont été considérés les couples de données impliquant 2 laboratoires et pour lesquels les échantillonnages ont été réalisés sur la même station dans un délai inférieur à 3 jours. Ce délai a été choisi afin de limiter l'influence potentielle des variations environnementales entre deux échantillonnages.

Le critère de 3 jours avait été fixé dans le rapport Bristeau et al, (2015, BRGM/RP-64352-FR) qui s'intéressait aux données des réseaux « Santé » d'un côté et « Environnement » de l'autre. L'impact pour un délai de 3 jours peut être considéré acceptable dans les eaux souterraines.

Ainsi, des échantillonnages à pas de temps resserré sur la même station étaient possibles. Dans le contexte unique des données des programmes de surveillance environnementaux, les critères choisis amènent naturellement vers des données très spécifiques. Il s'avère in fine que la quasi-totalité des données qui ont permis de réaliser cette étude correspondent aux données de la campagne exceptionnelle d'analyse des substances émergentes présentes dans les eaux souterraines de métropole en 2011. Pour cette campagne et pour certaines substances, des données ont été acquises simultanément par des laboratoires différents dans le cadre, d'un côté des réseaux de surveillance régulière et de l'autre de la campagne exceptionnelle.

3.1.2. Présentation et traitement des données

Dans la suite du rapport, les informations suivantes sont utilisées.

Couples de données considérés

Couples de résultats obtenus par 2 laboratoires pour une même station dans un délai d'échantillonnage inférieur à 3 jours.

Couples de données exploités

Couples de 2 résultats obtenus par 2 laboratoires pour une même station dans un délai inférieur à 3 jours et qui respectent les critères suivants : deux données quantifiées ou une donnée quantifiée et une donnée inférieure à LQ (avec LQ inférieure à la donnée quantifiée). Pour le cas de résultats inférieurs à la LQ, le résultat est remplacé par la LQ. Cette règle conduit à ne pas censurer les données inférieures à la LQ.

Rapport de 2 concentrations

Rapport de 2 concentrations d'un couple de donnée, déterminé suivant :

$$\text{Rapport}_{\text{LaboratoireA vs LaboratoireB}} = \frac{\text{Conc. LabA}}{\text{Conc. LabB}}$$

Ce rapport de concentration peut également être exprimé en écart de concentration :

$$\text{Ecart}_{\text{LaboratoireA vs LaboratoireB}} (\%) = \frac{\text{Conc. LabA} - \text{Conc. LabB}}{\text{Conc. LabB}} \times 100$$

(Exemples : rapport de 1,7 correspond à un écart de +70% ; rapport de 0,6 correspond à -40%)

Pour un couple de laboratoires et pour une substance donnée, les rapports de concentration de tous les couples exploitables sont calculés.

Dans l'exploitation, un laboratoire est choisi arbitrairement comme « base » pour le calcul des rapports de concentrations mais les écarts observés ne peuvent pas être attribués à un laboratoire en particulier.

Les statistiques, 1^{er} quartile, médiane, 3^{ème} quartile sont calculées. Elles permettent de présenter les variations de ces rapports sachant que la cible correspond à un rapport de 1. Plus les rapports sont écartés de cette cible, plus les résultats présentent un écart important.

Les moyennes et intervalles de confiance (95%) sur la moyenne (après élimination des valeurs aberrantes) sont également calculés. Ce calcul permet également d'évaluer une tendance de surestimation (rapport >1) ou sous-estimation (rapport <1) d'un laboratoire par rapport à un autre.

Rapports aberrants

Rapports de concentration considérés comme statistiquement aberrants après application du test de Grubbs (au niveau de signification de 5%) au sein de la population de l'ensemble des couples pour 2 laboratoires et une substance donnée.

Rapports considérés comme « non conformes »

Du point de vue statistique, définir que deux résultats d'analyse sont différents n'est pas simple (d'autant plus qu'on ne dispose que très rarement des incertitudes de mesure dans les bases de données actuelles). Il n'existe pas de méthode unique. Trois méthodes ont été proposées dans plusieurs rapports AQUAREF (Bristeau et al., 2013, BRGM/RP-63181-FR et Bristeau al., 2015, BRGM/RP-64352-FR) :

- calcul des écarts admissibles entre 2 résultats à partir de données de reproductibilité interlaboratoires (méthode A),
- test de justesse permettant de comparer deux résultats en utilisant les incertitudes fournies par les laboratoires (méthode B),
- test de justesse permettant de comparer deux résultats en utilisant une incertitude modélisée (méthode C).

Ces traitements statistiques ont déjà été appliqués à de nombreuses données de surveillance d'eau souterraine dans les rapports cités précédemment.

Afin de simplifier ces traitements qui peuvent être complexes et pas toujours « lisibles », un critère plus transverse par rapport aux substances, non basé sur de la modélisation a été cherché (dans les rapports précédents les critères étaient établis par substance).

La règle suivante a été appliquée : deux résultats sont considérés comme « non conformes » dans le cadre de cette étude si le rapport entre ces résultats est inférieur à 0,5 ou supérieur à 2.

En reprenant dans les données des études précédentes l'ensemble des comparaisons de résultats utilisant les 3 méthodes (A, B et C), et en comparant à l'application de cette règle, il s'avère que les couples de données identifiés comme « conformes » ou « non conformes » sont très proches.

Cette règle a donc été choisie dans le cadre de ce rapport. Elle consiste à considérer que le résultat x du laboratoire X est significativement différent du résultat y du laboratoire Y dès lors que x est plus de 2 fois supérieur à y (hypothèse que x est plus grand que y). Qualitativement cette règle revient à considérer comme non conformes 2 résultats qui diffèrent de plus de 66%.

C'est une règle simplifiée, qui de ce fait a tendance à moyenniser les effets en termes de concentration : pour les concentrations très proches de la LQ, elle a tendance à être légèrement défavorable pour les laboratoires. A l'inverse pour les valeurs très nettement supérieures à la LQ elle est favorable aux laboratoires en considérant plus facilement 2 résultats comme non différents.

3 cas possibles :

Laboratoires comparés	Rapport de concentration	Conclusions possibles
Laboratoire 2 vs Laboratoire 1	<0,5 <i>ex : Labo1 = 0,20µg/l et Labo2 = 0,05µg/l</i>	Résultat non conforme Résultat du laboratoire 2 sous-estimé par rapport à celui du laboratoire 1 ou Résultat du laboratoire 1 surestimé par rapport à celui du laboratoire 2
	entre 0,5 et 2	Les résultats du laboratoire 1 et 2 ne sont pas significativement différents
	>2 <i>exemple : Labo1 = 0,05µg/l et le Labo2 = 0,2µg/l</i>	Résultat non conforme Résultat du laboratoire 1 sous-estimé par rapport à celui du laboratoire 2 ou Résultat du laboratoire 2 surestimé par rapport à celui du laboratoire 1

Illustration 5 - Interprétation des résultats en fonction du rapport de concentration

Compte tenu des hypothèses faites et compte tenu des données extraites, l'étude se résume à comparer des séries de deux données décrites au paragraphe 3.2. Dans ce paragraphe, seuls des paramètres ayant trait aux performances analytiques des méthodes sont utilisées. Aucune donnée sur les incertitudes ou la variabilité relative à l'échantillonnage n'est disponible de façon robuste.

Ainsi, les pistes d'interprétation des résultats sont les suivantes si les résultats sont considérés comme statistiquement différents :

- les résultats d'analyse sont réellement différents du point de vue statistique,
- les résultats d'analyse sont en fait statistiquement équivalents du point de vue des laboratoires mais les étapes d'échantillonnage, transport, conservation ajoutent une incertitude non négligeable qui pourra expliquer une partie des écarts observés.

Il se peut également que la variabilité du milieu en moins de 3 jours soit trop importante et gêne le traitement statistique (§3.1). Cependant cette dernière hypothèse est peu probable compte tenu du fait que la grande majorité des couples de données (par exemple, 75% pour le cas de l'atrazine) correspondent à un seul échantillonnage et envoi aux 2 laboratoires.

3.2. RESULTATS

Les données brutes et la synthèse par substance des traitements statistiques sont présentées dans les annexes 1 à 24.

Le bilan global de l'exploitation des données est présenté en annexe 25.

En fonction des substances, les traitements de données concernent entre 6 couples pour le boscalide et 122 couples pour la DEA. Ce nombre de données est faible mais s'explique facilement par les contraintes fixées pour réaliser l'exploitation (données quantifiées, délai faible entre échantillonnages, comparaison des laboratoires 2 à 2, ...).

3.2.1. Exemple de la DEDIA

Afin d'illustrer les traitements et conclusions de l'étude, nous prenons l'exemple de la DEDIA (cf. annexe 6 avec les données brutes), produit de dégradation de l'atrazine. Les données exploitées sont présentées dans les illustrations 6 à 8.

Comparaison des laboratoires	Lab2 / Lab1	Lab3 / Lab1	Lab2 / Lab3
Nombre de couple de données	21	11	0
1er quartile	0,7	0,1	-
Médiane	1,0	0,3	-
3ème quartile	1,2	0,8	-
Moyenne sans valeurs aberrantes	1,0	0,4	-
Borne inf. de la moyenne (95%)	0,8	0,2	-
Borne sup. de la moyenne (95%)	1,2	0,7	-
Nombre de valeurs avec ratio < 0,5	1	7	-
Nombre de valeurs avec ratio > 2	3	0	-
Nombre valeurs aberrantes	2	0	-
Période couverte (nombre de couple de données)	2011 (21)	2011 (11)	-

Illustration 6 – Synthèse des rapports de concentration entre 2 laboratoires pour la DEDIA

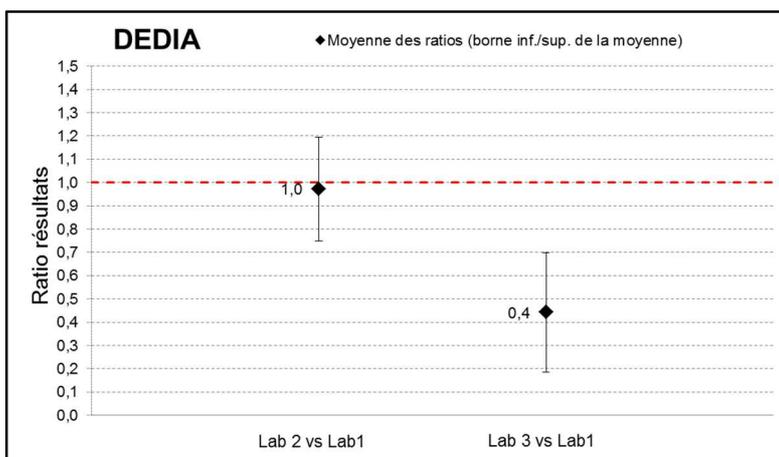


Illustration 7 – Moyenne des ratios entre laboratoires pour la DEDIA (\pm bornes inférieures/supérieures de la moyenne) (sans prise en compte des valeurs aberrantes)

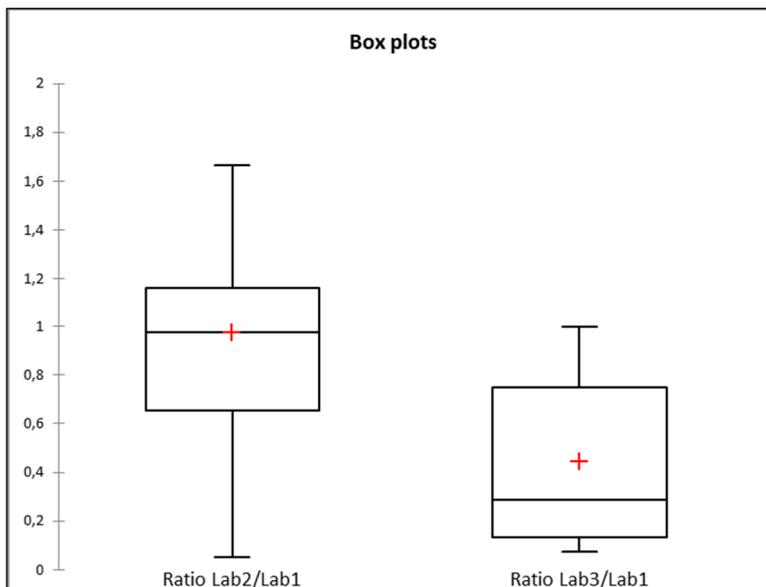


Illustration 8 – Boîtes à moustaches pour la DEDIA entre 3 laboratoires (sans prise en compte des valeurs aberrantes)
 Note : Les croix rouges sont les moyennes. Les barres horizontales centrales sont les médianes. Les limites inférieures et supérieures des boîtes sont les premiers et troisièmes quartiles, respectivement. Les données situées respectivement en-dessous et au-dessus des extrémités inférieures et supérieures des moustaches peuvent être considérées comme hors-normes.

Sur cet exemple, des données ont pu être comparées entre 3 laboratoires (Lab1, 2 et 3) : 21 couples pour Lab2 vs Lab1 et 11 couples pour Lab3 vs Lab1.

Les résultats sont dans l'ensemble cohérents entre Lab2 et Lab1. En effet, les médianes et moyennes sont centrées sur 1. Les données sont peu dispersées autour de cette valeur. On peut juste noter quelques couples de données (4) considérées comme non conformes dans le cadre de cette étude c'est-à-dire avec un rapport entre 2 résultats non compris entre 0,5 et 2 :

- résultat inférieur à 0,1 µg/l (Lab2) et résultat à 2 µg/l (Lab1) (rapport 0,1)
- résultat à 0,37 µg/l (Lab2) et inférieur à 0,02 (Lab1) (rapport : 18,5)
- résultat à 0,27 µg/l (Lab2) et résultat à 0,13 µg/l (Lab1) (rapport 2,1)
- résultat à 0,27 µg/l (Lab2) et résultat inférieur à 0,02 µg/l (Lab1) (rapport 13,5)

A l'inverse, les résultats obtenus par les laboratoires 1 et 3 sont beaucoup moins concordants. La moyenne des écarts constatés est de 0,4, valeur faible et significativement différente de 1. Sans aucune autre donnée, on pourrait soit conclure que le Labo 3 sous-estime par rapport au Labo 1 soit que le Labo 1 surestime. Les résultats concordants entre les Labos 1 et 2 amènent à conclure que probablement, c'est le laboratoire 3 qui en moyenne a sous-estimé les résultats d'un facteur 2 (écart de -56%) par rapport aux 2 autres laboratoires.

Sur le plan analytique, cette constatation rejoint des doutes qu'ont pu avoir les agences de l'eau et AQUAREF concernant la fiabilité des données sur cette substance. Dans les dernières années, les pratiques se sont améliorées (utilisation d'étalons internes marqués, contrôles qualité via comparaisons interlaboratoires) mais l'analyse de cette substances reste délicate en raison de son fort caractère hydrophile et des difficultés d'extraction, ajoutés aux problèmes analytiques (effet matrice par exemple).

3.2.2. Ensemble des résultats

Exploitation des écarts moyens

Les écarts moyens observés entre les laboratoires (à travers les rapports de concentration) vont d'un facteur 0,04 (valeur d'un seul couple de données pour le DEHP) à 3,5 (moyenne pour le boscalide méthyle avec 4 couples de données) pour 16 des 25 composés. Pour 9 composés, aucune donnée de comparaison n'a pu être prise en compte avec les 5 laboratoires retenus. De façon générale et en prenant uniquement un nombre de données considérés comme significatifs ($n \geq 5$ pour cette étude), les moyennes des rapports de concentrations entre laboratoires pour l'ensemble des composés observées sont toutes comprises entre une valeur de 0,5 à 2 sauf pour le boscalide (rapport de 3,5 entre les laboratoires 1 et 2) et pour la DEDIA (rapport de 0,4 entre les laboratoires 3 et 1). Les écarts observés, même s'ils sont parfois identifiés comme significatifs sont donc malgré tout limité à cet intervalle 0,5 à 2 (à l'exception du boscalide et de la DEDIA).

L'illustration 9 reprend les données et ces effets de surestimation ou sous-estimation en prenant uniquement les composés avec un nombre de couple de données significatifs. Il faut noter que, comme indiqué pour la DEDIA, si on compare uniquement 2 laboratoires, il n'est pas possible de définir un laboratoire de référence. Dans l'exploitation, un laboratoire est choisi arbitrairement comme « base » pour le calcul des rapports de concentrations mais les résultats non conformes ne peuvent pas être attribués à tel ou tel laboratoire.

Ces effets ne peuvent pas être évalués pour 10 composés faute de données suffisantes. Pour les 15 autres composés, le caractère significatif ou non des écarts constatés a été testé. Une sous ou surestimation d'un laboratoire par rapport à un autre a été considérée comme significative (valeur case grisée dans l'illustration 9) si l'intervalle de confiance sur la moyenne ne contient pas la valeur 1.

Nom de la substance	Lab2 vs Lab1	Lab3 vs Lab1	Lab4 vs Lab1	Lab4 vs Lab2	Lab8 vs Lab3
2,6-dichlorobenzamide	+ (+72%)	+ (+58%)			
2-hydroxy atrazine					+ (+16%)
Atrazine	= (+9%)	- (-33%)			
Atrazine déisopropyl (DIA)	= (+6%)	= (-11%)			
Atrazine déséthyl (DEA)	= (+16%)	- (-13%)			
Bentazone	= (+13%)	- (-31%)	- (-35%)		
Boscalid	++ (+350%)				
Chlortoluron		- (-24%)			
DEDIA	= (-3%)	-- (-56%)			
Di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)		+ (+68%)		- (-59%)	
Diuron	+ (+26%)		- (-18%)		
Isoproturon		- (-45%)			
Métolachlore	+ (+34%)		= (-3%)		
Oxadixyl	+ (+15%)		= (-1%)		
Simazine	+ (+28%)	- (-23%)	= (+4%)		

Illustration 9 – Bilan des écarts moyens de concentration entre laboratoires
 Sous-estimation et surestimation (pour un nombre de couple de données ≥ 5) ; -- (rapport moyen entre les 2 laboratoires $< 0,5$, soit $<$ à un écart moyen de -50%), - (rapport moyen entre $0,5$ et 1 , soit un écart entre -50% et 0%), = (moyenne et intervalle de confiance proche de 1), + (rapport moyen entre 1 et 2 , soit un écart entre 0% et $+100\%$), ++ (rapport moyen > 2 , soit un écart moyen supérieur à 100%). Entre parenthèse, écart moyen de concentrations entre les 2 laboratoires exprimé en %. Case grisée correspond à une tendance significative.

Il faut noter que pour 6 des 15 substances, des écarts significatifs entre 2 laboratoires sont identifiés (case grisée), à la fois pour des substances « historiques » (atrazine, simazine, isoproturon) et pour une substance plus récemment suivie (DEDIA). Pour la DEA et la simazine, même si certains écarts sont significatifs, les valeurs restent relativement faibles (+13% et +28% respectivement).

Parmi les 15 substances, 2 cas présentent un écart moyen en concentration supérieur à 100% (boscalide avec +350% pour 5 couples de données entre Labo2 vs Labo1) et inférieur à -50% (DEDIA avec -56% pour 11 couples de données entre Labo3 vs Labo1). Les performances d'au

moins un de ces laboratoires pour ces 2 composés ne semblent pas conformes au vu des résultats.

Une mauvaise estimation ou prise en compte des rendements d'extraction ou un problème d'étalonnage peuvent être des hypothèses pour expliquer les écarts (significatifs ou pas) observés.

A l'issue de cet exercice,

- des écarts faibles sont observés pour 7 substances :
 - 2-hydroxyatrazine (+16% pour 5 couples de données),
 - chlortoluron (-24% pour 15 couples de données),
 - DEA (+16% et -13% pour 30 et 91 couples de données respectivement),
 - DIA (+6% et -11% pour 9 et 10 couples de données respectivement),
 - diuron (+26% et -18% pour 11 et 8 couples de données respectivement),
 - oxadixyl (+15% et -1% pour 14 et 6 couples de données respectivement),
 - simazine (-23%, +4% et +28% pour 7, 6 et 23 couples de données respectivement).
- pour 8 substances, des écarts plus importants sont observés pour au moins une comparaison de laboratoires :
 - 2,6-dichlorobenzamide (+72% et +58% pour 10 et 5 couples de données respectivement),
 - atrazine (+9% et -33% pour 30 et 54 couples de données respectivement)
 - bentazone (+13%, -31%, -35% pour 6, 14 et 26 couples de données respectivement),
 - boscalide (+350% pour 5 couples de données),
 - DEDIA (-3% et -56% pour 21 et 11 couples de données respectivement),
 - DEHP (+68% et -59% pour 6 et 5 couples de données respectivement),
 - isoproturon (-45% pour 10 couples de données),
 - métolachlore (+34% et -3% pour 8 et 6 couples de données respectivement).

Il est à noter que cette exploitation rend compte d'une situation moyenne concernant les écarts entre les résultats de 2 laboratoires. Pour le cas de la DEDIA, l'écart moyen en concentration entre le Labo2 et Labo1 est de -3% pour 21 couples de données. Cependant, on observe pour cette série de couples de données, 4 valeurs considérées comme non conformes (ratios <0,5 et >2).

Résultats considérés comme « non conformes »

En plus des écarts moyens observés, les couples de données non conformes ont été recherchés sur la base des critères définis au §3.1.2. Les résultats sont présentés dans l'illustration 10.

Nom de la substance	Lab2 vs Lab1	Lab3 vs Lab1	Lab4 vs Lab1	Lab4 vs Lab2	Lab8 vs Lab3
2,6-dichlorobenzamide	5 sur 10 50%	3 sur 5 60%			
2-hydroxy atrazine					0 sur 5 0%
Atrazine	1 sur 27 4%	16 sur 52 31%			
Atrazine déisopropyl (DIA)	1 sur 9 11%	1 sur 10 10%			
Atrazine déséthyl (DEA)	3 sur 30 10%	13 sur 91 14%			
Bentazone	1 sur 6 17%	7 sur 15 47%	9 sur 25 36%		
Boscalide	4 sur 5 80%				
Chlortoluron		5 sur 15 33%			
DEDIA	4 sur 19 21%	7 sur 11 64%			
Di(2-ethylhexyl)phthalate (DEHP)		2 sur 6 33%		3 sur 5 60%	
Diuron	1 sur 11 9%		2 sur 8 25%		
Isoproturon		7 sur 10 70%			
Métolachlore	1 sur 8 13%		0 sur 6 0%		
Oxadixyl	0 sur 14 0%		1 sur 6 17%		
Simazine	2 sur 23 9%	1 sur 7 14%	0 sur 6 0%		

*Illustration 10 – Bilan des résultats non conformes entre laboratoires (ratio <0,5 et >2).
Nombre de résultats non conformes observés par rapport au nombre de couples de données considérés (pour un nombre de couple de données ≥ 5) et proportion de non-conformité en %.*

Pour l'ensemble de ces substances, les taux de résultats non conformes sont au moins de 10% (hormis le 2-hydroxy atrazine avec peu de données).

A l'issue de cet exercice, les substances pour lesquelles des taux faibles de non-conformités sont observés sont :

- 2-hydroxyatrazine (0%),
- DIA (10%, 11%),
- DEA (10%, 14%),
- métolachlore (0%, 13%),
- oxadixyl (0% et 17%),
- simazine (0%, 9%, 14%).

A l'inverse, pour 8 substances, des écarts plus importants sont observés pour au moins un couple de laboratoires :

- 2,6-dichlorobenzamide (50%, 60%),
- atrazine (4%, 31%),
- bentazone (17%, 36%, 47%),
- boscalide (80%),

- chlortoluron (33%),
- DEDIA (21%, 64%),
- DEHP (33%, 60%)
- diuron (25%)
- Isoproturon (70%).

Ces 2 listes sont naturellement très proches de celles obtenues lors du bilan de l'examen des écarts moyens.

De façon qualitative on peut également faire les quelques remarques suivantes :

- Les substances de la famille des urées : chlortoluron (33% de résultats non conformes), diuron (25%) et isoproturon (70%) font partie de composés analysés depuis presque 30 ans et ils présentent encore, pour certains laboratoires, un nombre significatif de résultats non conformes.
- L'atrazine et 2 de ses métabolites (DEA, DIA) sont également surveillés depuis de nombreuses années. Des normes d'analyse et des essais interlaboratoires existent depuis plusieurs années. Cependant ces composés présentent régulièrement des taux de non conformités supérieurs à 10% (et même jusqu'à 31% pour les laboratoires 1 et 3).
- On observe des différences non négligeables dans les taux de non-conformité en fonction des laboratoires comparés et du composé. Ce taux pour l'atrazine, la bentazone, le diuron et la DEDIA sont de 2 à 7 fois plus importants en fonction des laboratoires comparés.

3.3. SYNTHÈSE DES RESULTATS

Les jeux de données concernant au moins 2 laboratoires ont été étudiés. Pour rappel, l'ensemble de ces données concerne principalement l'année 2011, année pendant laquelle la campagne exceptionnelle a été conduite en métropole.

Au vu de cette exploitation :

- pour **10 substances** (sur 15 substances étudiées avec l'exploitation complète), **les résultats** montrent (au moins ponctuellement) des **écarts et/ou un nombre de situations non conformes importants** :
 - 2,6-dichlorobenzamide
 - atrazine
 - bentazone
 - boscalide
 - chlortoluron
 - DEDIA
 - di(2-ethylhexyl)phtalate
 - diuron
 - Isoproturon
 - métolachlore

Certains de ces composés peuvent être considérés comme « classiques » et sont régulièrement surveillés depuis longtemps (atrazine, chlortoluron, diuron, isoproturon, ...).

- pour **5 substances**, l'exploitation montre **des écarts moyens non significatifs et un nombre faible de situations non conformes** :
 - 2-hydroxy atrazine
 - DEA
 - DIA
 - oxadixyl
 - simazine

- Par ailleurs pour **2 substances**, le **nombre de données disponibles est très faible** mais ces données présentent des **écarts importants** :
 - AMPA
 - glyphosate
 - metsulfuron méthyle

- **7 substances** ne présentent **pas suffisamment de données** pour conclure sur la fiabilité des résultats :
 - bisphénol A
 - diflufénicanil
 - hydroxyterbutylazine
 - imidaclopride
 - métolachlore ESA
 - paracétamol
 - PFOS

Les hypothèses envisageables pour expliquer ces « effets laboratoires » sont les suivantes :

- erreurs d'étalonnage de l'appareil (erreur de préparation des solutions étalons, problème de pureté de la solution mère utilisée, ...),
- mauvaise estimation ou prise en compte des rendements d'extraction,
- correction de la donnée : prise en compte du blanc, des rendements
- délai de mise en analyse dépassés entraînant une dégradation de la substance dans l'échantillon,
- interférences analytiques mal maîtrisées,
- effet de l'échantillonnage et/ou du transport
- erreurs de bancarisation dans ADES
- dans une moindre mesure, effet du délai entre les 2 échantillonnages

4. Conclusion

Ce travail avait pour objectif de détecter et quantifier des effets « laboratoires » à travers des données de surveillance d'eau souterraine bancarisées dans la base ADES. Ces « effets laboratoires » peuvent être définis et identifiés par la mise en évidence de situations pour lesquelles des écarts entre résultats issus de 2 laboratoires sont considérés comme significatifs ou trop importants du fait de la pratique de tel ou tel laboratoire.

Ce rapport fait suite à deux rapports récents d'AQUAREF dont les objectifs étaient, de façon plus générale, d'identifier des problèmes de qualité de données par exploitation de données bancarisées.

Dans un premier temps, des chroniques temporelles de données ont été exploitées pour une molécule modèle, l'atrazine. La méthode a consisté à considérer pour un bassin et pour le laboratoire prestataire de l'année considérée, un ensemble de stations puis à calculer des concentrations moyennes par année sur l'ensemble de ces stations. L'objectif était d'identifier plus facilement les « effets laboratoires » par l'accumulation des analyses réalisées par un même laboratoire. De façon qualitative, les écarts d'une année à l'autre ont été étudiés. La difficulté principale est d'attribuer de façon sûre (et sans données complémentaires) l'effet observé au laboratoire et non à des variations environnementales. Par ailleurs sur l'exemple traité, il s'avère que le facteur laboratoire n'est pas forcément le plus pertinent dans ce contexte de chroniques temporelles sur plusieurs années. Des variations de pratiques au sein d'un laboratoire (mode opératoire, personnel, appareils, ...) peuvent impacter au moins autant la qualité des données qu'un changement de laboratoires.

Dans la seconde partie du rapport, des jeux de données correspondant à des échantillons prélevés avec un délai maximum de 3 jours et envoyés à 2 laboratoires ont été exploités. Ils correspondent essentiellement à des données acquises, au moment de la campagne 2011 de recherche de substances émergentes et, en parallèle, dans les programmes de surveillance réglementaire (pour ces données, les échantillons envoyés aux laboratoires ont été prélevés au même moment par une seule équipe de préleveurs). Ce type de données est rare et limite la possibilité d'appliquer la méthodologie décrite dans ce rapport.

Une liste de 25 micropolluants organiques a été définie à partir de la liste des principaux pesticides retrouvés au niveau national à laquelle quelques pesticides, métabolites ou substances émergentes plus récemment identifiés et surveillés ont été ajoutés.

Pour ces substances, des couples de données (issues de 2 laboratoires) ont été considérés. La méthode pour détecter parmi ces données, la présence de données « non conformes » n'a malheureusement pas pu se baser sur l'utilisation des incertitudes de mesure car celles-ci ne sont pas ou pas systématiquement disponibles (il est rappelé qu'AQUAREF recommande que les résultats d'essais soient accompagnés de leur incertitude de mesure). La méthode choisie a consisté à considérer qu'au moins une des données du couple considéré était « non conforme » quand les 2 données différaient de plus de 66% (ceci pour toutes les substances considérées). Ce critère a été choisi sur la base de l'exploitation de rapports AQUAREF antérieurs. Il reste cependant arbitraire. Il s'apparente à une approche orientée vers l'utilisateur finale de la donnée (agence, office de l'eau) à l'inverse d'approches qui utilisent comme référence les écarts (spécifiques à chaque substance) entre les résultats observés dans le cadre d'essais interlaboratoires.

Dans un objectif de détecter des écarts significatifs d'un laboratoire par rapport à un autre pour une substance donnée, les exploitations ont été faites en valeur moyenne. Elles ont aussi été réalisées en recherchant le nombre de situations non sur un jeu de données. Il est important de rappeler que dans la plupart des cas, ces exploitations sont réalisées sur un nombre restreint de données et que les conclusions doivent être considérées avec précaution. Par ailleurs, le nombre de laboratoires impliqués est faible. Il convient donc de ne pas généraliser trop rapidement les constats réalisés.

L'exploitation des données pour ces 25 substances a montré:

- des « effets laboratoires » importants pour le boscalide, le 2,6-dichlorobenzamide, la DEHP, l'isoproturon et la DEDIA.
- des écarts entre laboratoires et/ou un nombre de situations « non conformes » importants pour 10 substances. Certaines de ces substances sont régulièrement surveillées depuis longtemps.
- 3 substances avec un nombre de données disponibles très faible mais présentant des écarts importants.
- 5 substances ne présentant pas d'écarts significatifs et un nombre faible de résultats « non conformes ».
- 7 substances ne présentant pas suffisamment de données pour conclure sur la fiabilité de leurs résultats.

Il s'avère donc que, des écarts « non conformes » sont identifiés pour environ 65% des composés étudiés (10 sur 15). Ces résultats correspondent à une situation « maximisée » compte tenu de la méthode utilisée qui ne comptabilise pas comme « conformes » 2 résultats concordants inférieurs à la limite de quantification.

Malgré les réserves quant au nombre restreint de laboratoires et de données et donc à la difficulté de généraliser les situations observées, ces résultats permettent d'obtenir des informations sur la qualité de données bancarisées, informations particulièrement difficiles à obtenir et à quantifier.

Ces informations sont obtenues sur des données acquises en conditions de routine dans le cadre de programmes de surveillance réglementaire. Elles se différencient donc légèrement de données issues de comparaisons inter laboratoires pour lesquels, les laboratoires connaissent les enjeux et les conséquences des analyses réalisées. Ces exercices sont régulièrement organisés pour les laboratoires et la participation est exigée dans le cadre de l'accréditation et de l'agrément. Bien que non réalisés « en aveugle » ces essais sont des outils indispensables à la maîtrise de la qualité des données et ils sont une source très riche d'informations pour les laboratoires et les gestionnaires.

Les résultats obtenus dans cette étude permettent d'alerter les gestionnaires, et AQUAREF sur des substances pour lesquelles des problèmes de qualité de la donnée peuvent exister. Ils pourraient dans certains cas contribuer à expliquer certaines anomalies de chroniques temporelles de données liés à des changements de laboratoires. Ils peuvent également conduire à renforcer l'attention et les exigences sur les pratiques des laboratoires.

5. Bibliographie

[1] **S. Bristeau, J.P. Ghestem**, 2013 - Etude comparative de données d'analyse de surveillance d'eau souterraine. Rapport final. BRGM/RP-63181-FR, p.66, ill.5.

[2] **S. Bristeau, J.P. Ghestem**, 2015 - Surveillance de la qualité des eaux souterraines : Comparaison de données des réseaux santé et environnement. BRGM/RP-64352-FR

[3] **B. Lopez, A. Laurent**, 2013 - Campagne exceptionnelle d'analyse des substances présentes dans les eaux souterraines de métropole. Rapport final. BRGM/RP-61853-FR

[4] **Agences de l'eau; BRGM, banque de données ADES, 2014** ; réseaux RCS-RCO ; SANDRE. Traitements : SOeS, 2015. Liste des 30 composés les plus quantifiés dans les eaux souterraines de métropole en 2013.

<http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/246/211/contamination-globale-eaux-souterraines-pesticides.html>

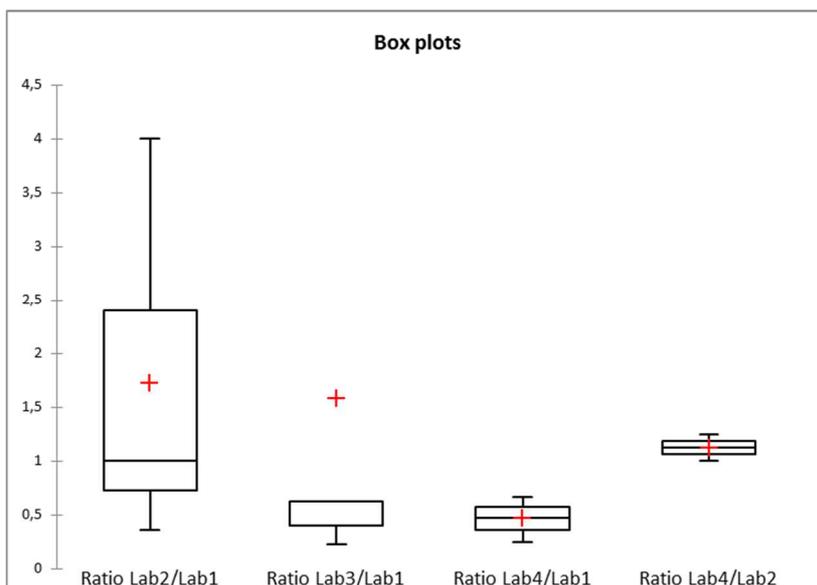
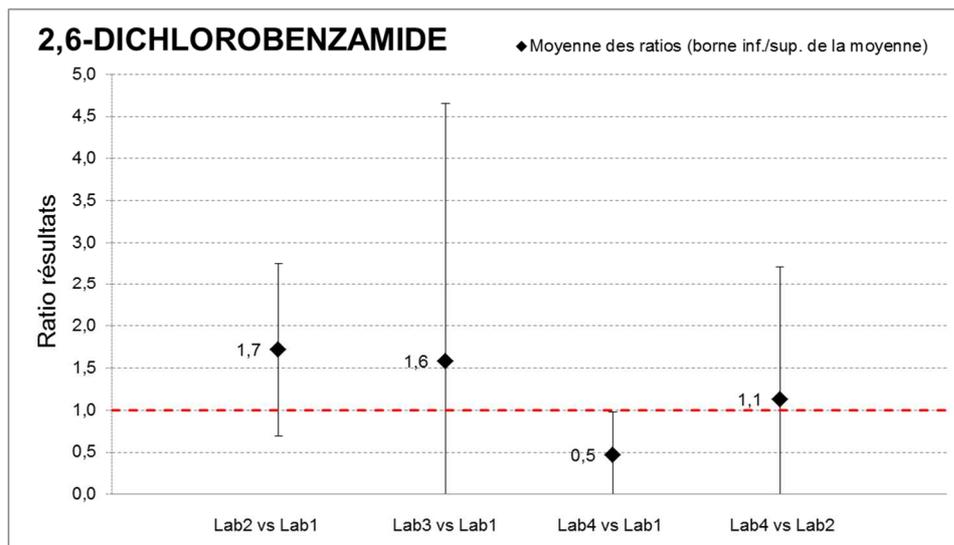
[5] **N. Baran, N Croiset**, 2013 - Analyse des niveaux de contamination des eaux souterraines par les produits phytosanitaires en lien avec l'évolution des autorisations de mise sur le marché. Rapport final. BRGM/RP-61810-FR. 120 p., 120 ill.

Annexe 1

Synthèse des traitements statistiques pour le 2,6-dichlorobenzamide

Calcul des rapports de concentration entre 2 laboratoires :

Comparaison des laboratoires	Lab2 / Lab1	Lab3 / Lab1	Lab4 / Lab1	Lab4 / Lab2
Nombre de couple de données	9	5	3	2
1er quartile	0,7	0,4	0,4	1,1
Médiane	1,0	0,6	0,5	1,1
3ème quartile	2,4	0,6	0,6	1,2
Moyenne sans valeurs aberrantes	1,7	1,6	0,5	1,1
Borne inf. de la moyenne (95%)	0,7	-1,5	-0,1	-0,5
Borne sup. de la moyenne (95%)	2,7	4,7	1,0	2,7
Nombre de valeurs avec ratio < 0,5	1	2	2	0
Nombre de valeurs avec ratio > 2	4	1	0	0
Nombre valeurs aberrantes	1	0	0	0
Période couverte (nombre de couple de données)	2011 (9)	2011 (5)	2011 (3)	2013 (1) 2016 (1)



Couple de données (même station et délai de prélèvement <3 jours)	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Ratio résultat1 / résultat2
1	Lab_2	05/04/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	05/04/2011	1	0,020	0,040	0,5
2	Lab_2	07/04/2011	1	0,020	0,120	Lab_1	07/04/2011	1	0,020	0,050	2,4
3	Lab_2	11/04/2011	1	0,020	0,020	Lab_1	11/04/2011	10	0,020	0,020	1,0
4	Lab_2	18/04/2011	1	0,020	0,270	Lab_1	18/04/2011	10	0,020	0,020	13,5
5	Lab_2	02/05/2011	1	0,020	0,080	Lab_1	02/05/2011	1	0,020	0,110	0,7
6	Lab_2	10/05/2011	1	0,020	0,070	Lab_1	10/05/2011	10	0,020	0,020	3,5
7	Lab_2	19/05/2011	1	0,020	0,080	Lab_1	19/05/2011	10	0,020	0,020	4,0
8	Lab_2	19/05/2011	1	0,020	0,040	Lab_1	19/05/2011	10	0,020	0,020	2,0
9	Lab_2	06/10/2011	1	0,020	0,100	Lab_1	06/10/2011	1	0,020	0,280	0,4
10	Lab_2	22/11/2011	1	0,020	0,060	Lab_1	22/11/2011	1	0,020	0,060	1,0
11	Lab_3	11/04/2011	1	0,050	0,080	Lab_1	11/04/2011	1	0,020	0,350	0,2
12	Lab_3	13/04/2011	1	0,050	0,080	Lab_1	13/04/2011	1	0,020	0,200	0,4
13	Lab_3	15/04/2011	1	0,050	0,120	Lab_1	15/04/2011	10	0,020	0,020	6,0
14	Lab_3	24/10/2011	10	0,050	0,050	Lab_1	24/10/2011	1	0,020	0,080	0,6
15	Lab_3	27/10/2011	10	0,050	0,050	Lab_1	27/10/2011	1	0,020	0,080	0,6
16	Lab_4	04/10/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	04/10/2011	1	0,020	0,030	0,7
17	Lab_4	05/10/2011	1	0,020	0,062	Lab_1	05/10/2011	1	0,020	0,130	0,5
18	Lab_4	11/10/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	11/10/2011	1	0,020	0,080	0,3
19	Lab_4	04/06/2013	1	0,020	0,025	Lab_2	04/06/2013	1	0,020	0,020	1,3
20	Lab_4	03/03/2016	1	0,005	0,010	Lab_2	01/03/2016	1	0,010	0,010	1,0

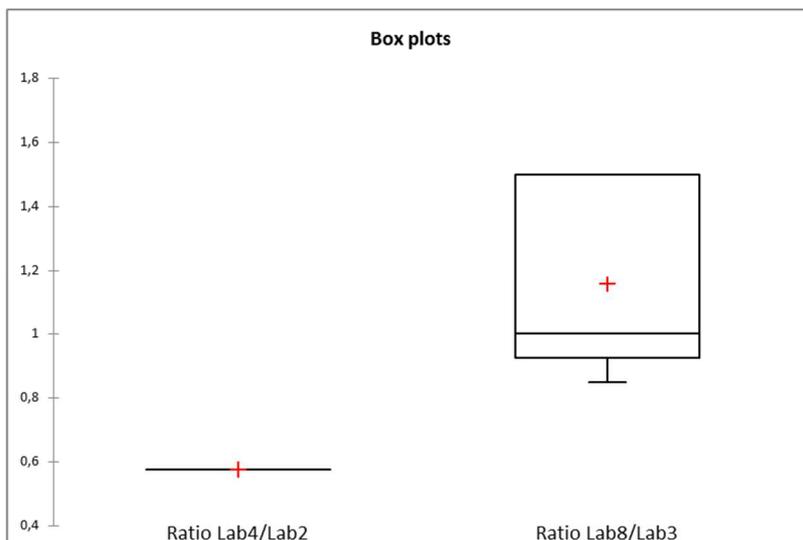
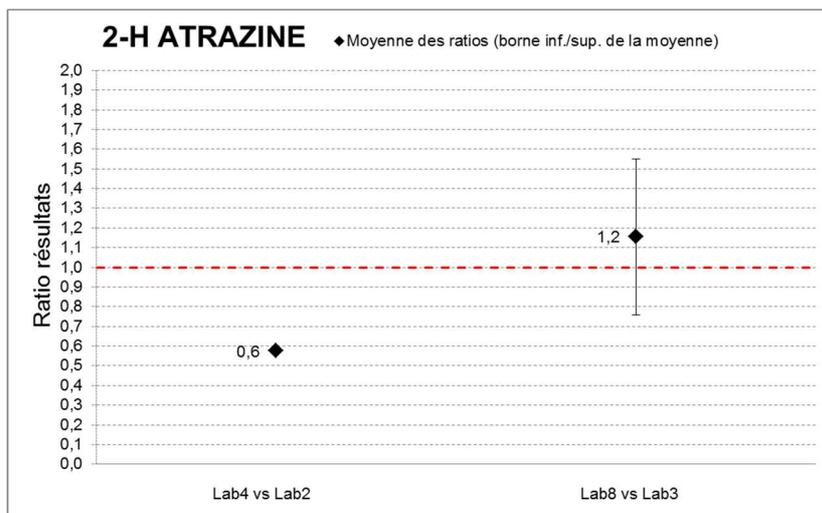
Code analyse : 1 > LQ labo et 10 < LQ labo ; en rouge : donnée non conforme (ratio <0,5 ou >2)

Annexe 2

Synthèse des traitements statistiques pour la 2-hydroxyatrazine

Calcul des rapports de concentration entre 2 laboratoires :

Comparaison des laboratoires	Lab4 / Lab2	Lab8 / Lab3
Nombre de couple de données	1	5
1er quartile	-	0,9
Médiane	0,6	1,0
3ème quartile	-	1,5
Moyenne sans valeurs aberrantes	0,6	1,2
Borne inf. de la moyenne (95%)	-	0,8
Borne sup. de la moyenne (95%)	-	1,6
Nombre de valeurs avec ratio < 0,5	0	0
Nombre de valeurs avec ratio > 2	0	0
Nombre valeurs aberrantes	0	0
Période couverte (nombre de couple de données)	2011 (1)	2009 (2) 2011 (1) 2013 (1) 2014 (1)



Couple de données (même station et délai de prélèvement <3 jours)	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Ratio résultat1 / résultat2
1	Lab 4	20/05/2011	1		0,02	Lab 2	23/05/2011	1	0,02	0,04	0,6
2	Lab 8	15/05/2009	1		0,02	Lab 3	14/05/2009	10	0,02	0,02	1,0
3	Lab 8	17/09/2009	1		0,03	Lab 3	15/09/2009	10	0,02	0,02	1,5
4	Lab 8	20/09/2011	1		0,03	Lab 3	21/09/2011	10	0,02	0,02	1,5
5	Lab 8	23/10/2013	1		0,04	Lab 3	21/10/2013	1	0,02	0,04	0,9
6	Lab 8	22/09/2014	1		0,02	Lab 3	25/09/2014	1	0,02	0,02	0,9

Code analyse : 1 > LQ labo et 10 < LQ labo ; en rouge : donnée non conforme (ratio <0,5 ou >2)

Annexe 3

Synthèse des traitements statistiques pour l'AMPA

Couple de données (même station et délai de prélèvement <3 jours)	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Ratio résultat1 / résultat2
1	autre Lab	15/05/2006	1		0,13	Lab_4	15/05/2006	1		0,10	1,3
2	Lab_2	23/10/2007	1	0,05	1,40	autre Lab	22/10/2007	10		0,03	46,7
3	autre Lab	03/10/2011	1		0,15	Lab_2	03/10/2011	10	0,05	0,05	3,0
4	Lab_3	23/03/2012	1		0,22	autre Lab	20/03/2012	10		0,05	4,4
5	Lab_2	17/10/2013	1	0,05	0,06	Lab_8	15/10/2013	10		0,05	1,2
6	autre Lab	03/02/2014	1		0,06	autre Lab	04/02/2014	10	0,02	0,02	2,8
7	autre Lab	09/10/2014	1		0,12	Lab_4	06/10/2014	10	0,02	0,02	6,0

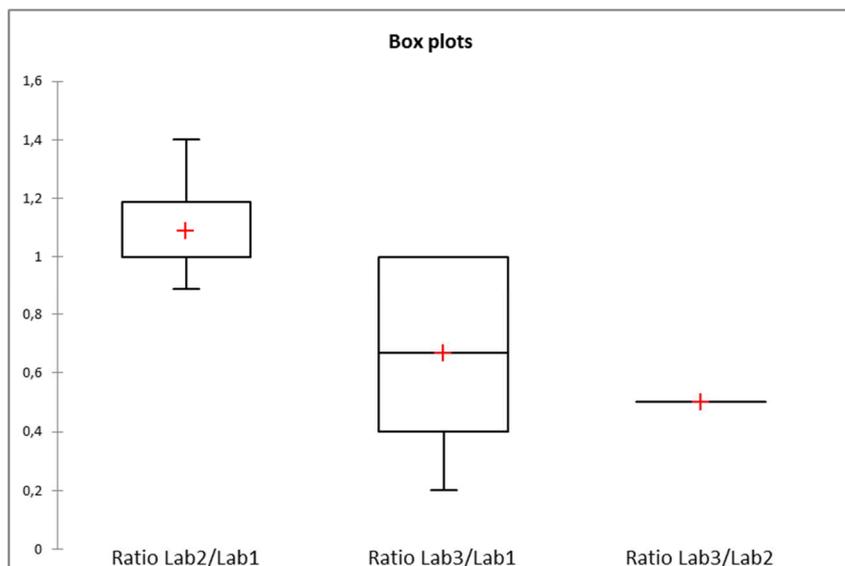
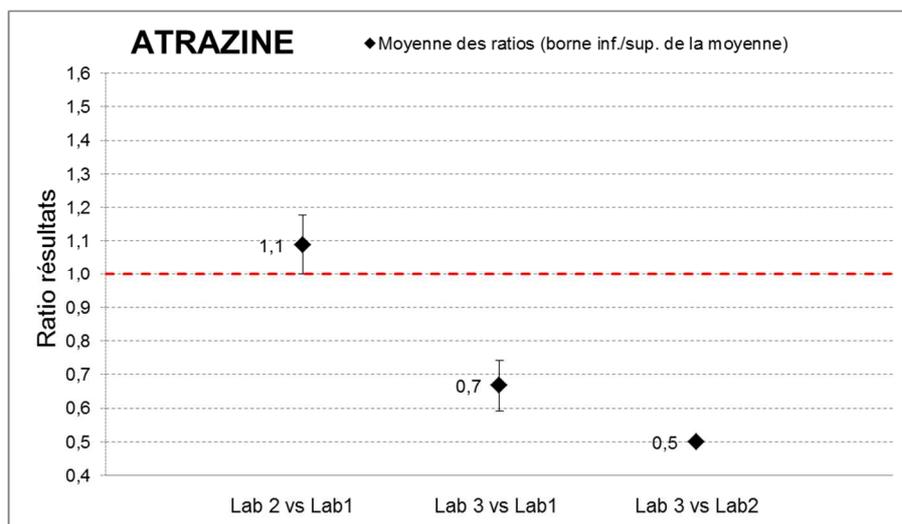
Code analyse : 1 > LQ labo et 10 < LQ labo ; en rouge : donnée non conforme (ratio <0,5 ou >2)

Annexe 4

Synthèse des traitements statistiques pour l'atrazine

Calcul des rapports de concentration entre 2 laboratoires :

	Lab2 / Lab1	Lab3 / Lab1	Lab3 / Lab2
Nombre de couple de données	30	54	1
1er quartile	1,0	0,4	-
Médiane	1,0	0,7	0,5
3ème quartile	1,2	1,0	-
Moyenne sans valeurs aberrantes	1,1	0,7	0,5
Borne inf. de la moyenne (95%)	1,0	0,6	-
Borne sup. de la moyenne (95%)	1,2	0,7	-
Nombre de valeurs avec ratio < 0,5	0	15	0
Nombre de valeurs avec ratio > 2	1	0	0
Nombre valeurs aberrantes	3	2	-
Période couverte (nombre de couple de données)	2007 (1) et 2011 (29)	2011 (54)	2010 (1)



Recherche d'effets laboratoires à travers l'exploitation de la base ADES

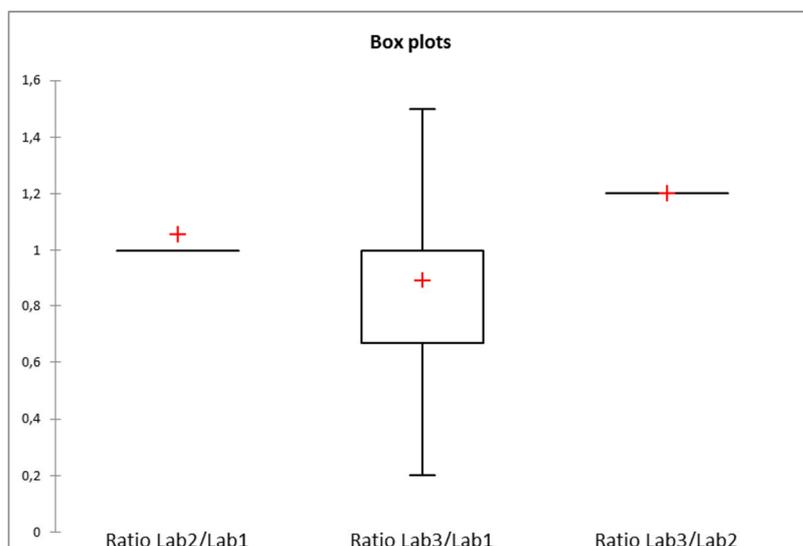
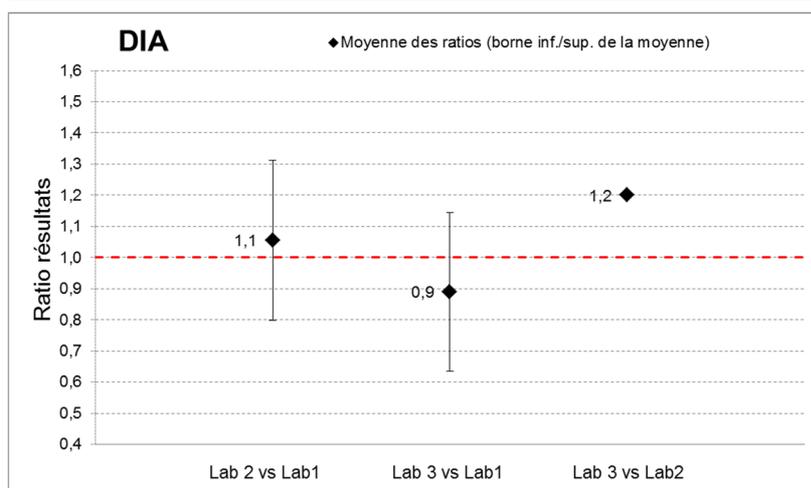
Couple de données (même station et délai de prélèvement <3 jours)	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Ratio résultats1 / résultats2
1	Lab_2	28/03/2007	1	0,02	0,05	Lab_1	26/03/2007	10	0,02	0,02	2,5
2	Lab_2	04/04/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	04/04/2011	10	0,02	0,02	1,0
3	Lab_2	04/04/2011	1	0,02	0,16	Lab_1	04/04/2011	1	0,02	0,13	1,2
4	Lab_2	05/04/2011	1	0,02	0,08	Lab_1	05/04/2011	1	0,02	0,07	1,1
5	Lab_2	05/04/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	05/04/2011	1	0,02	0,02	1,0
6	Lab_2	07/04/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	07/04/2011	10	0,02	0,02	1,0
7	Lab_2	11/04/2011	1	0,02	0,12	Lab_1	11/04/2011	1	0,02	0,06	2,0
8	Lab_2	12/04/2011	1	0,02	0,03	Lab_1	12/04/2011	1	0,02	0,02	1,5
9	Lab_2	14/04/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	14/04/2011	10	0,02	0,02	1,0
10	Lab_2	14/04/2011	1	0,02	0,04	Lab_1	14/04/2011	1	0,02	0,03	1,3
11	Lab_2	18/04/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	18/04/2011	10	0,02	0,02	1,0
12	Lab_2	20/04/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	20/04/2011	10	0,02	0,02	1,0
13	Lab_2	21/04/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	21/04/2011	10	0,02	0,02	1,0
14	Lab_2	21/04/2011	1	0,02	0,04	Lab_1	21/04/2011	10	0,02	0,02	2,0
15	Lab_2	26/04/2011	1	0,02	0,04	Lab_1	26/04/2011	1	0,02	0,03	1,3
16	Lab_2	28/04/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	28/04/2011	1	0,02	0,02	1,0
17	Lab_2	04/05/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	04/05/2011	10	0,02	0,02	1,0
18	Lab_2	17/05/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	17/05/2011	10	0,02	0,02	1,0
19	Lab_2	18/05/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	18/05/2011	1	0,02	0,04	0,5
20	Lab_2	18/05/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	18/05/2011	10	0,02	0,02	1,0
21	Lab_2	19/05/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	19/05/2011	10	0,02	0,02	1,0
22	Lab_2	03/10/2011	1	0,02	0,14	Lab_1	03/10/2011	1	0,02	0,09	1,6
23	Lab_2	06/10/2011	1	0,02	0,03	Lab_1	06/10/2011	1	0,02	0,02	1,5
24	Lab_2	10/10/2011	1	0,02	0,08	Lab_1	10/10/2011	1	0,02	0,09	0,9
25	Lab_2	13/10/2011	1	0,02	0,06	Lab_1	13/10/2011	1	0,02	0,06	1,0
26	Lab_2	27/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	27/10/2011	1	0,02	0,02	1,0
27	Lab_2	17/11/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	17/11/2011	10	0,02	0,02	1,0
28	Lab_2	25/11/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	25/11/2011	10	0,02	0,02	1,0
29	Lab_2	05/12/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	05/12/2011	1	0,02	0,02	1,0
30	Lab_2	14/12/2011	1	0,02	0,07	Lab_1	14/12/2011	1	0,02	0,05	1,4
31	Lab_3	05/04/2011	1	0,02	0,10	Lab_1	05/04/2011	1	0,02	0,23	0,4
32	Lab_3	05/04/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	06/04/2011	1	0,02	0,03	0,7
33	Lab_3	05/04/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	05/04/2011	1	0,02	0,02	1,0
34	Lab_3	07/04/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	07/04/2011	1	0,02	0,09	0,2
35	Lab_3	07/04/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	07/04/2011	1	0,02	0,05	0,4
36	Lab_3	11/04/2011	1	0,02	0,06	Lab_1	11/04/2011	1	0,02	0,10	0,6
37	Lab_3	11/04/2011	1	0,02	0,04	Lab_1	11/04/2011	1	0,02	0,12	0,3
38	Lab_3	11/04/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	11/04/2011	1	0,02	0,03	0,7
39	Lab_3	12/04/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	12/04/2011	1	0,02	0,02	1,0
40	Lab_3	12/04/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	12/04/2011	1	0,02	0,07	0,3
41	Lab_3	12/04/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	12/04/2011	1	0,02	0,10	0,2
42	Lab_3	13/04/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	13/04/2011	1	0,02	0,03	0,7
43	Lab_3	13/04/2011	1	0,02	0,04	Lab_1	13/04/2011	1	0,02	0,05	0,8
44	Lab_3	14/04/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	14/04/2011	1	0,02	0,05	0,4
45	Lab_3	14/04/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	14/04/2011	1	0,02	0,06	0,3
46	Lab_3	14/04/2011	1	0,02	0,03	Lab_1	14/04/2011	1	0,02	0,09	0,3
47	Lab_3	15/04/2011	1	0,02	0,04	Lab_1	15/04/2011	1	0,02	0,03	1,3
48	Lab_3	15/04/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	15/04/2011	1	0,02	0,02	1,0
49	Lab_3	15/04/2011	1	0,02	0,04	Lab_1	15/04/2011	1	0,02	0,05	0,8
50	Lab_3	15/04/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	15/04/2011	1	0,02	0,03	0,7
51	Lab_3	15/04/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	15/04/2011	1	0,02	0,09	0,2
52	Lab_3	18/04/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	18/04/2011	1	0,02	0,06	0,3
53	Lab_3	18/04/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	18/04/2011	1	0,02	0,03	0,7
54	Lab_3	26/04/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	26/04/2011	1	0,02	0,06	0,3
55	Lab_3	27/04/2011	1	0,02	0,04	Lab_1	27/04/2011	1	0,02	0,14	0,3
56	Lab_3	29/04/2011	1	0,02	0,05	Lab_1	29/04/2011	1	0,02	0,09	0,6
57	Lab_3	05/05/2011	1	0,02	0,04	Lab_1	05/05/2011	1	0,02	0,04	1,0
58	Lab_3	25/05/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	25/05/2011	1	0,02	0,05	0,4
59	Lab_3	14/09/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	14/09/2011	1	0,02	0,02	1,0
60	Lab_3	10/10/2011	1	0,02	0,05	Lab_1	10/10/2011	1	0,02	0,06	0,8
61	Lab_3	10/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	10/10/2011	1	0,02	0,02	1,0
62	Lab_3	11/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	11/10/2011	1	0,02	0,02	1,0
63	Lab_3	11/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	11/10/2011	1	0,02	0,02	1,0
64	Lab_3	11/10/2011	1	0,02	0,04	Lab_1	11/10/2011	1	0,02	0,05	0,8
65	Lab_3	11/10/2011	1	0,02	0,04	Lab_1	11/10/2011	1	0,02	0,03	1,3
66	Lab_3	12/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	12/10/2011	1	0,02	0,03	0,7
67	Lab_3	12/10/2011	1	0,02	0,03	Lab_1	12/10/2011	1	0,02	0,03	1,0
68	Lab_3	13/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	13/10/2011	1	0,02	0,03	0,7
69	Lab_3	13/10/2011	1	0,02	0,03	Lab_1	13/10/2011	1	0,02	0,03	1,0
70	Lab_3	13/10/2011	1	0,02	0,29	Lab_1	13/10/2011	1	0,02	0,35	0,8
71	Lab_3	18/10/2011	1	0,02	0,06	Lab_1	18/10/2011	1	0,02	0,13	0,5
72	Lab_3	18/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	18/10/2011	1	0,02	0,05	0,4
73	Lab_3	20/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	20/10/2011	1	0,02	0,02	1,0
74	Lab_3	20/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	20/10/2011	1	0,02	0,03	0,7
75	Lab_3	21/10/2011	1	0,02	0,03	Lab_1	21/10/2011	1	0,02	0,05	0,6
76	Lab_3	21/10/2011	1	0,02	0,07	Lab_1	21/10/2011	1	0,02	0,10	0,7
77	Lab_3	21/10/2011	1	0,02	0,06	Lab_1	21/10/2011	1	0,02	0,09	0,7
78	Lab_3	21/10/2011	1	0,02	0,08	Lab_1	21/10/2011	1	0,02	0,16	0,5
79	Lab_3	24/10/2011	1	0,02	0,09	Lab_1	24/10/2011	1	0,02	0,09	1,0
80	Lab_3	25/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	25/10/2011	1	0,02	0,02	1,0
81	Lab_3	26/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	26/10/2011	1	0,02	0,02	1,0
82	Lab_3	26/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	26/10/2011	1	0,02	0,03	0,7
83	Lab_3	26/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	27/10/2011	1	0,02	0,02	1,0
84	Lab_3	27/10/2011	1	0,02	0,05	Lab_1	27/10/2011	1	0,02	0,08	0,6
85	Lab_3	03/06/2010	1	0,02	0,04	Lab_2	31/05/2010	1	0,02	0,08	0,5

Annexe 5

Synthèse des traitements statistiques pour l'atrazine déisopropyl (DIA)

Calcul des rapports de concentration entre 2 laboratoires :

Comparaison des laboratoires	Lab2 / Lab1	Lab3 / Lab1	Lab3 / Lab2
Nombre de couple de données	9	10	1
1er quartile	1,0	0,7	-
Médiane	1,0	1,0	1,2
3ème quartile	1,0	1,0	-
Moyenne sans valeurs aberrantes	1,1	0,9	1,2
Borne inf. de la moyenne (95%)	0,8	0,6	-
Borne sup. de la moyenne (95%)	1,3	1,1	-
Nombre de valeurs avec ratio < 0,5	1	1	0
Nombre de valeurs avec ratio > 2	0	0	0
Nombre valeurs aberrantes	0	0	-
Période couverte (nombre de couple de données)	2011 (9)	2011 (10)	2010 (1)



Recherche d'effets laboratoires à travers l'exploitation de la base ADES

Couple de données (même station et délai de prélèvement <3 jours)	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Ratio résultats1 / résultats2
1	Lab_2	04/04/2011	1	0,02	0,11	Lab_1	04/04/2011	1	0,02	0,07	1,6
2	Lab_2	05/04/2011	1	0,02	0,14	Lab_1	05/04/2011	1	0,02	0,09	1,6
3	Lab_2	07/04/2011	1	0,02	0,09	Lab_1	07/04/2011	1	0,02	0,10	0,9
4	Lab_2	18/04/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	18/04/2011	1	0,02	0,02	1,0
5	Lab_2	10/05/2011	1	0,02	0,05	Lab_1	10/05/2011	1	0,02	0,05	1,0
6	Lab_2	23/05/2011	1	0,02	0,04	Lab_1	23/05/2011	1	0,02	0,04	1,0
7	Lab_2	03/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	03/10/2011	1	0,02	0,02	1,0
8	Lab_2	06/10/2011	1	0,02	0,10	Lab_1	06/10/2011	1	0,02	0,21	0,5
9	Lab_2	20/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	20/10/2011	1	0,02	0,02	1,0
10	Lab_3	05/04/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	05/04/2011	1	0,02	0,10	0,2
11	Lab_3	11/04/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	11/04/2011	1	0,02	0,02	1,0
12	Lab_3	15/04/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	15/04/2011	1	0,02	0,02	1,0
13	Lab_3	26/04/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	26/04/2011	1	0,02	0,03	0,7
14	Lab_3	29/04/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	29/04/2011	1	0,02	0,03	0,7
15	Lab_3	11/10/2011	1	0,02	0,03	Lab_1	11/10/2011	1	0,02	0,02	1,5
16	Lab_3	13/10/2011	1	0,02	0,06	Lab_1	13/10/2011	1	0,02	0,05	1,2
17	Lab_3	18/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	18/10/2011	1	0,02	0,03	0,7
18	Lab_3	21/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	21/10/2011	1	0,02	0,02	1,0
19	Lab_3	21/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	21/10/2011	1	0,02	0,02	1,0
20	Lab_3	03/06/2010	1	0,02	0,06	Lab_2	31/05/2010	1	0,02	0,05	1,2

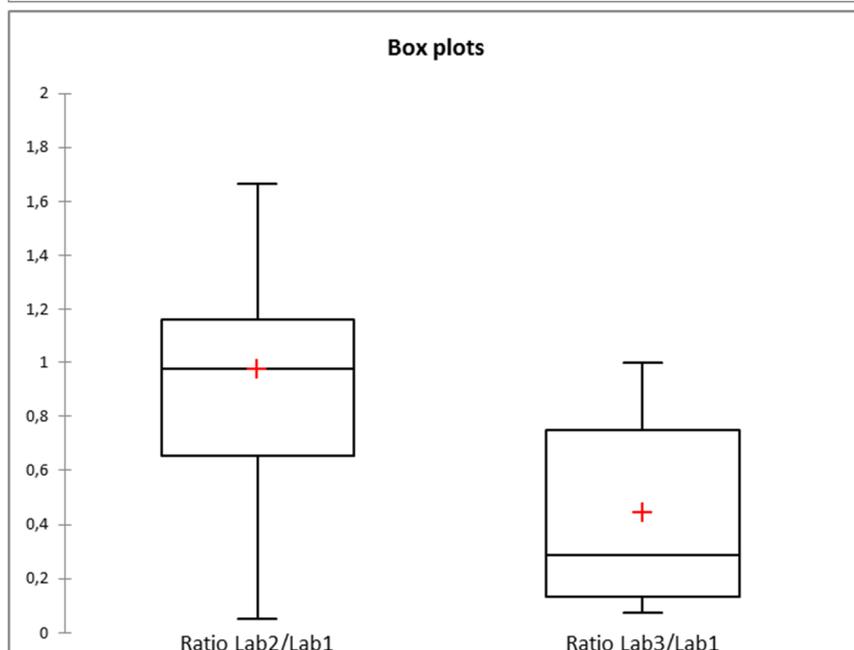
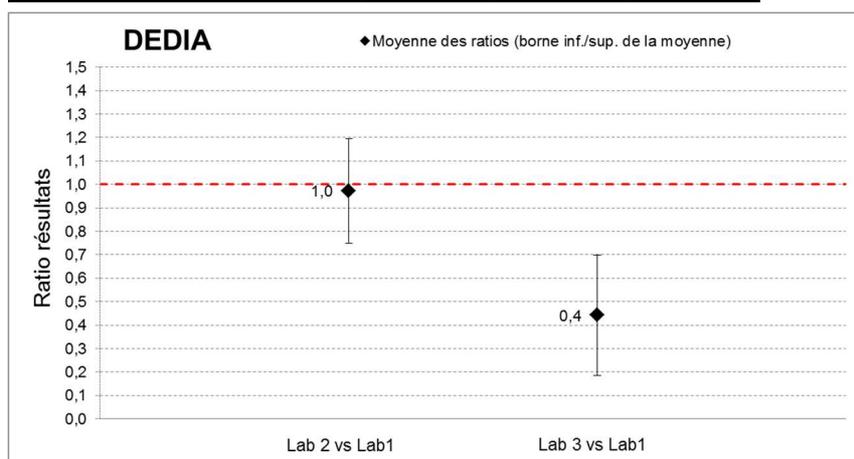
Code analyse : 1 > LQ labo et 10 < LQ labo ; en rouge : donnée non conforme (ratio <0,5 ou >2)

Annexe 6

Synthèse des traitements statistiques pour l'atrazine déisopropyl déséthyl (DEDIA)

Calcul des rapports de concentration entre 2 laboratoires :

Comparaison des laboratoires	Lab2 / Lab1	Lab3 / Lab1	Lab2 / Lab3
Nombre de couple de données	21	11	0
1er quartile	0,7	0,1	-
Médiane	1,0	0,3	-
3ème quartile	1,2	0,8	-
Moyenne sans valeurs aberrantes	1,0	0,4	-
Borne inf. de la moyenne (95%)	0,8	0,2	-
Borne sup. de la moyenne (95%)	1,2	0,7	-
Nombre de valeurs avec ratio < 0,5	1	7	-
Nombre de valeurs avec ratio > 2	3	0	-
Nombre valeurs aberrantes	2	0	-
Période couverte (nombre de couple de données)	2011 (21)	2011 (11)	-



Recherche d'effets laboratoires à travers l'exploitation de la base ADES

Couple de données (même station et délai de prélèvement <3 jours)	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Ratio résultat1 / résultat2
1	Lab_2	04/04/2011	1	0,10	0,16	Lab_1	04/04/2011	1	0,02	0,14	1,1
2	Lab_2	04/04/2011	1	0,10	0,44	Lab_1	04/04/2011	1	0,02	0,42	1,0
3	Lab_2	05/04/2011	1	0,10	1,09	Lab_1	05/04/2011	1	0,02	1,70	0,6
4	Lab_2	05/04/2011	10	0,10	0,10	Lab_1	05/04/2011	1	0,02	2,00	0,1
5	Lab_2	07/04/2011	1	0,10	1,20	Lab_1	07/04/2011	1	0,02	1,10	1,1
6	Lab_2	11/04/2011	1	0,10	0,37	Lab_1	11/04/2011	10	0,02	0,02	18,5
7	Lab_2	14/04/2011	1	0,10	0,11	Lab_1	14/04/2011	1	0,02	0,09	1,2
8	Lab_2	18/04/2011	1	0,10	0,38	Lab_1	18/04/2011	1	0,02	0,68	0,6
9	Lab_2	18/04/2011	1	0,10	0,10	Lab_1	18/04/2011	1	0,02	0,13	0,8
10	Lab_2	21/04/2011	10	0,10	0,10	Lab_1	21/04/2011	1	0,02	0,11	0,9
11	Lab_2	28/04/2011	1	0,10	0,11	Lab_1	28/04/2011	1	0,02	0,07	1,6
12	Lab_2	09/05/2011	1	0,10	0,27	Lab_1	09/05/2011	1	0,02	0,13	2,1
13	Lab_2	10/05/2011	1	0,10	0,10	Lab_1	10/05/2011	1	0,02	0,15	0,7
14	Lab_2	10/05/2011	1	0,10	0,39	Lab_1	10/05/2011	1	0,02	0,40	1,0
15	Lab_2	10/05/2011	1	0,10	0,27	Lab_1	10/05/2011	10	0,02	0,02	13,5
16	Lab_2	11/05/2011	1	0,10	0,13	Lab_1	11/05/2011	1	0,02	0,11	1,2
17	Lab_2	11/05/2011	1	0,10	0,11	Lab_1	11/05/2011	1	0,02	0,19	0,6
18	Lab_2	16/05/2011	1	0,10	0,10	Lab_1	16/05/2011	1	0,02	0,06	1,7
19	Lab_2	03/10/2011	1	0,10	0,16	Lab_1	03/10/2011	1	0,02	0,22	0,7
20	Lab_2	06/10/2011	1	0,10	0,78	Lab_1	06/10/2011	1	0,02	0,76	1,0
21	Lab_2	14/12/2011	1	0,10	0,19	Lab_1	14/12/2011	1	0,02	0,33	0,6
22	Lab_3	05/05/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	05/05/2011	1	0,02	0,22	0,1
23	Lab_3	05/05/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	05/05/2011	1	0,02	0,02	1,0
24	Lab_3	16/05/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	16/05/2011	1	0,02	0,07	0,3
25	Lab_3	16/05/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	16/05/2011	1	0,02	0,02	1,0
26	Lab_3	20/05/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	20/05/2011	1	0,02	0,02	1,0
27	Lab_3	20/05/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	20/05/2011	1	0,02	0,21	0,1
28	Lab_3	25/05/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	25/05/2011	1	0,02	0,05	0,4
29	Lab_3	14/09/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	14/09/2011	1	0,02	0,12	0,2
30	Lab_3	19/09/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	19/09/2011	1	0,02	0,08	0,3
31	Lab_3	23/09/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	23/09/2011	1	0,02	0,04	0,5
32	Lab_3	23/09/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	23/09/2011	1	0,02	0,27	0,1

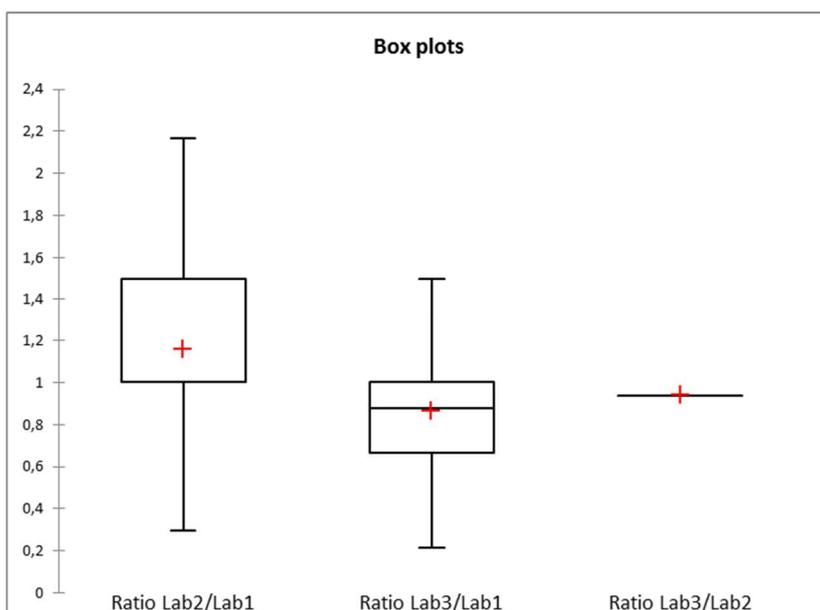
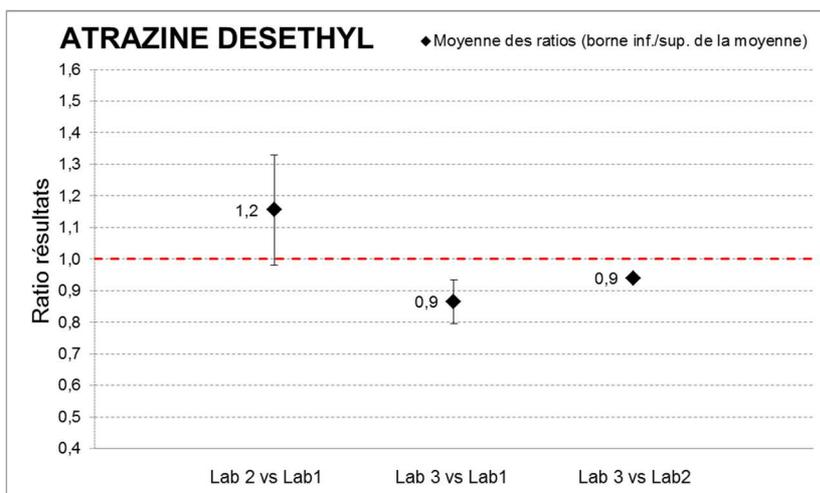
Code analyse : 1 > LQ labo et 10 < LQ labo ; en rouge : donnée non conforme (ratio <0,5 ou >2)

Annexe 7

Synthèse des traitements statistiques pour l'atrazine déséthyl (DEA)

Calcul des rapports de concentration entre 2 laboratoires :

Comparaison des laboratoires	Lab2 / Lab1	Lab3 / Lab1	Lab3 / Lab2
Nombre de couple de données	30	91	1
1er quartile	1,0	0,7	-
Médiane	1,0	0,9	0,9
3ème quartile	1,5	1,0	-
Moyenne sans valeurs aberrantes	1,2	0,9	0,9
Borne inf. de la moyenne (95%)	1,0	0,8	-
Borne sup. de la moyenne (95%)	1,3	0,9	-
Nombre de valeurs avec ratio < 0,5	1	11	0
Nombre de valeurs avec ratio > 2	2	2	0
Nombre valeurs aberrantes	1	2	-
Période couverte (nombre de couple de données)	2007 (2) et 2011(28)	2011 (91)	2010



Recherche d'effets laboratoires à travers l'exploitation de la base ADES

Couple de données (même station et délai de prélèvement <3 jours)	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Ratio résultats1 / résultats2
1	Lab 2	28/03/2007	1	0,02	0,14	Lab 1	26/03/2007	1	0,02	0,14	1,0
2	Lab 2	27/11/2007	1	0,02	0,02	Lab 1	26/11/2007	1	0,02	0,02	1,0
3	Lab 2	04/04/2011	1	0,02	0,08	Lab 1	04/04/2011	1	0,02	0,06	1,3
4	Lab 2	04/04/2011	1	0,02	0,52	Lab 1	04/04/2011	1	0,02	0,50	1,0
5	Lab 2	05/04/2011	1	0,02	0,05	Lab 1	05/04/2011	1	0,02	0,17	0,3
6	Lab 2	05/04/2011	1	0,02	0,04	Lab 1	05/04/2011	1	0,02	0,02	2,0
7	Lab 2	07/04/2011	1	0,02	0,16	Lab 1	07/04/2011	1	0,02	0,03	5,3
8	Lab 2	11/04/2011	1	0,02	0,19	Lab 1	11/04/2011	1	0,02	0,12	1,6
9	Lab 2	14/04/2011	1	0,02	0,06	Lab 1	14/04/2011	1	0,02	0,04	1,5
10	Lab 2	14/04/2011	1	0,02	0,11	Lab 1	14/04/2011	1	0,02	0,06	1,8
11	Lab 2	18/04/2011	1	0,02	0,02	Lab 1	18/04/2011	10	0,02	0,02	1,0
12	Lab 2	18/04/2011	1	0,02	0,03	Lab 1	18/04/2011	10	0,02	0,02	1,5
13	Lab 2	20/04/2011	1	0,02	0,02	Lab 1	20/04/2011	10	0,02	0,02	1,0
14	Lab 2	21/04/2011	1	0,02	0,04	Lab 1	21/04/2011	10	0,02	0,02	2,0
15	Lab 2	26/04/2011	1	0,02	0,02	Lab 1	26/04/2011	1	0,02	0,03	0,7
16	Lab 2	28/04/2011	1	0,02	0,05	Lab 1	28/04/2011	1	0,02	0,07	0,7
17	Lab 2	04/05/2011	1	0,02	0,03	Lab 1	04/05/2011	10	0,02	0,02	1,5
18	Lab 2	10/05/2011	1	0,02	0,02	Lab 1	10/05/2011	1	0,02	0,02	1,0
19	Lab 2	10/05/2011	1	0,02	0,04	Lab 1	10/05/2011	1	0,02	0,04	1,0
20	Lab 2	17/05/2011	1	0,02	0,02	Lab 1	17/05/2011	10	0,02	0,02	1,0
21	Lab 2	19/05/2011	1	0,02	0,02	Lab 1	19/05/2011	10	0,02	0,02	1,0
22	Lab 2	22/06/2011	10	0,02	0,02	Lab 1	22/06/2011	1	0,02	0,03	0,7
23	Lab 2	03/10/2011	10	0,02	0,02	Lab 1	03/10/2011	1	0,02	0,02	1,0
24	Lab 2	03/10/2011	1	0,02	0,25	Lab 1	03/10/2011	1	0,02	0,30	0,8
25	Lab 2	04/10/2011	1	0,02	0,03	Lab 1	04/10/2011	1	0,02	0,02	1,5
26	Lab 2	05/10/2011	10	0,02	0,02	Lab 1	05/10/2011	1	0,02	0,02	1,0
27	Lab 2	06/10/2011	1	0,02	0,05	Lab 1	06/10/2011	1	0,02	0,08	0,6
28	Lab 2	25/10/2011	1	0,02	0,02	Lab 1	25/10/2011	10	0,02	0,02	1,0
29	Lab 2	16/11/2011	1	0,02	0,03	Lab 1	16/11/2011	1	0,02	0,04	0,8
30	Lab 2	14/12/2011	1	0,02	0,13	Lab 1	14/12/2011	1	0,02	0,06	2,2
31	Lab 3	05/04/2011	1	0,02	0,36	Lab 1	05/04/2011	1	0,02	0,70	0,5
32	Lab 3	05/04/2011	10	0,02	0,02	Lab 1	06/04/2011	1	0,02	0,02	1,0
33	Lab 3	05/04/2011	1	0,02	0,03	Lab 1	05/04/2011	1	0,02	0,06	0,5
34	Lab 3	06/04/2011	1	0,02	0,03	Lab 1	06/04/2011	1	0,02	0,07	0,4
35	Lab 3	07/04/2011	1	0,02	0,07	Lab 1	07/04/2011	1	0,02	0,30	0,2
36	Lab 3	07/04/2011	1	0,02	0,03	Lab 1	07/04/2011	10	0,02	0,02	1,5
37	Lab 3	07/04/2011	1	0,02	0,04	Lab 1	07/04/2011	1	0,02	0,10	0,4
38	Lab 3	08/04/2011	1	0,02	0,03	Lab 1	08/04/2011	1	0,02	0,02	1,5
39	Lab 3	08/04/2011	10	0,02	0,02	Lab 1	08/04/2011	1	0,02	0,03	0,7
40	Lab 3	11/04/2011	1	0,02	0,13	Lab 1	11/04/2011	1	0,02	0,26	0,5
41	Lab 3	11/04/2011	1	0,02	0,08	Lab 1	11/04/2011	1	0,02	0,37	0,2
42	Lab 3	11/04/2011	10	0,02	0,02	Lab 1	11/04/2011	1	0,02	0,03	0,7
43	Lab 3	11/04/2011	10	0,02	0,02	Lab 1	11/04/2011	1	0,02	0,04	0,5
44	Lab 3	11/04/2011	10	0,02	0,02	Lab 1	11/04/2011	1	0,02	0,02	1,0
45	Lab 3	11/04/2011	1	0,02	0,03	Lab 1	11/04/2011	1	0,02	0,09	0,3
46	Lab 3	12/04/2011	1	0,02	0,05	Lab 1	12/04/2011	1	0,02	0,07	0,7
47	Lab 3	12/04/2011	10	0,02	0,02	Lab 1	12/04/2011	1	0,02	0,02	1,0
48	Lab 3	12/04/2011	1	0,02	0,05	Lab 1	12/04/2011	1	0,02	0,06	0,8
49	Lab 3	12/04/2011	1	0,02	0,06	Lab 1	12/04/2011	1	0,02	0,09	0,7
50	Lab 3	13/04/2011	1	0,02	0,03	Lab 1	13/04/2011	1	0,02	0,03	1,0
51	Lab 3	13/04/2011	1	0,02	0,12	Lab 1	13/04/2011	1	0,02	0,29	0,4
52	Lab 3	14/04/2011	1	0,02	0,03	Lab 1	14/04/2011	1	0,02	0,07	0,4
53	Lab 3	14/04/2011	10	0,02	0,02	Lab 1	14/04/2011	1	0,02	0,04	0,5
54	Lab 3	14/04/2011	1	0,02	0,06	Lab 1	14/04/2011	10	0,02	0,02	3,0
55	Lab 3	14/04/2011	1	0,02	0,06	Lab 1	14/04/2011	1	0,02	0,09	0,7
56	Lab 3	15/04/2011	1	0,02	0,11	Lab 1	15/04/2011	1	0,02	0,13	0,8
57	Lab 3	15/04/2011	1	0,02	0,08	Lab 1	15/04/2011	1	0,02	0,11	0,7
58	Lab 3	15/04/2011	1	0,02	0,04	Lab 1	15/04/2011	1	0,02	0,03	1,3
59	Lab 3	15/04/2011	1	0,02	0,08	Lab 1	15/04/2011	10	0,02	0,02	4,0
60	Lab 3	15/04/2011	1	0,02	0,07	Lab 1	15/04/2011	1	0,02	0,10	0,7
61	Lab 3	15/04/2011	1	0,02	0,03	Lab 1	15/04/2011	1	0,02	0,02	1,5
62	Lab 3	18/04/2011	1	0,02	0,03	Lab 1	18/04/2011	1	0,02	0,03	1,0
63	Lab 3	18/04/2011	1	0,02	0,06	Lab 1	18/04/2011	1	0,02	0,11	0,5
64	Lab 3	18/04/2011	1	0,02	0,03	Lab 1	18/04/2011	1	0,02	0,04	0,8
65	Lab 3	18/04/2011	1	0,02	0,04	Lab 1	18/04/2011	1	0,02	0,04	1,0
66	Lab 3	20/04/2011	1	0,02	0,05	Lab 1	20/04/2011	1	0,02	0,06	0,8
67	Lab 3	20/04/2011	10	0,02	0,02	Lab 1	20/04/2011	1	0,02	0,03	0,7
68	Lab 3	26/04/2011	10	0,02	0,02	Lab 1	26/04/2011	1	0,02	0,02	1,0
69	Lab 3	26/04/2011	1	0,02	0,05	Lab 1	26/04/2011	1	0,02	0,12	0,4
70	Lab 3	27/04/2011	10	0,02	0,02	Lab 1	27/04/2011	1	0,02	0,04	0,5
71	Lab 3	29/04/2011	10	0,02	0,02	Lab 1	29/04/2011	1	0,02	0,03	0,7
72	Lab 3	29/04/2011	1	0,02	0,19	Lab 1	29/04/2011	1	0,02	0,40	0,5
73	Lab 3	04/05/2011	1	0,02	0,07	Lab 1	04/05/2011	1	0,02	0,08	0,9

Couple de données (même station et délai de prélèvement <3 jours)	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Ratio résultats1 / résultats2
74	Lab_3	05/05/2011	1	0,02	0,09	Lab_1	05/05/2011	1	0,02	0,11	0,8
75	Lab_3	13/05/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	13/05/2011	10	0,02	0,02	1,0
76	Lab_3	16/05/2011	1	0,02	0,04	Lab_1	16/05/2011	1	0,02	0,04	1,0
77	Lab_3	16/05/2011	1	0,02	0,04	Lab_1	16/05/2011	1	0,02	0,03	1,3
78	Lab_3	20/05/2011	1	0,02	0,03	Lab_1	20/05/2011	10	0,02	0,02	1,5
79	Lab_3	20/05/2011	1	0,02	0,08	Lab_1	20/05/2011	1	0,02	0,07	1,1
80	Lab_3	25/05/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	25/05/2011	1	0,02	0,02	1,0
81	Lab_3	25/05/2011	1	0,02	0,03	Lab_1	25/05/2011	1	0,02	0,04	0,8
82	Lab_3	14/09/2011	1	0,02	0,07	Lab_1	14/09/2011	1	0,02	0,10	0,7
83	Lab_3	19/09/2011	1	0,02	0,06	Lab_1	19/09/2011	1	0,02	0,05	1,2
84	Lab_3	20/09/2011	1	0,02	0,03	Lab_1	20/09/2011	1	0,02	0,03	1,0
85	Lab_3	23/09/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	23/09/2011	1	0,02	0,02	1,0
86	Lab_3	23/09/2011	1	0,02	0,06	Lab_1	23/09/2011	1	0,02	0,08	0,8
87	Lab_3	07/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	07/10/2011	1	0,02	0,02	1,0
88	Lab_3	10/10/2011	1	0,02	0,03	Lab_1	10/10/2011	1	0,02	0,03	1,0
89	Lab_3	10/10/2011	1	0,02	0,18	Lab_1	10/10/2011	1	0,02	0,22	0,8
90	Lab_3	10/10/2011	1	0,02	0,06	Lab_1	10/10/2011	1	0,02	0,06	1,0
91	Lab_3	10/10/2011	1	0,02	0,09	Lab_1	10/10/2011	1	0,02	0,09	1,0
92	Lab_3	11/10/2011	1	0,02	0,05	Lab_1	11/10/2011	1	0,02	0,04	1,3
93	Lab_3	11/10/2011	1	0,02	0,06	Lab_1	11/10/2011	1	0,02	0,06	1,0
94	Lab_3	11/10/2011	1	0,02	0,10	Lab_1	11/10/2011	1	0,02	0,13	0,8
95	Lab_3	11/10/2011	1	0,02	0,06	Lab_1	11/10/2011	1	0,02	0,06	1,0
96	Lab_3	12/10/2011	1	0,02	0,03	Lab_1	13/10/2011	1	0,02	0,02	1,5
97	Lab_3	12/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	12/10/2011	1	0,02	0,06	0,3
98	Lab_3	12/10/2011	1	0,02	0,14	Lab_1	12/10/2011	1	0,02	0,12	1,2
99	Lab_3	13/10/2011	1	0,02	0,09	Lab_1	13/10/2011	1	0,02	0,10	0,9
100	Lab_3	13/10/2011	1	0,02	0,06	Lab_1	13/10/2011	1	0,02	0,06	1,0
101	Lab_3	13/10/2011	1	0,02	0,12	Lab_1	13/10/2011	1	0,02	0,11	1,1
102	Lab_3	13/10/2011	1	0,02	0,77	Lab_1	13/10/2011	1	0,02	0,69	1,1
103	Lab_3	18/10/2011	1	0,02	0,34	Lab_1	18/10/2011	1	0,02	0,47	0,7
104	Lab_3	18/10/2011	1	0,02	0,03	Lab_1	18/10/2011	1	0,02	0,03	1,0
105	Lab_3	20/10/2011	1	0,02	0,11	Lab_1	20/10/2011	1	0,02	0,17	0,6
106	Lab_3	20/10/2011	1	0,02	0,09	Lab_1	20/10/2011	1	0,02	0,17	0,5
107	Lab_3	21/10/2011	1	0,02	0,04	Lab_1	21/10/2011	1	0,02	0,04	1,0
108	Lab_3	21/10/2011	1	0,02	0,27	Lab_1	21/10/2011	1	0,02	0,40	0,7
109	Lab_3	21/10/2011	1	0,02	0,18	Lab_1	21/10/2011	1	0,02	0,19	0,9
110	Lab_3	21/10/2011	1	0,02	0,18	Lab_1	21/10/2011	1	0,02	0,30	0,6
111	Lab_3	24/10/2011	1	0,02	0,27	Lab_1	24/10/2011	1	0,02	0,21	1,3
112	Lab_3	24/10/2011	1	0,02	0,03	Lab_1	24/10/2011	1	0,02	0,03	1,0
113	Lab_3	24/10/2011	1	0,02	0,04	Lab_1	24/10/2011	1	0,02	0,03	1,3
114	Lab_3	25/10/2011	1	0,02	0,04	Lab_1	25/10/2011	1	0,02	0,04	1,0
115	Lab_3	26/10/2011	1	0,02	0,03	Lab_1	26/10/2011	1	0,02	0,04	0,8
116	Lab_3	26/10/2011	1	0,02	0,03	Lab_1	26/10/2011	1	0,02	0,02	1,5
117	Lab_3	26/10/2011	1	0,02	0,03	Lab_1	26/10/2011	1	0,02	0,11	0,3
118	Lab_3	27/10/2011	1	0,02	0,05	Lab_1	27/10/2011	1	0,02	0,04	1,3
119	Lab_3	27/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	27/10/2011	1	0,02	0,02	1,0
120	Lab_3	27/10/2011	1	0,02	0,07	Lab_1	27/10/2011	1	0,02	0,10	0,7
121	Lab_3	28/10/2011	1	0,02	0,05	Lab_1	28/10/2011	1	0,02	0,03	1,7
122	Lab_3	03/06/2010	1	0,02	0,15	Lab_2	31/05/2010	1	0,02	0,16	0,9

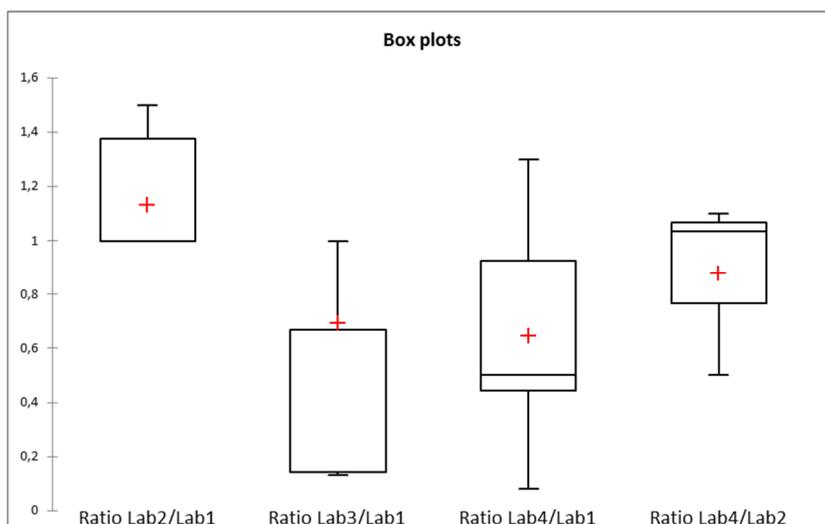
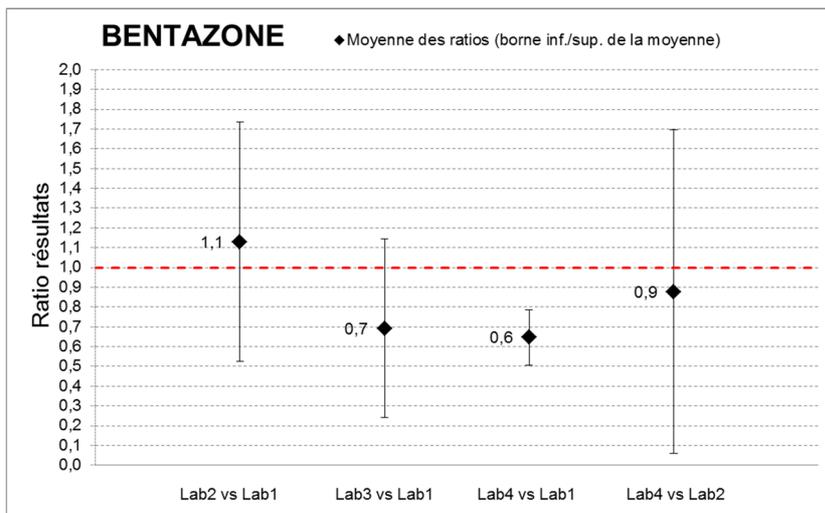
Code analyse : 1 > LQ labo et 10 < LQ labo ; en rouge : donnée non conforme (ratio <0,5 ou >2)

Annexe 8

Synthèse des traitements statistiques pour la bentazone

Calcul des rapports de concentration entre 2 laboratoires :

Comparaison des laboratoires	Lab2 / Lab1	Lab3 / Lab1	Lab4 / Lab1	Lab4 / Lab2
Nombre de couple de données	6	15	25	3
1er quartile	1,0	0,1	0,4	0,8
Médiane	1,0	0,7	0,5	1,0
3ème quartile	1,4	0,7	0,9	1,1
Moyenne sans valeurs aberrantes	1,1	0,7	0,6	0,9
Borne inf. de la moyenne (95%)	0,5	0,2	0,5	0,1
Borne sup. de la moyenne (95%)	1,7	1,1	0,8	1,7
Nombre de valeurs avec ratio < 0,5	1	5	9	0
Nombre de valeurs avec ratio > 2	0	2	0	0
Nombre valeurs aberrantes	0	1	1	0
Période couverte (nombre de couple de données)	2011 (6)	2011 (14)	2011 (25)	2011 (2) et 2012 (1)



Couple de données (même station et délai de prélèvement <3 jours)	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Ratio résultats1 / résultats2
1	Lab_2	06/04/2011	1	0,02	0,28	Lab_1	06/04/2011	1	0,02	1,00	0,3
2	Lab_2	11/04/2011	1	0,02	0,03	Lab_1	11/04/2011	10	0,02	0,02	1,5
3	Lab_2	26/05/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	26/05/2011	1	0,02	0,02	1,0
4	Lab_2	26/05/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	26/05/2011	1	0,02	0,02	1,0
5	Lab_2	04/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	04/10/2011	1	0,02	0,02	1,0
6	Lab_2	05/10/2011	1	0,02	0,14	Lab_1	05/10/2011	1	0,02	0,07	2,0
7	Lab_3	08/04/2011	1	0,02	0,13	Lab_1	08/04/2011	10	0,02	0,02	6,5
8	Lab_3	11/04/2011	1	0,02	0,06	Lab_1	11/04/2011	10	0,02	0,02	3,0
9	Lab_3	05/05/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	05/05/2011	1	0,02	0,02	1,0
10	Lab_3	20/05/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	20/05/2011	1	0,02	0,03	0,7
11	Lab_3	23/09/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	23/09/2011	1	0,02	0,04	0,5
12	Lab_3	10/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	10/10/2011	1	0,02	0,14	0,1
13	Lab_3	12/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	12/10/2011	1	0,02	0,03	0,7
14	Lab_3	21/10/2011	1	0,02	0,04	Lab_1	21/10/2011	1	0,02	0,30	0,1
15	Lab_3	21/10/2011	1	0,02	0,04	Lab_1	21/10/2011	1	0,02	0,29	0,1
16	Lab_3	21/10/2011	1	0,02	0,04	Lab_1	21/10/2011	1	0,02	0,29	0,1
17	Lab_3	21/10/2011	1	0,02	0,04	Lab_1	21/10/2011	1	0,02	0,30	0,1
18	Lab_3	24/10/2011	1	0,02	0,04	Lab_1	24/10/2011	1	0,02	0,06	0,7
19	Lab_3	24/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	24/10/2011	1	0,02	0,03	0,7
20	Lab_3	26/10/2011	1	0,02	0,03	Lab_1	26/10/2011	1	0,02	0,05	0,6
21	Lab_3	27/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	27/10/2011	1	0,02	0,03	0,7
22	Lab_4	18/04/2011	1	0,02	0,09	Lab_1	18/04/2011	1	0,02	0,11	0,8
23	Lab_4	26/04/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	26/04/2011	1	0,02	0,04	0,5
24	Lab_4	05/05/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	05/05/2011	1	0,02	0,04	0,5
25	Lab_4	05/05/2011	1	0,02	0,04	Lab_1	05/05/2011	1	0,02	0,09	0,4
26	Lab_4	09/05/2011	1	0,02	0,10	Lab_1	09/05/2011	1	0,02	0,16	0,6
27	Lab_4	10/05/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	10/05/2011	1	0,02	0,25	0,1
28	Lab_4	10/05/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	10/05/2011	1	0,02	0,08	0,3
29	Lab_4	10/05/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	10/05/2011	1	0,02	0,06	0,3
30	Lab_4	10/05/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	10/05/2011	1	0,02	0,03	0,7
31	Lab_4	10/05/2011	1	0,02	0,05	Lab_1	11/05/2011	1	0,02	0,11	0,5
32	Lab_4	11/05/2011	1	0,02	0,03	Lab_1	11/05/2011	1	0,02	0,08	0,4
33	Lab_4	11/05/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	11/05/2011	10	0,02	0,02	1,0
34	Lab_4	12/05/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	12/05/2011	1	0,02	0,04	0,5
35	Lab_4	20/05/2011	1	0,02	0,50	Lab_1	20/05/2011	1	0,02	0,54	0,9
36	Lab_4	23/05/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	23/05/2011	10	0,02	0,02	1,0
37	Lab_4	26/09/2011	1	0,02	0,05	Lab_1	26/09/2011	1	0,02	0,10	0,5
38	Lab_4	26/09/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	26/09/2011	1	0,02	0,04	0,5
39	Lab_4	29/09/2011	1	0,02	0,03	Lab_1	29/09/2011	1	0,02	0,08	0,4
40	Lab_4	29/09/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	29/09/2011	1	0,02	0,06	0,4
41	Lab_4	04/10/2011	1	0,02	0,04	Lab_1	04/10/2011	1	0,02	0,03	1,4
42	Lab_4	05/10/2011	1	0,02	0,03	Lab_1	05/10/2011	10	0,02	0,02	1,3
43	Lab_4	07/10/2011	1	0,02	0,05	Lab_1	10/10/2011	1	0,02	0,04	1,2
44	Lab_4	14/10/2011	1	0,02	0,47	Lab_1	14/10/2011	1	0,02	0,37	1,3
45	Lab_4	17/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	17/10/2011	1	0,02	0,03	0,7
46	Lab_4	20/10/2011	1	0,02	0,07	Lab_1	20/10/2011	1	0,02	0,06	1,1
47	Lab_4	18/09/2001	10	0,02	0,05	Lab_2	17/09/2001	1	0,02	0,10	0,5
48	Lab_4	20/05/2011	1	0,02	0,18	Lab_2	23/05/2011	1	0,02	0,16	1,1
49	Lab_4	22/02/2012	1	0,02	0,03	Lab_2	20/02/2012	1	0,02	0,03	1,0

Code analyse : 1 > LQ labo et 10 < LQ labo ; en rouge : donnée non conforme (ratio <0,5 ou >2)

Annexe 9

Synthèse des traitements statistiques pour le bisphenol A

Couple de données (même station et délai de prélèvement <3 jours)	Laboratoire 1					Laboratoire 2					
	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	
	1	autre Lab	16/10/2013	10	0,500	0,500	autre Lab	16/10/2013	10	0,200	0,200
	2	autre Lab	03/07/2014	10	0,500	0,500	autre Lab	03/07/2014	10	0,200	0,200
3	autre Lab	01/12/2014	10	0,500	0,500	autre Lab	01/12/2014	10	0,200	0,200	

3 couples de données (pour chacun 2 laboratoires différents), uniquement des résultats inférieurs au seuil de quantification

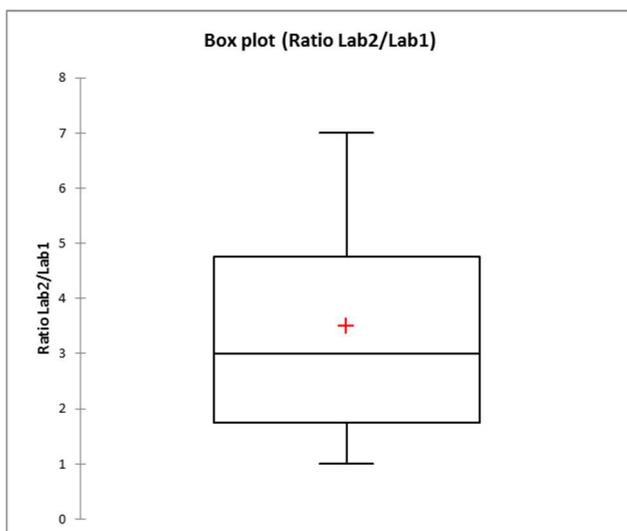
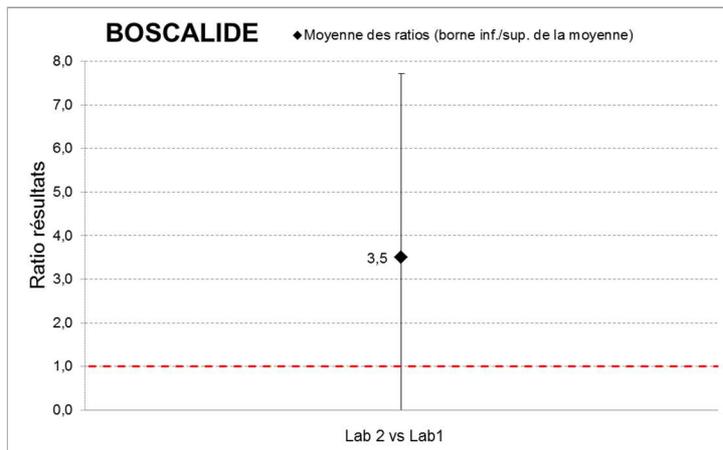
Code analyse : 1 > LQ labo et 10 < LQ labo

Annexe 10

Synthèse des traitements statistiques pour le boscalide

Calcul des rapports de concentration entre 2 laboratoires :

Comparaison des laboratoires	Lab2 / Lab1
Nombre de couple de données	5
1er quartile	1,8
Médiane	3,0
3ème quartile	4,8
Moyenne sans valeurs aberrantes	3,5
Borne inf. de la moyenne (95%)	-0,7
Borne sup. de la moyenne (95%)	7,7
Nombre de valeurs avec ratio < 0,5	0
Nombre de valeurs avec ratio > 2	4
Nombre valeurs aberrantes	1
Période couverte (nombre de couple de données)	2011 (5)



Recherche d'effets laboratoires à travers l'exploitation de la base ADES

Couple de données (même station et délai de prélèvement <3 jours)	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Ratio résultat1 / résultat2
1	Lab_2	10/05/2011	1	0,020	0,020	Lab_1	10/05/2011	10	0,020	0,020	1,0
2	Lab_2	10/05/2011	1	0,020	0,140	Lab_1	10/05/2011	10	0,020	0,020	7,0
3	Lab_2	16/05/2011	1	0,020	0,550	Lab_1	16/05/2011	10	0,020	0,020	27,5
4	Lab_2	26/05/2011	1	0,020	0,080	Lab_1	26/05/2011	10	0,020	0,020	4,0
5	Lab_2	22/11/2011	1	0,020	0,060	Lab_1	22/11/2011	1	0,020	0,030	2,0

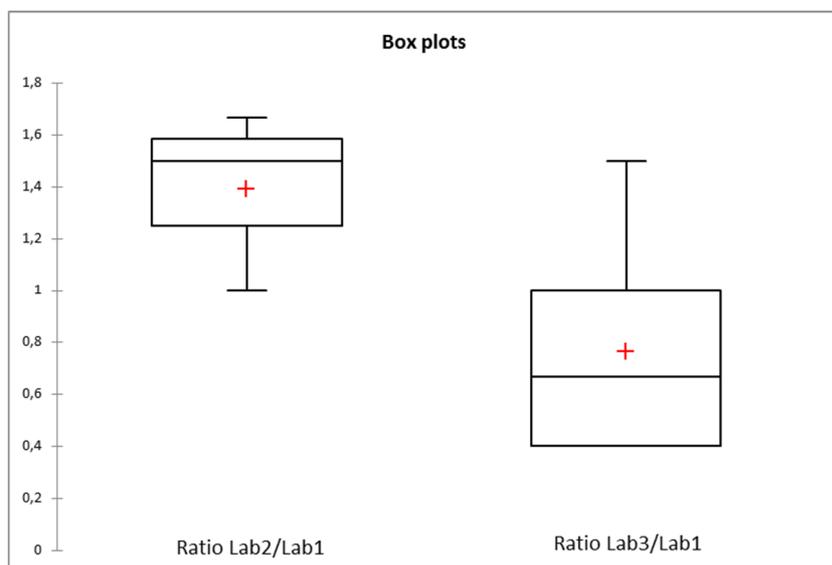
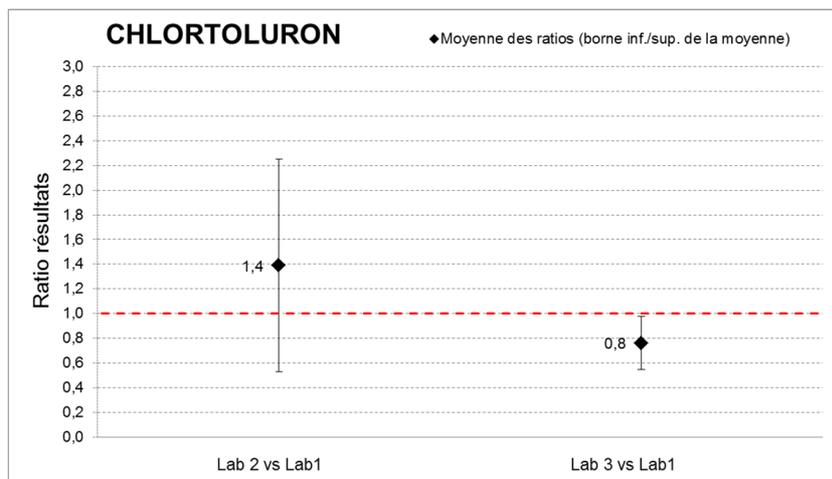
Code analyse : 1 > LQ labo et 10 < LQ labo ; en rouge : donnée non conforme (ratio <0,5 ou >2)

Annexe 11

Synthèse des traitements statistiques pour le chlortoluron

Calcul des rapports de concentration entre 2 laboratoires :

Comparaison des laboratoires	Lab2 / Lab1	Lab3 / Lab1	Lab2 / Lab3
Nombre de couple de données	3	15	0
1er quartile	1,3	0,4	-
Médiane	1,5	0,7	-
3ème quartile	1,6	1,0	-
Moyenne sans valeurs aberrantes	1,4	0,8	-
Borne inf. de la moyenne (95%)	0,5	0,5	-
Borne sup. de la moyenne (95%)	2,3	1,0	-
Nombre de valeurs avec ratio < 0,5	0	5	-
Nombre de valeurs avec ratio > 2	0	0	-
Nombre valeurs aberrantes	0	0	-
Période couverte (nombre de couple de données)	2011 (3)	2011 (15)	-



Recherche d'effets laboratoires à travers l'exploitation de la base ADES

Couple de données (même station et délai de prélèvement <3 jours)	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Ratio résultat1 / résultat2
1	Lab_2	19/05/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	19/05/2011	10	0,02	0,02	1,0
2	Lab_2	26/05/2011	1	0,02	0,05	Lab_1	26/05/2011	1	0,02	0,03	1,7
3	Lab_2	26/05/2011	1	0,02	0,03	Lab_1	26/05/2011	10	0,02	0,02	1,5
4	Lab_3	05/04/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	05/04/2011	1	0,02	0,05	0,4
5	Lab_3	05/04/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	05/04/2011	1	0,02	0,02	1,0
6	Lab_3	19/04/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	19/04/2011	1	0,02	0,02	1,0
7	Lab_3	05/05/2011	1	0,02	0,02	Lab_1	05/05/2011	1	0,02	0,03	0,7
8	Lab_3	05/05/2011	1	0,02	0,03	Lab_1	05/05/2011	10	0,02	0,02	1,5
9	Lab_3	15/09/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	15/09/2011	1	0,02	0,02	1,0
10	Lab_3	07/10/2011	1	0,02	0,03	Lab_1	07/10/2011	1	0,02	0,04	0,8
11	Lab_3	13/10/2011	1	0,02	0,03	Lab_1	13/10/2011	1	0,02	0,02	1,5
12	Lab_3	21/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	21/10/2011	1	0,02	0,05	0,4
13	Lab_3	21/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	21/10/2011	1	0,02	0,04	0,5
14	Lab_3	21/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	21/10/2011	1	0,02	0,05	0,4
15	Lab_3	21/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	21/10/2011	1	0,02	0,04	0,5
16	Lab_3	21/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	21/10/2011	1	0,02	0,05	0,4
17	Lab_3	21/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	21/10/2011	1	0,02	0,05	0,4
18	Lab_3	26/10/2011	10	0,02	0,02	Lab_1	27/10/2011	1	0,02	0,02	1,0

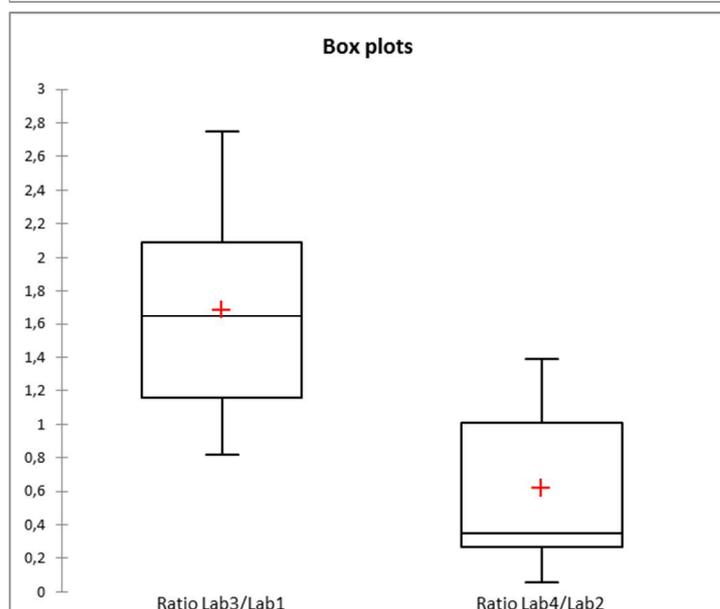
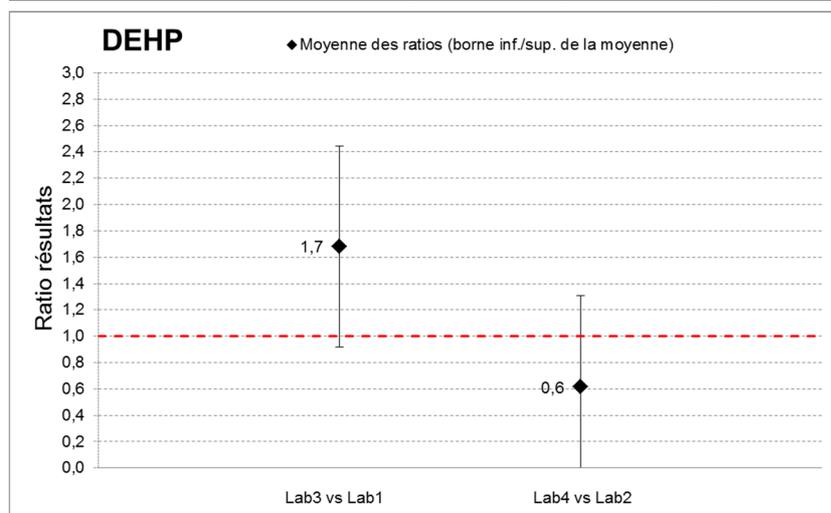
Code analyse : 1 > LQ labo et 10 < LQ labo ; en rouge : donnée non conforme (ratio <0,5 ou >2)

Annexe 12

Synthèse des traitements statistiques pour le di(2-ethylhexyl)phtalate (DEHP)

Calcul des rapports de concentration entre 2 laboratoires :

Comparaison des laboratoires	Lab3 / Lab1	Lab4 / Lab2	Lab8 / Lab3
Nombre de couple de données	6	5	1
1er quartile	1,2	0,3	0,04
Médiane	1,7	0,3	0,04
3ème quartile	2,1	1,0	0,04
Moyenne sans valeurs aberrantes	1,7	0,6	0,04
Borne inf. de la moyenne (95%)	0,9	-0,1	
Borne sup. de la moyenne (95%)	2,4	1,3	
Nombre de valeurs avec ratio < 0,5	0	3	
Nombre de valeurs avec ratio > 2	2	0	
Nombre valeurs aberrantes	0	0	
Période couverte (nombre de couple de données)	2011 (6)	2011 (5)	2013 (1)



Recherche d'effets laboratoires à travers l'exploitation de la base ADES

Couple de données (même station et délai de prélèvement <3 jours)	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Ratio résultat1 / résultat2
1	Lab_3	20/05/2011	10	0,50	0,50	Lab_1	20/05/2011	1	0,40	0,61	0,8
2	Lab_3	07/09/2011	1	0,50	1,10	Lab_1	07/09/2011	10	0,40	0,40	2,8
3	Lab_3	19/09/2011	1	0,50	0,89	Lab_1	19/09/2011	10	0,40	0,40	2,2
4	Lab_3	19/09/2011	1	0,50	0,65	Lab_1	19/09/2011	10	0,40	0,40	1,6
5	Lab_3	23/09/2011	1	0,50	0,67	Lab_1	23/09/2011	10	0,40	0,40	1,7
6	Lab_3	26/09/2011	10	0,50	0,50	Lab_1	26/09/2011	1	0,40	0,50	1,0
7	Lab_4	14/04/2011	10	0,40	0,40	Lab_2	14/04/2011	1	1,00	6,90	0,1
8	Lab_4	20/04/2011	10	0,40	0,40	Lab_2	20/04/2011	1	1,00	1,15	0,3
9	Lab_4	10/05/2011	1	0,40	1,01	Lab_2	10/05/2011	10	1,00	1,00	1,0
10	Lab_4	18/05/2011	10	0,40	0,40	Lab_2	18/05/2011	1	1,00	1,50	0,3
11	Lab_4	16/11/2011	1	0,40	1,39	Lab_2	16/11/2011	10	1,00	1,00	1,4
12	Lab_8	23/10/2013	10	0,10	0,10	Lab_3	21/10/2013	1	0,10	2,33	0,04

Code analyse : 1 > LQ labo et 10 < LQ labo ; en rouge : donnée non conforme (ratio <0,5 ou >2)

Annexe 13

Synthèse des traitements statistiques pour le diflufenicanil

Couple de données (même station et délai de prélèvement de 3 jours)	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Ratio résultat1 / résultat2
1	Autre labo	23/12/2009	1		0,015	Lab 3	23/12/2009	1		0,015	1,0

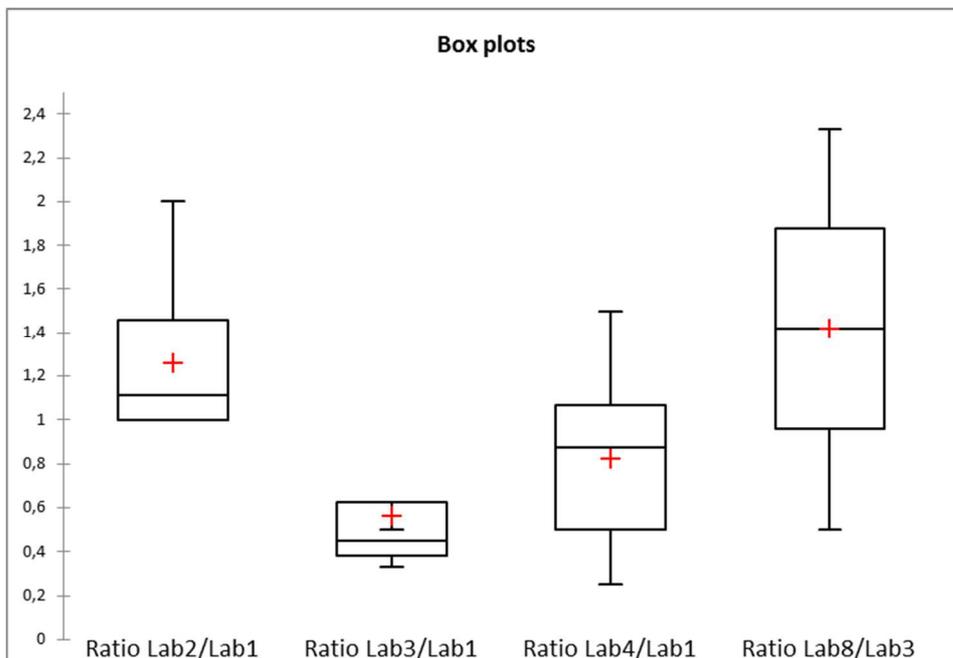
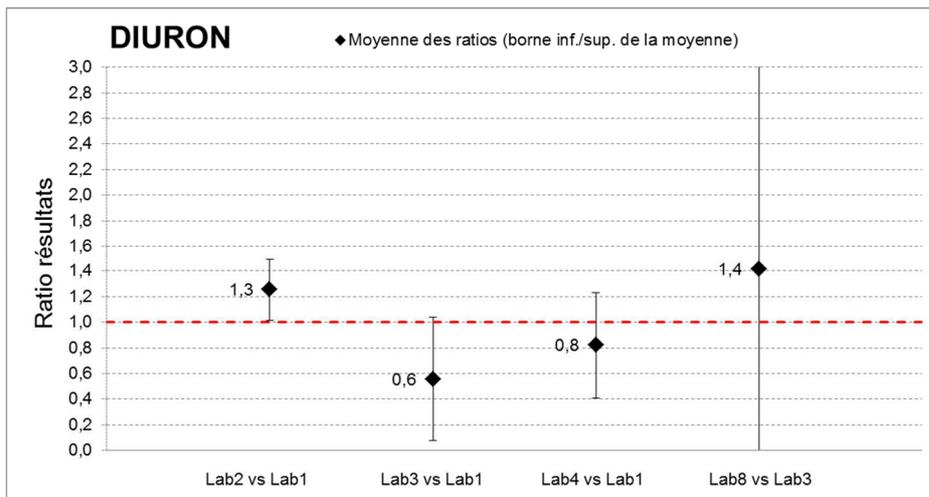
Code analyse : 1 > LQ labo et 10 < LQ labo ; en rouge : donnée non conforme (ratio <0,5 ou >2)

Annexe 14

Synthèse des traitements statistiques pour le diuron

Calcul des rapports de concentration entre 2 laboratoires :

Comparaison des laboratoires	Lab2 / Lab1	Lab3 / Lab1	Lab4 / Lab1	Lab8 / Lab3
Nombre de couple de données	11	4	8	2
1er quartile	1,0	0,4	0,5	1,0
Médiane	1,1	0,5	0,9	1,4
3ème quartile	1,5	0,6	1,1	1,9
Moyenne sans valeurs aberrantes	1,3	0,6	0,8	1,4
Borne inf. de la moyenne (95%)	1,0	0,1	0,4	-10,2
Borne sup. de la moyenne (95%)	1,5	1,0	1,2	13,1
Nombre de valeurs avec ratio < 0,5	1	2	1	0
Nombre de valeurs avec ratio > 2	0	0	1	1
Nombre valeurs aberrantes	1	0	1	0
Période couverte (nombre de couple de données)	2011 (11)	2011 (4)	2011 (8)	2010 (1) 2012 (1)



Couple de données (même station et délai de prélèvement <3 jours)	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Ratio résultat1 / résultat2
1	Lab_2	05/04/2011	1	0,020	0,040	Lab_1	05/04/2011	1	0,020	0,030	1,3
2	Lab_2	06/04/2011	1	0,020	0,020	Lab_1	06/04/2011	10	0,020	0,020	1,0
3	Lab_2	07/04/2011	1	0,020	0,030	Lab_1	07/04/2011	10	0,020	0,020	1,5
4	Lab_2	11/04/2011	1	0,020	0,040	Lab_1	11/04/2011	10	0,020	0,020	2,0
5	Lab_2	12/04/2011	1	0,020	0,020	Lab_1	12/04/2011	10	0,020	0,020	1,0
6	Lab_2	12/04/2011	1	0,020	0,090	Lab_1	12/04/2011	10	0,020	0,020	4,5
7	Lab_2	20/04/2011	1	0,020	0,020	Lab_1	20/04/2011	10	0,020	0,020	1,0
8	Lab_2	26/05/2011	1	0,020	0,030	Lab_1	26/05/2011	1	0,020	0,030	1,0
9	Lab_2	05/10/2011	1	0,020	0,030	Lab_1	05/10/2011	1	0,020	0,020	1,5
10	Lab_2	11/10/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	11/10/2011	1	0,020	0,020	1,0
11	Lab_2	11/10/2011	1	0,020	0,110	Lab_1	11/10/2011	1	0,020	0,090	1,2
12	Lab_3	07/10/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	07/10/2011	1	0,020	0,040	0,5
13	Lab_3	21/10/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	21/10/2011	1	0,020	0,050	0,4
14	Lab_3	21/10/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	21/10/2011	1	0,020	0,060	0,3
15	Lab_3	28/10/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	28/10/2011	1	0,020	0,020	1,0
16	Lab_4	21/04/2011	1	0,020	0,100	Lab_1	21/04/2011	10	0,020	0,020	5,0
17	Lab_4	28/04/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	28/04/2011	1	0,020	0,080	0,3
18	Lab_4	04/05/2011	1	0,020	0,050	Lab_1	04/05/2011	1	0,020	0,040	1,3
19	Lab_4	23/05/2011	1	0,020	0,030	Lab_1	23/05/2011	1	0,020	0,020	1,5
20	Lab_4	22/09/2011	1	0,020	0,070	Lab_1	22/09/2011	1	0,020	0,080	0,9
21	Lab_4	28/09/2011	1	0,020	0,053	Lab_1	28/09/2011	1	0,020	0,060	0,9
22	Lab_4	12/10/2011	1	0,020	0,020	Lab_1	12/10/2011	1	0,020	0,040	0,5
23	Lab_4	17/10/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	17/10/2011	1	0,020	0,040	0,5
24	Lab_8	26/07/2010	1	0,020	0,070	Lab_3	27/07/2010	1	0,020	0,030	2,3
25	Lab_8	10/04/2012	10	0,020	0,005	Lab_3	13/04/2012	1	0,010	0,010	0,5

Code analyse : 1 > LQ labo et 10 < LQ labo ; en rouge : donnée non conforme (ratio <0,5 ou >2)

Annexe 15

Synthèse des traitements statistiques pour le glyphosate

Couple de données (même station et délai de prélèvement <3 jours)	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Ratio résultat1 / résultat2
1	Autre Labo	05/07/2006	1		0,20	Autre Labo	05/07/2006	10		0,10	2,0
2	Autre Labo	05/07/2006	1		0,45	Autre Labo	05/07/2006	10		0,10	4,5
3	Autre Labo	15/10/2007	1	0,10	0,27	Autre Labo	17/10/2007	10		0,10	2,7
4	Autre Labo	24/03/2010	1		0,12	Lab_3	25/03/2010	10	0,10	0,10	1,2
5	Autre Labo	06/08/2010	1		0,10	Lab_3	03/08/2010	10	0,10	0,10	1,0
6	Autre Labo	21/06/2012	1	0,05	0,06	Autre Labo	21/06/2012	10		0,05	1,2
7	Lab_4	29/08/2012	1	0,05	0,14	Autre Labo	27/08/2012	10	0,05	0,05	2,7
8	Lab_3	07/03/2013	1	0,02	0,14	Autre Labo	04/03/2013	10		0,05	2,8
9	Autre Labo	04/11/2014	1		0,48	Lab_3	05/11/2014	1	0,02	0,13	3,7
10	Autre Labo	17/06/2015	1		0,05	Autre Labo	16/06/2015	10		0,05	1,0
11	Lab_2	21/07/2015	1	0,03	0,07	Autre Labo	21/07/2015	10	0,05	0,05	1,4

Code analyse : 1 > LQ labo et 10 < LQ labo ; en rouge : donnée non conforme (ratio <0,5 ou >2)

Annexe 16

Synthèse des traitements statistiques pour l'hydroxyterbuthylazine

Couple de données (même station et délai de prélèvement <3 jours)	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Ratio résultat1 / résultat2
1	Autre labo	03/07/2009	1	Autre labo	0,060	Autre labo	01/07/2009	10	0,020	0,020	3,0
2	Lab_8	17/09/2009	1	Autre labo	0,020	Lab_3	15/09/2009	10	0,020	0,020	1,0
3	Autre labo	06/10/2009	1		0,050	Lab_8	07/10/2009	10	0,020	0,020	2,5
4	Autre labo	25/03/2010	10	0,010	0,020	Autre labo	24/03/2010	1		0,020	1,0
5	Autre labo	20/05/2010	1	Autre labo	0,060	Lab_2	18/05/2010	10	0,020	0,020	3,0
6	Autre labo	20/05/2010	1	Autre labo	0,050	Lab_2	17/05/2010	10	0,020	0,020	2,5
7	Autre labo	09/07/2010	1		0,040	Lab_8	12/07/2010	10	0,020	0,020	2,0
8	Lab_2	23/02/2011	1	0,020	0,020	Autre labo	22/02/2011	1		0,006	3,3
9	Autre labo	14/04/2011	1	Autre labo	0,040	Lab_2	13/04/2011	1	0,020	0,030	1,3
10	Lab_2	07/07/2011	1	0,020	0,060	Autre labo	05/07/2011	1		0,060	1,0
11	Lab_2	20/02/2012	1	0,020	0,040	Lab_4	24/02/2012	10	0,025	0,025	1,6
12	Lab_2	22/03/2012	1	0,020	0,040	Autre labo	20/03/2012	1		0,030	1,3
13	Lab_8	24/07/2012	1	Autre labo	0,020	Autre labo	24/07/2012	10	0,005	0,005	4,0
14	Lab_2	29/05/2013	1	0,020	0,020	Autre labo	30/05/2013	10	Autre labo	0,010	2,0
15	Lab_3	21/10/2013	1	0,020	0,020	Lab_8	23/10/2013	1	Autre labo	0,018	1,1
16	Autre labo	18/03/2014	1		0,043	Lab_2	18/03/2014	1	0,020	0,030	1,4
17	Lab_2	03/06/2014	1	0,020	0,040	Autre labo	03/06/2014	10	Autre labo	0,020	2,0
18	Lab_2	04/06/2014	1	0,020	0,020	Autre labo	02/06/2014	10	0,020	0,020	1,0
19	Autre labo	10/07/2014	1	Autre labo	0,021	Lab_2	07/07/2014	10	0,020	0,020	1,1
20	Lab_8	21/10/2014	1	Autre labo	0,016	Autre labo	21/10/2014	1	0,005	0,016	1,0
21	Lab_2	09/06/2015	1	0,020	0,030	Autre labo	09/06/2015	10	Autre labo	0,020	1,5
22	Lab_2	09/06/2015	1	0,020	0,030	Autre labo	09/06/2015	10	Autre labo	0,020	1,5

Code analyse : 1 > LQ labo et 10 < LQ labo ; en rouge : donnée non conforme (ratio <0,5 ou >2)

Annexe 17

Synthèse des traitements statistiques pour l'imidaclopride

Couple de données (même station et délai de prélèvement <3 jours)	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Ratio résultat1 / résultat2
1	Lab_2	20/05/2008	1	0,050	0,060	Autre Labo	20/05/2008	10	0,050	0,050	1,2
2	Autre Labo	20/03/2012	1		0,030	Lab_2	22/03/2012	10	0,020	0,020	1,5
3	Lab_2	09/10/2012	1	0,020	0,120	Lab_2	12/10/2012	1	0,050	0,070	1,7
4	Lab_2	20/11/2013	1	0,050	0,790	Autre Labo	19/11/2013	1		0,060	13,2
5	Autre Labo	27/11/2014	1		0,150	Lab_2	27/11/2014	1	0,010	0,130	1,2
6	Autre Labo	21/05/2015	10	0,020	0,020	Lab_2	18/05/2015	1	0,010	0,020	1,0

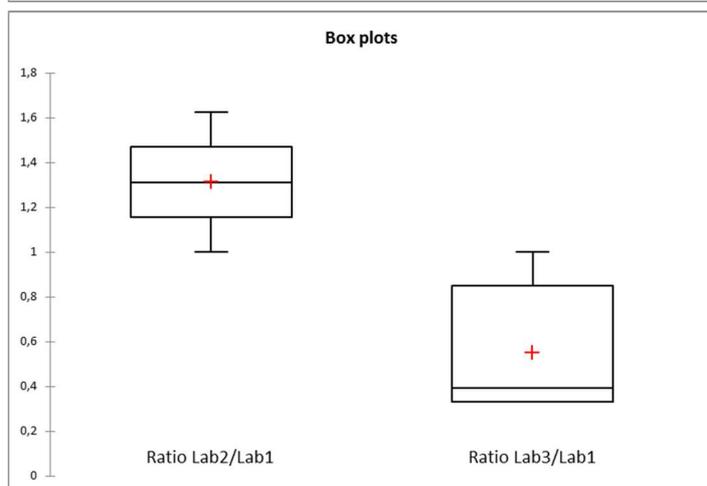
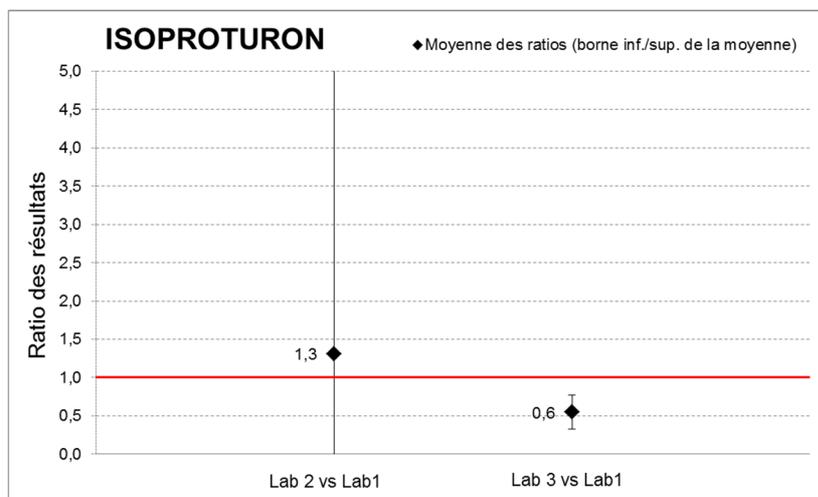
Code analyse : 1 > LQ labo et 10 < LQ labo ; en rouge : donnée non conforme (ratio <0,5 ou >2)

Annexe 18

Synthèse des traitements statistiques pour l'isoproturon

Calcul des rapports de concentration entre 2 laboratoires :

Comparaison des laboratoires	Lab2 / Lab1	Lab3 / Lab1
Nombre de couple de données	2	10
1er quartile	1,2	0,3
Médiane	1,3	0,4
3ème quartile	1,5	0,9
Moyenne sans valeurs aberrantes	1,3	0,6
Borne inf. de la moyenne (95%)	-2,7	0,3
Borne sup. de la moyenne (95%)	5,3	0,8
Nombre de valeurs avec ratio < 0,5	0	7
Nombre de valeurs avec ratio > 2	0	0
Nombre valeurs aberrantes	0	0
Période couverte (nombre de couple de données)	2011 (2)	2011 (10)



Recherche d'effets laboratoires à travers l'exploitation de la base ADES

Couple de données (même station et délai de prélèvement <3 jours)	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Ratio résultat1 / résultat2
1	Lab_2	12/04/2011	1	0,020	0,030	Lab_1	12/04/2011	1	0,020	0,030	1,0
2	Lab_2	05/12/2011	1	0,020	0,130	Lab_1	05/12/2011	1	0,020	0,080	1,6
3	Lab_3	11/04/2011	1	0,020	0,340	Lab_1	11/04/2011	1	0,020	0,890	0,4
4	Lab_3	21/10/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	21/10/2011	1	0,020	0,060	0,3
5	Lab_3	21/10/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	21/10/2011	1	0,020	0,050	0,4
6	Lab_3	21/10/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	21/10/2011	1	0,020	0,060	0,3
7	Lab_3	21/10/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	21/10/2011	1	0,020	0,050	0,4
8	Lab_3	21/10/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	21/10/2011	1	0,020	0,060	0,3
9	Lab_3	21/10/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	21/10/2011	1	0,020	0,060	0,3
10	Lab_3	26/10/2011	1	0,020	0,040	Lab_1	26/10/2011	1	0,020	0,040	1,0
11	Lab_3	27/10/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	27/10/2011	1	0,020	0,020	1,0
12	Lab_3	28/10/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	28/10/2011	1	0,020	0,020	1,0

Code analyse : 1 > LQ labo et 10 < LQ labo ; en rouge : donnée non conforme (ratio <0,5 ou >2)

Annexe 19

Synthèse des traitements statistiques pour le métholachlore ESA

Couple de données (même station et délai de prélèvement <3 jours)	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Ratio résultat1 / résultat2
1	Autre labo	27/05/2014	1	0,100	3,000	Autre labo	27/05/2014	1		3,000	1,0
2	Autre labo	13/10/2014	1	0,100	2,600	Autre labo	13/10/2014	1		2,500	1,0
3	Autre labo	14/10/2014	1		0,110	Autre labo	15/10/2014	1		0,084	1,3
4	Autre labo	15/10/2014	1		0,808	Autre labo	15/10/2014	1	0,100	0,440	1,8
5	Autre labo	13/04/2015	1		0,870	Autre labo	16/04/2015	1	0,100	0,580	1,5
6	Autre labo	17/06/2015	1		0,155	Autre labo	15/06/2015	1		0,122	1,3
7	Autre labo	29/09/2015	1	0,050	0,260	Autre labo	28/09/2015	1		0,212	1,2
8	Autre labo	30/09/2015	1	0,050	0,320	Autre labo	28/09/2015	1		0,266	1,2

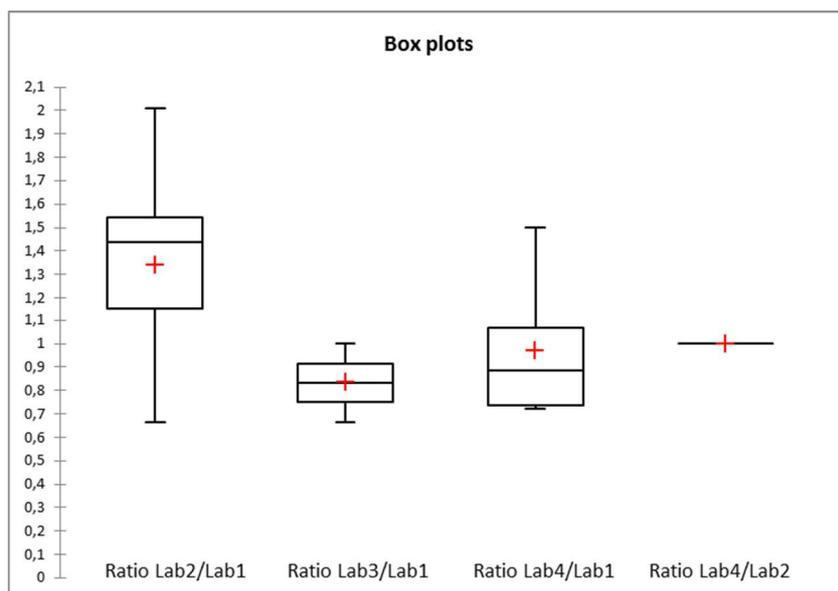
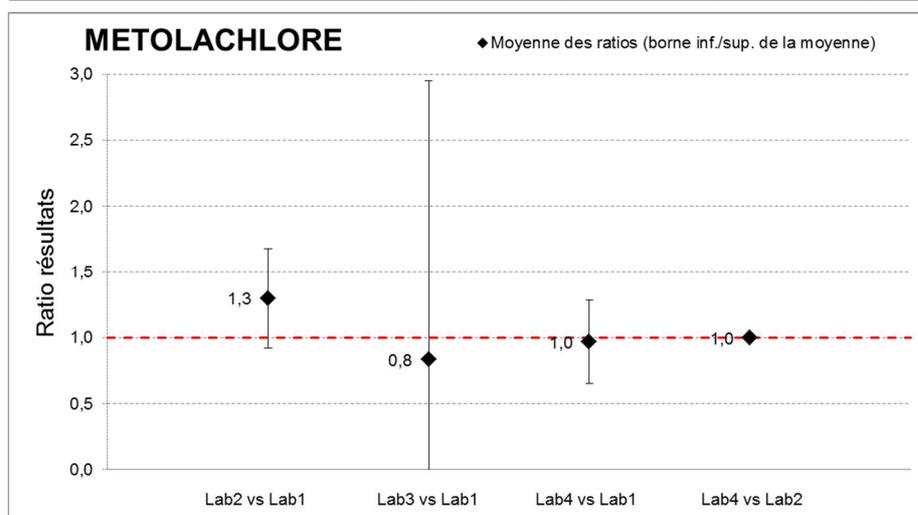
Code analyse : 1 > LQ labo et 10 < LQ labo ; en rouge : donnée non conforme (ratio <0,5 ou >2)

Annexe 20

Synthèse des traitements statistiques pour le métholachlore

Calcul des rapports de concentration entre 2 laboratoires :

Comparaison des laboratoires	Lab2 / Lab1	Lab3 / Lab1	Lab4 / Lab1	Lab4 / Lab2
Nombre de couple de données	8	2	6	1
1er quartile	1,1	0,8	0,7	1,0
Médiane	1,4	0,8	0,9	1,0
3ème quartile	1,5	0,9	1,1	1,0
Moyenne sans valeurs aberrantes	1,3	0,8	1,0	1,0
Borne inf. de la moyenne (95%)	1,0	-1,3	0,7	-
Borne sup. de la moyenne (95%)	1,7	3,0	1,3	-
Nombre de valeurs avec ratio < 0,5	0	0	0	0
Nombre de valeurs avec ratio > 2	1	0	0	0
Nombre valeurs aberrantes	0	0	0	0
Période couverte (nombre de couple de données)	2011 (8)	2011 (2)	2011 (6)	2005 (1)



Couple de données (même station et délai de prélèvement <3 jours)	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Ratio résultat1 / résultat2
1	Lab_2	06/04/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	06/04/2011	1	0,020	0,030	0,7
2	Lab_2	11/04/2011	1	0,020	0,050	Lab_1	11/04/2011	1	0,020	0,030	1,7
3	Lab_2	26/04/2011	1	0,020	0,110	Lab_1	26/04/2011	1	0,020	0,080	1,4
4	Lab_2	12/05/2011	1	0,020	0,201	Lab_1	12/05/2011	1	0,020	0,100	2,0
5	Lab_2	03/10/2011	1	0,020	0,030	Lab_1	03/10/2011	10	0,020	0,020	1,5
6	Lab_2	03/10/2011	1	0,020	0,050	Lab_1	03/10/2011	1	0,020	0,070	0,7
7	Lab_2	05/10/2011	1	0,020	0,220	Lab_1	05/10/2011	1	0,020	0,170	1,3
8	Lab_2	25/10/2011	1	0,020	0,090	Lab_1	25/10/2011	1	0,020	0,060	1,5
9	Lab_3	11/04/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	11/04/2011	1	0,020	0,020	1,0
10	Lab_3	29/04/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	29/04/2011	1	0,020	0,030	0,7
11	Lab_4	18/04/2011	1	0,020	0,040	Lab_1	18/04/2011	1	0,020	0,040	1,0
12	Lab_4	11/05/2011	1	0,020	0,120	Lab_1	11/05/2011	1	0,020	0,110	1,1
13	Lab_4	25/05/2011	1	0,020	0,030	Lab_1	25/05/2011	1	0,020	0,020	1,5
14	Lab_4	05/10/2011	1	0,020	0,062	Lab_1	05/10/2011	1	0,020	0,080	0,8
15	Lab_4	05/10/2011	1	0,020	0,130	Lab_1	05/10/2011	1	0,020	0,180	0,7
16	Lab_4	20/10/2011	1	0,020	0,065	Lab_1	20/10/2011	1	0,020	0,090	0,7
17	Lab_4	23/06/2005	1	0,020	0,020	Lab_2	23/06/2005	1	0,020	0,020	1,0

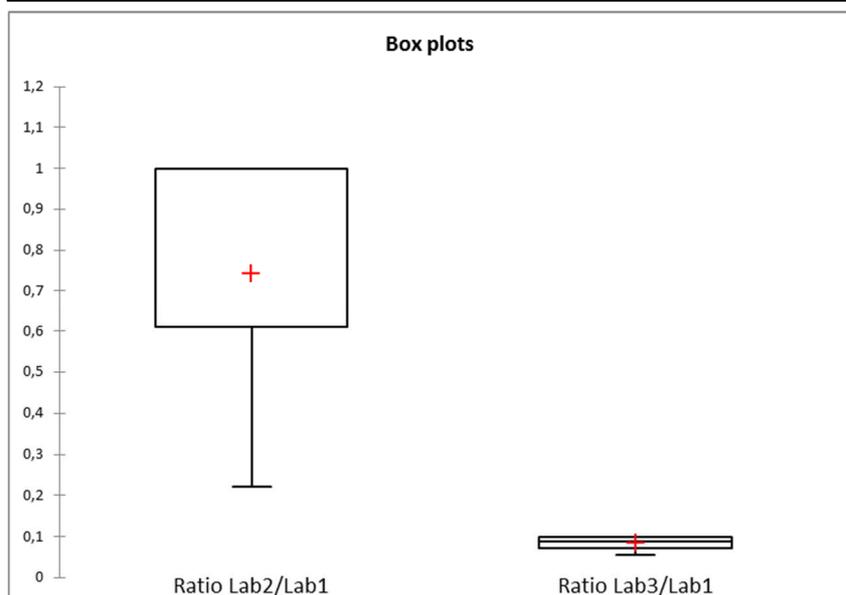
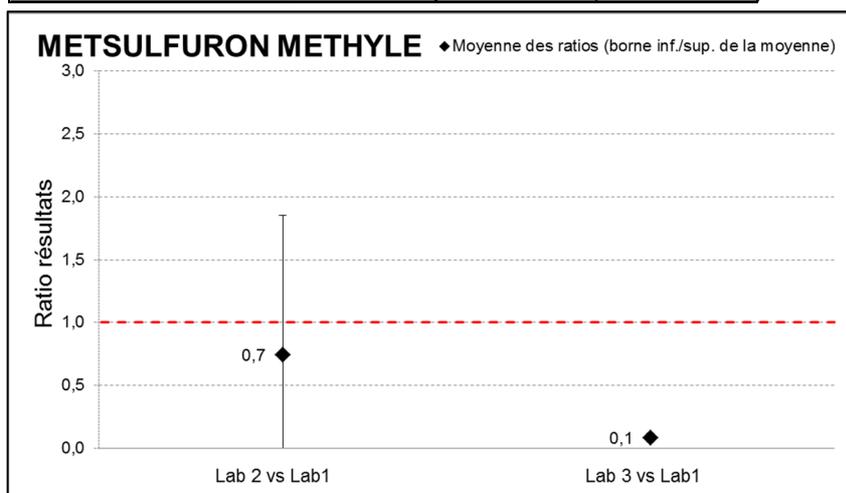
Code analyse : 1 > LQ labo et 10 < LQ labo ; en rouge : donnée non conforme (ratio <0,5 ou >2)

Annexe 21

Synthèse des traitements statistiques pour le metsulfuron méthyle

Calcul des rapports de concentration entre 2 laboratoires :

Comparaison des laboratoires	Lab2 / Lab1	Lab3 / Lab1
Nombre de couple de données	3	4
1er quartile	0,6	0,1
Médiane	1,0	0,1
3ème quartile	1,0	0,1
Moyenne sans valeurs aberrantes	0,7	0,1
Borne inf. de la moyenne (95%)	-0,4	0,0
Borne sup. de la moyenne (95%)	1,9	0,1
Nombre de valeurs avec ratio < 0,5	1	4
Nombre de valeurs avec ratio > 2	0	0
Nombre valeurs aberrantes	0	0
Période couverte (nombre de couple de données)	2011 (3)	2011 (4)



Couple de données (même station et délai de prélèvement <3 jours)	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Ratio résultat1 / résultat2
1	Lab_2	11/04/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	11/04/2011	1	0,020	0,090	0,2
2	Lab_2	09/05/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	09/05/2011	1	0,020	0,020	1,0
3	Lab_2	12/05/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	12/05/2011	1	0,020	0,020	1,0
4	Lab_3	07/04/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	07/04/2011	1	0,020	0,360	0,1
5	Lab_3	11/04/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	11/04/2011	1	0,020	0,200	0,1
6	Lab_3	11/04/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	11/04/2011	1	0,020	0,260	0,1
7	Lab_3	13/04/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	13/04/2011	1	0,020	0,200	0,1

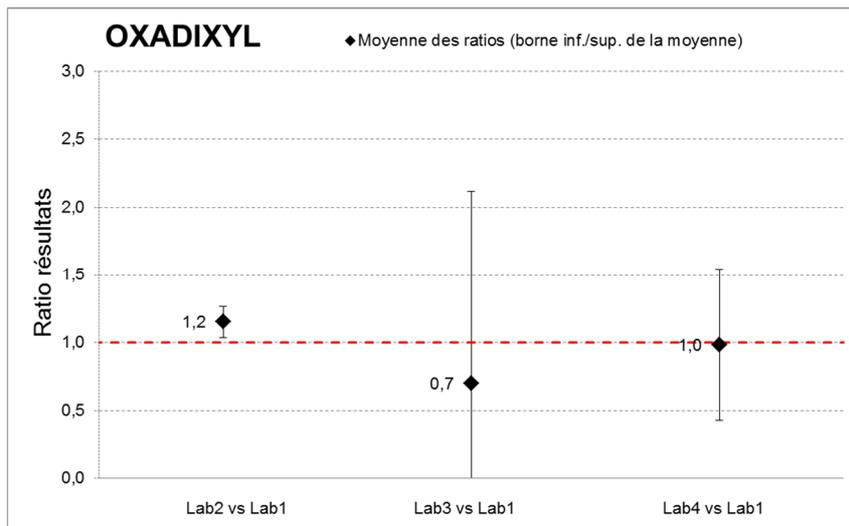
Code analyse : 1 > LQ labo et 10 < LQ labo ; en rouge : donnée non conforme (ratio <0,5 ou >2)

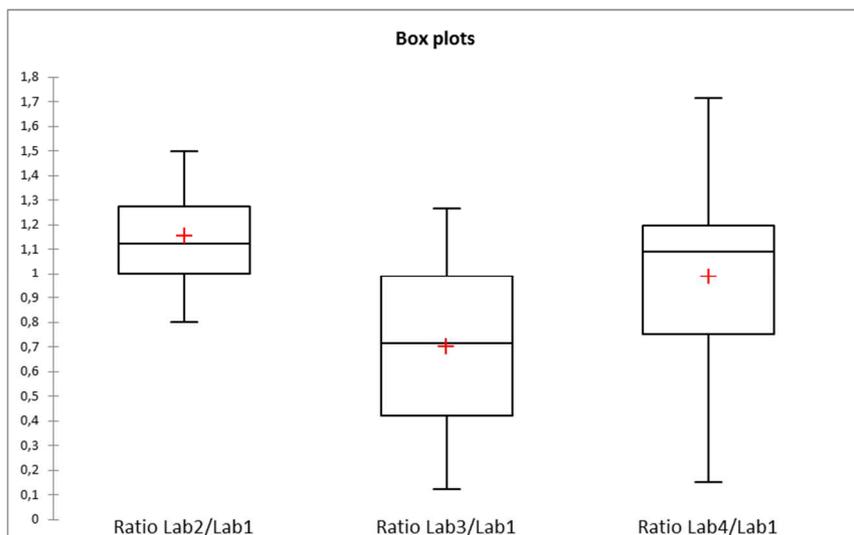
Annexe 22

Synthèse des traitements statistiques pour l'oxadixyl

Calcul des rapports de concentration entre 2 laboratoires :

Comparaison des laboratoires	Lab2 / Lab1	Lab3 / Lab1	Lab4 / Lab1
Nombre de couple de données	14	3	6
1er quartile	1,0	0,4	0,8
Médiane	1,1	0,7	1,1
3ème quartile	1,3	1,0	1,2
Moyenne sans valeurs aberrantes	1,2	0,7	1,0
Borne inf. de la moyenne (95%)	1,0	-0,7	0,4
Borne sup. de la moyenne (95%)	1,3	2,1	1,5
Nombre de valeurs avec ratio < 0,5	0	1	1
Nombre de valeurs avec ratio > 2	0	0	0
Nombre valeurs aberrantes	1	0	0
Période couverte (nombre de couple de données)	2011 (14)	2011 (3)	2011 (6)





Couple de données (même station et délai de prélèvement <3 jours)	Lab 2					Lab 1					Ratio résultat1 / résultat2
	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	
1	Lab_2	05/04/2011	1	0,020	0,033	Lab_1	05/04/2011	1	0,020	0,030	1,1
2	Lab_2	07/04/2011	1	0,020	0,090	Lab_1	07/04/2011	1	0,020	0,080	1,1
3	Lab_2	11/04/2011	1	0,020	0,020	Lab_1	11/04/2011	1	0,020	0,020	1,0
4	Lab_2	18/04/2011	1	0,020	0,260	Lab_1	18/04/2011	1	0,020	0,200	1,3
5	Lab_2	10/05/2011	1	0,020	0,140	Lab_1	10/05/2011	1	0,020	0,100	1,4
6	Lab_2	10/05/2011	1	0,020	0,140	Lab_1	10/05/2011	1	0,020	0,110	1,3
7	Lab_2	11/05/2011	1	0,020	0,020	Lab_1	11/05/2011	10	0,020	0,020	1,0
8	Lab_2	16/05/2011	1	0,020	0,030	Lab_1	16/05/2011	1	0,020	0,020	1,5
9	Lab_2	19/05/2011	1	0,020	0,080	Lab_1	19/05/2011	1	0,020	0,070	1,1
10	Lab_2	22/06/2011	1	0,020	0,050	Lab_1	22/06/2011	1	0,020	0,040	1,3
11	Lab_2	06/10/2011	1	0,020	0,120	Lab_1	06/10/2011	1	0,020	0,110	1,1
12	Lab_2	16/11/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	16/11/2011	1	0,020	0,030	0,7
13	Lab_2	17/11/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	17/11/2011	1	0,020	0,020	1,0
14	Lab_2	22/11/2011	1	0,020	0,080	Lab_1	22/11/2011	1	0,020	0,100	0,8
15	Lab_3	11/04/2011	10	0,050	0,050	Lab_1	11/04/2011	1	0,020	0,070	0,7
16	Lab_3	29/04/2011	10	0,050	0,050	Lab_1	29/04/2011	1	0,020	0,400	0,1
17	Lab_3	26/10/2011	1	0,050	0,190	Lab_1	26/10/2011	1	0,020	0,150	1,3
18	Lab_4	09/05/2011	1	0,020	0,120	Lab_1	09/05/2011	1	0,020	0,070	1,7
19	Lab_4	17/05/2011	1	0,020	0,080	Lab_1	17/05/2011	1	0,020	0,120	0,7
20	Lab_4	20/09/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	20/09/2011	1	0,020	0,020	1,0
21	Lab_4	27/09/2011	1	0,020	0,024	Lab_1	27/09/2011	1	0,020	0,020	1,2
22	Lab_4	11/10/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	11/10/2011	1	0,020	0,130	0,2
23	Lab_4	13/10/2011	1	0,020	0,130	Lab_1	13/10/2011	1	0,020	0,110	1,2

Code analyse : 1 > LQ labo et 10 < LQ labo ; en rouge : donnée non conforme (ratio <0,5 ou >2)

Annexe 23

Synthèse des traitements statistiques pour le paracétamol

Couple de données (même station et délai de prélèvement <3 jours)	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Ratio résultat1 / résultat2
1	Lab 2	24/06/2014	10	10	10	Autre Labo	24/06/2014	1	20	76000	0.0001

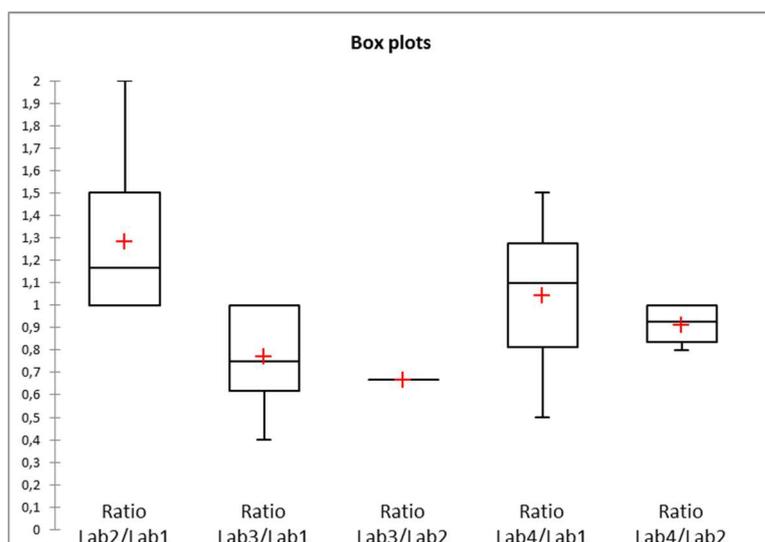
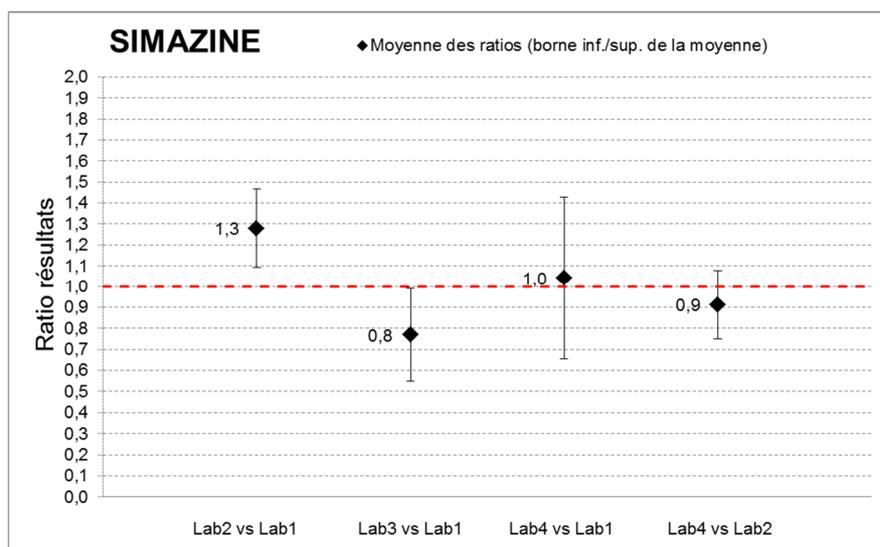
Code analyse : 1 > LQ labo et 10 < LQ labo ; en rouge : donnée non conforme (ratio <0,5 ou >2)

Annexe 24

Synthèse des traitements statistiques pour la simazine

Calcul des rapports de concentration entre 2 laboratoires :

Comparaison des laboratoires	Lab2 / Lab1	Lab3 / Lab1	Lab4 / Lab1	Lab3 / Lab2	Lab4 / Lab2
Nombre de couple de données	23	7	6	1	4
1er quartile	1,0	0,6	0,8	-	0,8
Médiane	1,2	0,8	1,1	-	0,9
3ème quartile	1,5	1,0	1,3	-	1,0
Moyenne sans valeurs aberrantes	1,3	0,8	1,0	0,7	0,9
Borne inf. de la moyenne (95%)	1,1	0,5	0,7	-	0,7
Borne sup. de la moyenne (95%)	1,5	1,0	1,4	-	1,1
Nombre de valeurs avec ratio < 0,5	1	1	0	0	0
Nombre de valeurs avec ratio > 2	1	0	0	0	0
Nombre valeurs aberrantes	1	0	0	0	0
Période couverte (nombre de couple de données)	2011 (23)	2011(7)	2011 (6)	2010	2005 (1) 2010 (1) 2012 (2)



Recherche d'effets laboratoires à travers l'exploitation de la base ADES

Couple de données (même station et délai de prélèvement <3 jours)	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Code Laboratoire	Date prélèvement	Code analyse	LQ labo	Résultat	Ratio résultat1 / résultat2
1	Lab_2	04/04/2011	1	0,020	0,030	Lab_1	04/04/2011	10	0,020	0,020	1,5
2	Lab_2	05/04/2011	1	0,020	0,070	Lab_1	05/04/2011	1	0,020	0,020	3,5
3	Lab_2	05/04/2011	1	0,020	0,020	Lab_1	05/04/2011	10	0,020	0,020	1,0
4	Lab_2	07/04/2011	1	0,020	0,070	Lab_1	07/04/2011	1	0,020	0,060	1,2
5	Lab_2	11/04/2011	1	0,020	0,040	Lab_1	11/04/2011	10	0,020	0,020	2,0
6	Lab_2	11/04/2011	1	0,020	0,020	Lab_1	11/04/2011	10	0,020	0,020	1,0
7	Lab_2	12/04/2011	1	0,020	0,030	Lab_1	12/04/2011	10	0,020	0,020	1,5
8	Lab_2	14/04/2011	1	0,020	0,030	Lab_1	14/04/2011	10	0,020	0,020	1,5
9	Lab_2	18/04/2011	1	0,020	0,030	Lab_1	18/04/2011	10	0,020	0,020	1,5
10	Lab_2	21/04/2011	1	0,020	0,020	Lab_1	21/04/2011	10	0,020	0,020	1,0
11	Lab_2	04/05/2011	1	0,020	0,030	Lab_1	04/05/2011	10	0,020	0,020	1,5
12	Lab_2	09/05/2011	1	0,020	0,040	Lab_1	09/05/2011	1	0,020	0,020	2,0
13	Lab_2	10/05/2011	1	0,020	0,040	Lab_1	10/05/2011	1	0,020	0,020	2,0
14	Lab_2	11/05/2011	1	0,020	0,030	Lab_1	11/05/2011	1	0,020	0,020	1,5
15	Lab_2	12/05/2011	1	0,020	0,020	Lab_1	12/05/2011	10	0,020	0,020	1,0
16	Lab_2	18/05/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	18/05/2011	1	0,020	0,110	0,2
17	Lab_2	19/05/2011	1	0,020	0,030	Lab_1	19/05/2011	1	0,020	0,020	1,5
18	Lab_2	23/05/2011	1	0,020	0,070	Lab_1	23/05/2011	1	0,020	0,060	1,2
19	Lab_2	06/10/2011	1	0,020	0,080	Lab_1	06/10/2011	1	0,020	0,070	1,1
20	Lab_2	10/10/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	10/10/2011	1	0,020	0,020	1,0
21	Lab_2	13/10/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	13/10/2011	1	0,020	0,020	1,0
22	Lab_2	16/11/2011	1	0,020	0,020	Lab_1	16/11/2011	10	0,020	0,020	1,0
23	Lab_2	14/12/2011	1	0,020	0,020	Lab_1	14/12/2011	1	0,020	0,020	1,0
24	Lab_3	15/04/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	15/04/2011	1	0,020	0,020	1,0
25	Lab_3	20/05/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	20/05/2011	1	0,020	0,050	0,4
26	Lab_3	25/05/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	25/05/2011	1	0,020	0,020	1,0
27	Lab_3	18/10/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	18/10/2011	1	0,020	0,030	0,7
28	Lab_3	21/10/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	21/10/2011	1	0,020	0,020	1,0
29	Lab_3	21/10/2011	1	0,020	0,030	Lab_1	21/10/2011	1	0,020	0,040	0,8
30	Lab_3	21/10/2011	1	0,020	0,040	Lab_1	21/10/2011	1	0,020	0,070	0,6
31	Lab_3	03/06/2010	1	0,020	0,020	Lab_2	31/05/2010	1	0,020	0,030	0,7
32	Lab_4	17/05/2011	1	0,020	0,030	Lab_1	17/05/2011	10	0,020	0,020	1,5
33	Lab_4	23/05/2011	1	0,020	0,040	Lab_1	23/05/2011	1	0,020	0,040	1,0
34	Lab_4	28/09/2011	1	0,020	0,024	Lab_1	28/09/2011	10	0,020	0,020	1,2
35	Lab_4	10/10/2011	1	0,020	0,026	Lab_1	10/10/2011	1	0,020	0,020	1,3
36	Lab_4	11/10/2011	10	0,020	0,020	Lab_1	11/10/2011	1	0,020	0,040	0,5
37	Lab_4	17/10/2011	1	0,020	0,045	Lab_1	17/10/2011	1	0,020	0,060	0,8
38	Lab_4	28/06/2005	1	0,020	0,020	Lab_2	28/06/2005	1	0,020	0,020	1,0
39	Lab_4	19/08/2010	10	0,020	0,020	Lab_2	18/08/2010	1	0,020	0,020	1,0
40	Lab_4	24/02/2012	1	0,020	0,024	Lab_2	20/02/2012	1	0,020	0,030	0,8
41	Lab_4	29/08/2012	1	0,020	0,034	Lab_2	27/08/2012	1	0,020	0,040	0,9

Code analyse : 1 > LQ labo et 10 < LQ labo ; en rouge : donnée non conforme (ratio <0,5 ou >2)

Annexe 25

Synthèse de l'ensemble des données

Recherche d'effets laboratoires à travers l'exploitation de la base ADES

Nom de la substance	Code SANDRE	Nombre de couple de données à considérer	Laboratoire 2 vs Laboratoire 1											Laboratoire 3 vs Laboratoire 1										
			Nombre de couple de données à traiter	Rapport de 2 concentrations						Nombre de couple de données avec un rapport < 0,5	Nombre de couple de données avec un rapport >2	Nombre de couple de données avec données aberrantes	Période couverte (nombre de couple de données)	Nombre de couple de données	Rapport de 2 concentrations						Nombre de couple de données avec un rapport < 0,5	Nombre de couple de données avec un rapport >2	Nombre de couple de données avec données aberrantes	Période couverte (nombre de couple de données)
				1 ^{er} quartile	Médiane	3 ^{ème} quartile	Moyenne sans valeurs aberrantes	Borne inf. de la moyenne (95%)	Borne sup. de la moyenne (95%)						1 ^{er} quartile	Médiane	3 ^{ème} quartile	Moyenne sans valeurs aberrantes	Borne inf. de la moyenne (95%)	Borne sup. de la moyenne (95%)				
2,6-dichlorobenzamide	2011	932	10	0,7	1,0	2,4	1,7	0,7	2,7	1	4	1	2011 (10)	5	0,4	0,6	0,6	1,6	-1,5	4,7	2	1	0	2011 (5)
2-hydroxy atrazine	1832	976	0											0										
Atrazine	1107	3090	30	1,0	1,0	1,2	1,1	1,0	1,2	0	1	3	2007 (1) 2011 (29)	54	0,4	0,7	1,0	0,7	0,6	0,7	16	0	2	2011 (54)
Atrazine déisopropyl (DIA)	1109	1313	9	1,0	1,0	1,0	1,1	0,8	1,3	1	0	0	2011 (9)	10	0,7	1,0	1,0	0,9	0,6	1,1	1	0	0	2011 (10)
Atrazine déséthyl	1108	2484	30	1,0	1,0	1,5	1,2	1,0	1,3	1	2	1	2007 (2) et 2011 (28)	91	0,7	0,9	1,0	0,9	0,8	0,9	11	2	2	2011 (91)
Bentazone	1113	1866	6	1,0	1,0	1,4	1,1	0,5	1,7	1	0	0	2011 (6)	14	0,1	0,7	0,7	0,7	0,2	1,1	4	2	1	2011 (14)
Boscalid	5526	175	5	1,8	3,0	4,8	3,5	-0,7	7,7	0	4	1	2011 (5)	0										
Chlortoluron	1136	2244	3	1,3	1,5	1,6	1,4	0,5	2,3	0	0	0	2011 (3)	15	0,4	0,7	1,0	0,8	0,5	1,0	5	0	0	2011 (15)
DEDIA	1830	200	21	0,7	1,0	1,2	1,0	0,8	1,2	1	3	2	2011 (21)	11	0,1	0,3	0,8	0,4	0,2	0,7	7	0	0	2011 (11)
Di(2-ethylhexyl)phtalate	6616	140	0											6	1,2	1,7	2,1	1,7	0,9	2,4	0	2	0	2011 (6)
Diuron	1177	2320	11	1,0	1,1	1,5	1,3	1,0	1,5	1	0	1	2011 (11)	4	0,4	0,5	0,6	0,6	0,1	1,0	2	0	0	2011 (4)
Isoproturon	1208	2293	2	1,2	1,3	1,5	1,3	-2,7	5,3	0	0	0	2011 (2)	10	0,3	0,4	0,9	0,6	0,3	0,8	7	0	0	2011 (10)
Métolachlore	1221	2210	8	1,1	1,4	1,5	1,3	1,0	1,7	0	1	0	2011 (8)	2	0,8	0,8	0,9	0,8	-1,3	3,0	0	0	0	2011 (2)
Metsulfuron méthyle	1797	796	3	0,6	1,0	1,0	0,7	-0,4	1,9	1	0	0	2011 (3)	4	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	4	0	0	2011 (4)
Oxadixyl	1666	1368	14	1,0	1,1	1,3	1,2	1,0	1,3	0	0	1	2011 (14)	3	0,4	0,7	1,0	0,7	-0,7	2,1	1	0	0	2011 (3)
Simazine	1263	2492	23	1,0	1,2	1,5	1,3	1,1	1,5	1	1	1	2011 (23)	7	0,6	0,8	1,0	0,8	0,5	1,0	1	0	0	2011 (7)

Nom de la substance	Code SANDRE	Nombre de couple de données à considérer	Laboratoire 3 vs Laboratoire 2										Laboratoire 4 vs Laboratoire 1											
			Nombre de couple de données	Rapport de 2 concentrations						Nombre de couple de données avec un rapport < 0,5	Nombre de données avec un rapport >2	Nombre de couple de données avec données aberrantes	Période couverte (nombre de couple de données)	Nombre de couple de données	Rapport de 2 concentrations						Nombre de couple de données avec un rapport < 0,5	Nombre de couple de données avec un rapport >2	Nombre de couple de données avec données aberrantes	Période couverte (nombre de couple de données)
				1 ^{er} quartile	Médiane	3 ^{ème} quartile	Moyenne sans valeurs aberrantes	Borne inf. de la moyenne (95%)	Borne sup. de la moyenne (95%)						1 ^{er} quartile	Médiane	3 ^{ème} quartile	Moyenne sans valeurs aberrantes	Borne inf. de la moyenne (95%)	Borne sup. de la moyenne (95%)				
2,6-dichlorobenzamide	2011	932	0											3	0,4	0,5	0,6	0,5	-0,1	1,0	2	0	0	2011 (3)
2-hydroxy atrazine	1832	976	0											0										
Atrazine	1107	3090	1	-	0,5	-	0,5	-	-	0	0	-	2010 (1)											
Atrazine déisopropyl (DIA)	1109	1313	1	-	1,2	-	1,2	-	-	0	0	-	2010 (1)											
Atrazine déséthyl	1108	2484	1	-	0,9	-	0,9	-	-	1	-	-	2010											
Bentazone	1113	1866	0											26	0,4	0,5	0,9	0,6	0,5	0,8	9	0	1	2011 (26)
Boscalid	5526	175	1	-	-	-	0,5	-	-	0	0	0	2010											
Chlortoluron	1136	2244	0																					
DEDIA	1830	200	0																					
Di(2-ethylhexyl)phtalate	6616	140	0											0										
Diuron	1177	2320	0											8	0,5	0,9	1,1	0,8	0,4	1,2	1	1	1	2011 (8)
Isoproturon	1208	2293	0																					
Métolachlore	1221	2210												6	0,7	0,9	1,1	1,0	0,7	1,3	0	0	0	2011 (6)
Metsulfuron méthyle	1797	796	0																					
Oxadixyl	1666	1368	0											6	0,8	1,1	1,2	1,0	0,4	1,5	1	0	0	2011 (6)
Simazine	1263	2492	1	-	-	-	0,7	-	-	0	0	0	2010	6	0,8	1,1	1,3	1,0	0,7	1,4	0	0	0	2011 (6)



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