

Réduction des micropolluants dans le bassin du Rhin

-

Systeme de surveillance et d'évaluation



Internationale
Kommission zum
Schutz des Rheins

Commission
Internationale
pour la Protection
du Rhin

Internationale
Commissie ter
Bescherming
van de Rijn

Rapport n° 287



Mentions légales

Editeur:

Commission Internationale pour la Protection du Rhin (CIPR)
Kaiserin-Augusta-Anlagen 15, D 56068 Coblenz
Postfach 20 02 53, D 56002 Coblenz
Téléphone +49-(0)261-94252-0, télécopieur +49-(0)261-94252-52
Courriel électronique: sekretariat@iksr.de
www.iksr.org

<https://twitter.com/ICPRhine/>

Réduction des micropolluants dans le bassin du Rhin

-

Systeme de surveillance et d'évaluation

Les personnes suivantes ont coopéré à la réalisation de ce rapport. Au sein de la CIPR, les délégations des États du bassin du Rhin ont droit de vote et les observateurs/associations ont droit de parole.

- Pilotage : Friederike Vietoris, Ronald van Dokkum,
Nikola Schulte-Kellinghaus, Tabea Stötter
- Collaboration : Tom Bechet (Administration de la gestion de l'eau) ;
Denis Besozzi (Agence de l'eau Rhin-Meuse) ;
Nicole Brennholt (Landesamt für Natur, Umwelt und
Verbraucherschutz NRW, LANUV) ;
Björn Brumhard (Syngenta Agro GmbH) ;
Manfred Clara (Bundesministerium für Landwirtschaft,
Regionen und Tourismus) ;
Ronald van Dokkum (Rijkswaterstaat WVL) ;
Lars Düster (présidence du GE SMON, Bundesanstalt für
Gewässerkunde, BfG) ;
Anke Hofacker (Office fédéral de l'Environnement, OFEV) ;
Dennis Kalf (Rijkswaterstaat WVL) ;
Paul Kröfges (BUND e.V.) ;
Thomas Kullick (VCI) ;
Danièle Mousel (Administration de la gestion de l'eau) ;
Nicole Munz (Office fédéral de l'Environnement, OFEV) ;
Werner Reifenhäuser (Bayerisches Landesamt für Umwelt,
LfU) ;
Gerard Rijs (Rijkswaterstaat WVL) ;
Steffen Ruppe (présidence du GE SANA, Office de
l'environnement et de l'énergie)
Markus Scheithauer (Bayerisches Landesamt für
Umweltschutz, LfU) ;
Marco Scheurer (IAWR) ;
Michael Schluesener (Bundesanstalt für Gewässerkunde,
BfG) ;
Gerard Stroomberg (RIWA-Rijn) ;
Thomas Ternes (Bundesanstalt für Gewässerkunde, BfG) ;
Friederike Vietoris (présidence du GE MICROMIN, Landesamt
für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz NRW, LANUV)
- Traduction : Dieuwke Beljon, Dominique Falloux, Fabienne van Harten,
Marianne Jacobs, Gwénaëlle Janiaud, Commission
Internationale pour la Protection du Rhin (CIPR)
- Coordination et rédaction : Nikola Schulte-Kellinghaus et Tabea Stötter, Commission
Internationale pour la Protection du Rhin (CIPR)

Sommaire

1. Introduction	4
2. Mandat du GE MICROMIN	5
3. Sélection des substances indicatives	6
3.1 Critères de sélection des substances indicatives	6
3.2 Procédure de sélection des substances indicatives	7
3.2.1 STEP	9
3.2.2 Industrie.....	9
3.2.3 Agriculture	10
3.3 Sélection des substances pour la liste des propositions Rhin 2040	11
4. Sélection des stations d'analyse	12
4.1 STEP et industrie	12
4.2 Agriculture	13
5. Conditions d'encadrement du monitoring	14
5.1 Monitoring des STEP et de l'industrie	14
5.1.1 Techniques de prélèvement.....	14
5.1.2 Fréquence d'analyse.....	14
5.2 Monitoring de l'agriculture	15
5.2.1 Techniques de prélèvement.....	15
5.2.2 Fréquence d'analyse.....	15
6. Programme complémentaire d'analyse dans les MES	16
6.1 Sites et fréquence d'échantillonnage	16
6.2 Analyse de tendances	16
6.3 Éventail des substances et méthodes d'analyse	17
7. Évaluation de la réduction des apports	18
7.1 Approche d'évaluation pour les STEP et l'industrie	19
7.2 Approche d'évaluation pour l'agriculture	22
8. Rapportage et communication des données	25
9. Résumé et perspectives	26
Annexes	28
I. Sélection des substances indicatives	29
(A) STEP	29
(B) Industrie	30
(C) Agriculture.....	31
(D) Programme complémentaire d'analyse dans les MES	33
II. Sélection des substances pour la liste des propositions Rhin 2040	35
III. Relevé synoptique de la sélection des stations d'analyse	36
(A) STEP et Industrie.....	36
(B) Agriculture.....	38
IV. Approche d'évaluation pour les STEP et l'industrie	39

1. Introduction

La 16^e Conférence ministérielle sur le Rhin a eu lieu le 13 février 2020 à Amsterdam. Les ministres ont constaté que les « apports de substances par voie diffuse ou ponctuelle, y compris ceux de nombreux micropolluants tels que les médicaments et les produits phytosanitaires, continuaient à perturber la qualité de l'eau et que des mesures correctives devaient être prises, notamment pour lutter contre les apports par voie diffuse ». En fonction des voies d'apport, les sources ponctuelles doivent cependant être également prises en considération.

Il a été fixé dans le [programme Rhin 2040](#) publié lors de la Conférence ministérielle sur le Rhin que, « par rapport à la période 2016-2018, les apports dans les cours d'eau de micropolluants provenant des systèmes urbains de collecte et de traitement des eaux usées (désignés par la suite par l'abréviation « STEP »), de l'industrie et des PME (désignées par la suite par le terme « Industrie ») et de l'agriculture devaient être réduits d'ici 2040 globalement d'au moins 30 % - en cohérence avec l'ambition, à plus long terme, de continuer à réduire cette pollution sur l'ensemble du bassin du Rhin. Pour pouvoir vérifier à intervalles réguliers l'évolution chiffrée des réductions d'apports et, le cas échéant, pour renforcer l'objectif de réduction, la CIPR a été chargée de mettre au point un système commun d'évaluation de ces réductions dans les trois volets susmentionnés (désignés « secteurs d'émissions » par la suite).

Les conditions fixées pour le système d'évaluation étaient la période de référence 2016-2018, la liste des substances Rhin comme point de départ pour la sélection des paramètres représentatifs et l'impératif de sélectionner des substances issues des trois secteurs d'émissions : stations d'épuration, industrie et agriculture. Les travaux se sont focalisés sur les pressions touchant les eaux de surface.

Afin d'élaborer le système commun d'évaluation de la réduction visée, le groupe d'experts (GE) ad-hoc temporaire « MICROMIN » a été mis en place pour deux ans (2020-2022).

Il a été décidé de se fonder sur les données de concentration dans le milieu pour mesurer les progrès constatés au fil du temps en matière de réduction des apports, car il est particulièrement difficile de quantifier les émissions de nombreuses substances sur les différentes voies d'apport. La manière la plus simple de démontrer la réduction est celle consistant à mesurer les concentrations dans le milieu, d'autant plus que l'on dispose de bases de données correspondantes pour la période de référence 2016-2018. Il est donc nécessaire d'observer au droit de chaque station d'analyse les futures évolutions des concentrations et des flux des substances sélectionnées, également en relation avec la mise en œuvre des faisceaux ou programmes de mesures que les États ont mis ou mettent en place pour réduire les apports de micropolluants dans les eaux depuis la source jusqu'aux systèmes d'épuration renforcée. On trouvera d'autres informations à ce sujet p. ex. dans le [rapport CIPR n° 253](#).

2. Mandat du GE MICROMIN

Le mandat du GE MICROMIN était limité dans le temps et comprenait la fixation du programme de monitoring des eaux et l'élaboration d'un système commun d'évaluation de la réduction des apports de micropolluants dans les eaux pour les trois secteurs d'émissions STEP, Industrie et Agriculture.

Dans ce contexte, le groupe d'experts a traité des questions suivantes :

- Quels sont les enjeux à considérer ? Écosystèmes aquatiques et production d'eau potable ? (voir chapitres 3 et 7.2)
- Quelle est la liste de base : liste des substances 'Rhin' ? Sélection de substances pour les trois secteurs d'émissions (voir chapitre 3.2)
- Sur quelle période la liste doit-elle être vérifiée et un « retrait de liste » ou une inscription de nouvelles substances dans la liste doivent-ils être effectués ? (voir chapitres 3.2 et 8)
- À quels points d'analyse les réductions sont-elles vérifiées ? (voir chapitre 4 et annexe III)
- Sur quelle base de données se fonde-t-on ? (voir chapitre 4, chapitre 6 et annexe III)
- Que doit-on sélectionner parmi les travaux pertinents déjà réalisés par des États et/ou organisations ?
- Quelles sont les méthodes déjà appliquées dans les États pour évaluer la réduction ?
- Les réductions se réfèrent-elles aux flux et/ou aux concentrations ? (voir chapitre 7)
- À quels intervalles l'atteinte des objectifs doit-elle être vérifiée lorsque le groupe d'experts ad-hoc aura terminé ses travaux ? (voir chapitre 8)

3. Sélection des substances indicatives

Afin de documenter la réduction globale d'au moins 30 % des apports dans les cours d'eau de micropolluants provenant des trois secteurs d'émissions STEP, Industrie et Agriculture - par rapport à la période 2016-2018 -, une sélection de substances significatives et représentatives, appelées substances indicatives, pour chacun de ces trois secteurs d'émissions est nécessaire.

En premier lieu, des critères de sélection des substances ont été fixés pour les substances indicatives (cf. chapitre 3.1). Il a été établi en deuxième lieu une liste de substances représentatives pour les trois secteurs d'émissions (cf. chapitre 3.2). Des substances indicatives ont été sélectionnées à partir de cette liste extensive, conformément aux critères ajustés en commun.

3.1 Critères de sélection des substances indicatives

Les critères suivants, divisés en critères souples ou stricts, ont été fixés par le GE MICROMIN pour la sélection des substances indicatives :

Critères stricts :

- (H1) Prise en compte des substances individuelles d'origines et de domaines d'application divers dont les apports peuvent être attribués aux secteurs d'émissions STEP, Industrie et Agriculture.
- (H2) Pas de substances ayant uniquement une pertinence locale (pour l'agriculture, prise en compte des types de cultures régionales)
- (H3) Fourchette de concentration des valeurs mesurées : bien mesurables en 2016-2018 (mesurabilité de la réduction, p. ex. trois fois supérieures à la limite de quantification)
- (H4) Flux : le calcul de la réduction des flux doit être possible sur la base de la concentration et du débit ; cette remarque ne s'applique pas à l'agriculture
- (H5) Pertinence pour les objectifs de la production d'eau potable et/ou des écosystèmes aquatiques
- (H6) Méthode d'analyse standardisée ou autres techniques d'analyse validées disponibles (p. ex. méthode de la BfG pour les matières en suspension)
- (H7) Coûts d'analyse raisonnables ou substance standard dans le programme d'analyse du Rhin (déjà mesurée)
- (H8) En cas d'analyses complémentaires : Substances mesurables avec le moins possible d' « étapes d'analyse » (économies sur le plan des coûts et de la logistique)

Critères (souples) complémentaires :

- (W1) Prise en compte de substances à surveiller et de substances indicatives des Länder fédéraux allemands et des États pour contrôler le traitement renforcé dans les STEP.
- (W2) Substances mesurées dans l'eau brute destinée à la production d'eau potable (= persistance et mobilité démontrées)
- (W3) Prise en compte des connaissances nationales et internationales sur les pressions exercées sur les cours d'eau

- (W4) Substances qui ne peuvent pas être éliminées par des processus naturels de traitement de l'eau potable
- (W5) La disponibilité des données sur l'écotoxicologie et la pertinence des substances pour l'eau potable constitue un atout supplémentaire
- (W6) Substances PMT (persistantes, mobiles, toxiques)
- (W7) Attente que les mesures recommandées par la CIPR conduisent à une réduction de la substance sélectionnée ([Rapport CIPR n° 253](#))
- (W8) Mesures complémentaires (cf. critère W7) menant à une réduction dans les eaux de surface des apports d'autres substances sélectionnées
- (W9) Produits phytosanitaires autorisés dans au moins un État du bassin du Rhin ou actuellement en délai de grâce (temps écoulé entre la dernière application d'un produit phytosanitaire sur une culture et la récolte) et principalement utilisés en agriculture
- (W10) Produits phytosanitaires sensibles à la dérive par le vent, à l'écoulement et au drainage

3.2 Procédure de sélection des substances indicatives

Des propositions de substances ont été débattues en plusieurs étapes dans le cadre de la sélection des substances indicatives. Des études à la fois dans la phase aqueuse et dans les matières en suspension (cf. chap. 6) doivent être considérées.

Les substances sélectionnées pour les trois secteurs d'émissions peuvent être consultées dans l'annexe I (A à C).

On est parti d'une liste de base constituée de l'ancienne et de la nouvelle liste des substances Rhin ([rapports CIPR n°s 266 et 242](#)), de la liste de contrôle ainsi que des substances du programme d'analyse chimique 'Rhin' 2021-2026 ([rapport CIPR n° 265](#)). Comme cette liste de base ne contenait pas suffisamment de substances significatives pour chacun des trois secteurs d'émissions, on a fait appel à d'autres sources d'informations telles que des listes nationales de substances et l'expertise chimique des membres du GE MICROMIN (cf. figure 1). En s'appuyant sur les critères (cf. chapitre 3.1), on a ensuite constitué des listes de substances indicatives pour les secteurs d'émissions STEP et Industrie (cf. chapitres 3.2.1 et 3.2.2) à partir de la liste extensive des substances (liste de départ).

La liste des substances indicatives pour le secteur d'émissions Agriculture a temporairement été traité dans un petit groupe à part du GE MICROMIN, étant donné que l'approche pour l'agriculture diffère de celle adoptée pour les STEP et l'industrie (cf. chapitre 3.2.3).

Les substances qui ne correspondaient pas aux critères cités dans le chapitre 3.1 ont été supprimées de la sélection des substances indicatives ; elles seront réexaminées ultérieurement et retenues si elles remplissent alors les critères (cf. chapitres 3.1 et 3.3). Les substances sans données d'analyse pour la période de référence 2016-2018 et qui ne peuvent pas être mesurées dans la phase aqueuse de manière fiable, mais qui restent néanmoins pertinentes selon les critères, ont été ajoutées au programme d'analyse MES dans la mesure où la méthode d'analyse le permettait (cf. chapitre 6 et annexe I.D).

Certaines substances ne peuvent pas être clairement attribuées à un des trois secteurs d'émissions. Elles sont affichées pour les trois secteurs d'émissions (cf. chapitre 3.3).

Les listes des substances indicatives restent dynamiques : les substances qui ne sont plus significatives peuvent être supprimées et de nouvelles substances ajoutées.

Dans le cadre de la vérification régulière des listes de substances tous les trois ans, une substance peut être supprimée par « jugement d'experts », p. ex. quand elle est

toujours mesurée en-dessous de la limite de quantification pendant la période de référence et que rien n'indique un changement de situation concernant ses apports, ou - dans le cas particulier des substances indicatives agricoles - quand il n'a plus été constaté de dépassement des critères d'évaluation après la période de référence 2016-2018. Le « retrait de liste » ne doit toutefois être possible qu'après un certain temps (on propose de le faire après 9 ans dans une première phase, c'est-à-dire en 2029), car des substances qui n'ont pas été détectées pendant longtemps dans le Rhin peuvent réapparaître (p. ex. l'atrazine). Une décision sur l'éventuel retrait de substances ne sera prise qu'après obtention de données pertinentes et de rapports intermédiaires, et ceci pas avant 2029.

L'ajout de nouvelles substances est possible à partir de 2024 et jusqu'en 2034 au plus tard. Cette échéance est proposée eu égard aux contraintes de l'évaluation statistique. On conviendra à partir de 2034 de la forme que prendront les étapes de travail suivantes. Les répercussions de l'ajout ultérieur de substances, eu égard à l'objectif de réduction, seront vérifiées en 2024 quand sera établi le premier rapport intermédiaire (cf. chapitre 7). Le GE SMON vérifie les bases de données des substances de la liste des propositions Rhin 2040 et soumet au besoin des propositions d'analyses correspondantes.

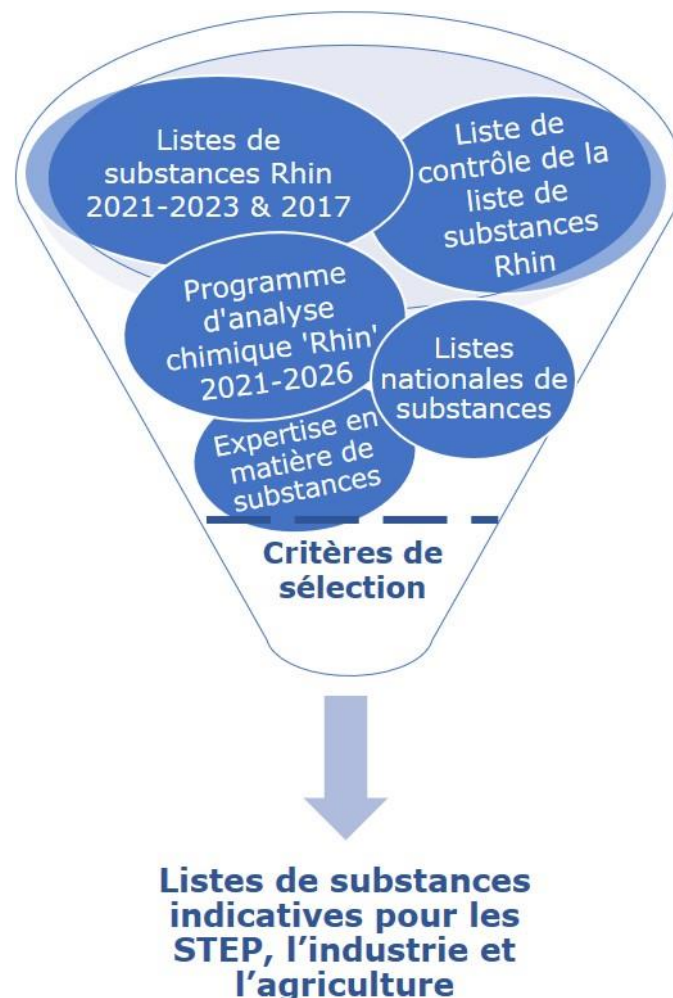


Figure 1 : procédure de sélection des substances indicatives

La procédure détaillée est décrite dans les chapitres 3.2.1, 3.2.2 et 3.2.3 pour les trois secteurs d'émissions.

3.2.1 STEP

Au départ, une liste de base (voir chapitre 3.2) a été établie pour sélectionner des substances indicatives estimées représentatives pour les eaux usées urbaines et actuellement rejetées avec les effluents des STEP. Cette liste de base a été complétée par des substances utilisées en Suisse, en Allemagne et aux Pays-Bas pour contrôler la nécessité d'une phase de traitement plus performante dans l'élimination de micropolluants organiques provenant des STEP et vérifier ses performances une fois cette phase mise en place. En intégrant également ces substances, on peut faire à l'avenir le lien entre le taux de réduction obtenu pour ces substances dans le Rhin et le traitement plus poussé des eaux usées urbaines dans le bassin du Rhin. À côté de ces substances et de celles figurant déjà dans la liste de base, des substances supplémentaires, généralement présentes dans les eaux usées urbaines et rejetées avec les effluents de STEP, ont été ajoutées après jugements d'experts. On a vérifié ici notamment si une substance était représentative d'un groupe de substances. On a examiné entre autres des résidus de médicaments, des édulcorants, des biocides ou des retardateurs de flamme. On a également vérifié si les eaux usées urbaines étaient bien la voie d'apport d'autres substances considérées importantes, p. ex. celles candidates à devenir des substances prioritaires au titre de la directive cadre de l'UE sur la politique de l'eau (DCE). On a retenu par ailleurs que la substitution d'une substance individuelle issue p. ex. du groupe des édulcorants ou des agents de contraste radiographiques pouvait se traduire par une réduction de cette substance dans ce groupe, mais qu'une autre du même groupe augmentait alors. Il a donc été décidé d'intégrer plusieurs représentants de ces groupes comme substances indicatives pour exclure un tel effet.

La bonne mesurabilité des substances dans le Rhin et ses affluents au niveau des stations d'analyse de la CIPR a été le critère décisif (cf. critère H3, chapitre 3.1) et d'autres critères spécifiques n'ont pas été jugés nécessaires pour les émissions provenant des eaux usées urbaines. On a vérifié à cette fin si les substances étaient mesurées dans ces stations d'analyse de la CIPR, si les données d'analyse dépassaient nettement la limite de quantification et s'il existait un jeu de données exploitable pour la période de référence 2016-2018.

3.2.2 Industrie

On a comparé la cohérence entre les substances indicatives pour l'industrie et celles de la liste de substances du programme spécial d'analyse chimique 2017 ([rapport CIPR n° 257](#)) avant d'attribuer les substances à différents secteurs industriels. La bonne mesurabilité des substances dans le Rhin et ses affluents au niveau des stations d'analyse de la CIPR a été le critère décisif (cf. critère H3, chapitre 3.1).

La classification des produits chimiques industriels dans des secteurs industriels a eu lieu en deux étapes.

Tout d'abord, une recherche a été effectuée dans les différentes banques de données sur les informations concernant la production et l'utilisation des produits chimiques. Les banques de données suivantes ont été utilisées :

- Système d'informations sur les substances dangereuses dans les eaux de surfaces du LANUV NRW 'IGS-OW' : https://igsow.lanuv.nrw.de/igs_ow (inscription requise)
- Système d'informations sur les substances dangereuse du LANUV NRW 'IGS' : <https://igsvtu.lanuv.nrw.de/igs80s/Suche?scope=776005e466a0cc00>
- Banque de données chimiques en libre accès du National Institutes of Health (NIH) de la U.S. National Library of Medicine 'PubChem' : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>

- Bases de données des substances de l'Agence européenne des produits chimiques (ECHA) : <https://echa.europa.eu/de/home>
- Portail international d'informations sur les substances chimiques de l'OCDE 'eChemPortal' : <https://www.echemportal.org/echemportal>

Parfois, des liens internes à ces plateformes vers par ex. l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis (US EPA), le Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE), le site d'Environnement et Changement climatique Canada et le Secrétariat international des produits chimiques ChemSec ont été utilisés. On a également eu recours à Wikipedia dans quelques exceptions lorsqu'il n'était pas possible de trouver autrement suffisamment d'informations.

On a vérifié en parallèle dans quelle mesure les substances pouvaient être attribuées, comme source d'émissions, à des secteurs industriels spécifiques. Conformément à l'annexe I de la directive relative aux émissions industrielles (2010/75/UE, EN : « Industrial Emissions Directive » (IED)), il est fait la distinction entre les activités industrielles suivantes, avec une subdivision plus précise :

- (1) industries d'activités énergétiques ;
- (2) production et transformation des métaux ;
- (3) industrie minérale ;
- (4) industrie chimique (entre autres matières plastiques, colorants et pigments, engrais, produits phytosanitaires ou biocides, médicaments, industrie photographique, biotechnologie) ;
- (5) traitement des déchets ;
- (6) autres activités (entre autres papier ou carton, prétraitement teinture de fibres textiles ou de textiles, fabrication de produits alimentaires ou d'aliments pour animaux, élevage intensif de volailles ou de porcs, préservation du bois et des produits dérivés du bois).

L'IED attribue à l'industrie chimique la fabrication d'engrais, de produits phytosanitaires et de biocides à échelle industrielle. L'application éventuelle de ces substances dans le secteur agricole (en tant que voie d'apport) n'y est pas prise en compte. L'IED ne tient compte que de la fabrication de certaines substances, l'utilisation des substances et groupes de substances impliqués étant traitée dans d'autres textes réglementaires.

Dans un premier temps, il a donc été décidé de classer les groupes de substances susmentionnés dans l'industrie chimique comme secteur économique de production. Le secteur agricole a été considéré comme « utilisateur » de ces produits. L'examen de l'utilisation des substances est thématiqué dans le chapitre 3.2.3 ci-dessous.

3.2.3 Agriculture

Une série de substances (herbicides, fongicides et insecticides ainsi que les produits de transformation mobiles connus de certaines matières actives) remplissant un ou plusieurs des critères suivants a servi de base pour l'élaboration de la liste des substances indicatives pour l'agriculture :

- Substances du programme d'analyse chimique 'Rhin' 2021-2026 ([rapport CIPR n° 265](#))
- Détections indiquées dans les rapports sur la qualité du Rhin 2015/2016 ([rapport CIPR n° 251](#)) et/ou 2017/2018 ([rapport CIPR n° 281](#))
- Substances détectées dans le Rhin qui ont été indiquées dans le rapport RIWA 2018 et/ou les rapports ARW 2018

- Substances mesurées dans des échantillons d'eau le long du Rhin (Weil am Rhein, Coblenz et Bimmen) (p. ex. Boulard et al. 2018, Hermes et al. 2018)
- Matières actives de produits phytosanitaires vendus en grande quantité en Allemagne en 2015 (herbicides : > 500 t, fongicides : > 400 t, insecticides : > 30 t)

Les substances qui ne sont entre-temps plus autorisées dans les États ou dont l'autorisation arrive à expiration dans un avenir proche et qui ne pourront donc plus être utilisées ont ensuite été supprimées de la longue liste de substances initiale.

Les substances à usage agricole provoquent en premier lieu des dépassements de normes de qualité (cf. chapitre 7.2 et annexe I.C) dans les petits bassins fluviaux des affluents du Rhin, alors que les concentrations dans le Rhin sont fortement diluées et, de ce fait, le plus souvent inférieures aux limites de quantification fixées dans les analyses de routine. Dans une première phase de surveillance, il a donc été décidé de prendre en compte, à la place du Rhin, des affluents et des petits cours d'eau du bassin du Rhin (cf. chapitre 4.2 et annexe III.B). Ceci doit permettre de mesurer et d'évaluer les apports près du lieu d'émission. Des substances supplémentaires présentant des concentrations anormalement élevées dans le cadre de programmes nationaux de monitoring dans les petits bassins fluviaux, ou pour lesquelles il semble justifié, sur la base de jugements d'experts, qu'elles pourraient gagner en importance à l'avenir, ont donc été ajoutées à la liste.

Enfin, on a également retenu comme critère de sélection des substances indicatives pour l'agriculture la vraisemblance d'obtenir, sur la base des données disponibles et des expériences, des concentrations mesurées supérieures aux normes de qualité éco(toxico)logiques fixées pour l'eau et/ou aux normes de qualité de l'enjeu 'eau potable' (cf. annexe I.C). Une quantification de la réduction n'est possible qu'à cette condition. Cette approche est directement liée à l'approche d'évaluation pour l'agriculture (cf. chap. 7.2) qui repose sur le dépassement des normes de qualité éco(toxico)logique fixées pour l'eau ou des normes de qualité de l'enjeu 'eau potable' (la méthode appelée SDN (« somme des dépassements de normes »)).

Pour le secteur d'émissions Agriculture, une liste dynamique de substances indicatives signifie en outre qu'elle doit être actualisée lorsqu'une nouvelle norme d'évaluation est disponible pour une substance (cf. chapitre 7.2). À propos du « retrait de liste », il convient de considérer, spécialement dans le cas des substances indicatives agricoles, qu'un « retrait de liste » peut avoir lieu quand les concentrations sont inférieures à la limite de quantification ou quand il n'a pas été constaté de dépassement des critères d'évaluation après la période de référence.

Les substances difficiles à analyser dans la phase aqueuse n'ont actuellement pas été ajoutées en tant que substances indicatives dans la liste de substances agricoles, mais mises sur la liste des propositions Rhin 2040 (cf. chapitre 3.3).

3.3 Sélection des substances pour la liste des propositions Rhin 2040

Une série de substances potentiellement indicatives a été supprimée de la liste de départ des substances indicatives pour le premier rapport (voir chap. 8), car trop peu de données étaient p. ex. disponibles pour la période de référence 2016-2018. Quand seront vérifiées les listes de substances dans trois ans (ce qui correspond au cycle de contrôle du programme d'analyse chimique 'Rhin', première vérification en 2023), ces substances devront également être réexaminées et l'on décidera à nouveau si elles doivent être ajoutées comme substances indicatives dans un des trois secteurs d'émissions. On trouvera en annexe II un aperçu synoptique de toutes ces substances candidates.

4. Sélection des stations d'analyse

La réduction des apports de micropolluants dans les secteurs d'émissions STEP et Industrie doit être surveillée dans les stations d'analyse en place sur le cours principal du Rhin et au niveau des débouchés d'affluents sélectionnés (cf. chapitre 4.1 et annexe III.A), pour que l'on puisse obtenir une vue d'ensemble la plus complète possible du bassin versant. Ces stations sont moins appropriées pour l'agriculture, car les produits phytosanitaires sont détectables dans le Rhin en concentrations si minimes, en raison de l'effet de dilution, qu'il n'est plus possible d'émettre une quelconque appréciation sur l'atteinte de l'objectif de réduction pour le secteur d'émissions Agriculture.

Afin de pouvoir surveiller et évaluer une réduction des apports agricoles, il est donc nécessaire d'intégrer en premier lieu des cours d'eau du bassin du Rhin de plus petite taille dans le monitoring. C'est la raison pour laquelle une sélection distincte des stations d'analyse a été ici effectuée (cf. chap. 4.2 et annexe III.B).

Ont également été pris en compte dans la sélection des stations d'analyse pour le secteur d'émissions Agriculture les enjeux 'écosystèmes aquatiques' et 'production d'eau potable' (cf. chapitre 4.2). Cette procédure n'a pas été systématiquement suivie pour le choix des stations d'analyse des STEP et de l'industrie, mais les principales stations d'analyse de la CIPR (cf. chapitre 4.1) actives dans le cadre du Plan International d'Avvertissement et d'Alerte 'Rhin' (PIAR) ([rapport CIPR n° 256](#)) se focalisent expressément sur ces deux enjeux.

4.1 STEP et industrie

On trouve la plus grande densité de données d'analyse sur les substances indicatives attribuées aux STEP et à l'industrie dans les principales stations d'analyse de la CIPR. Pour profiter au mieux des synergies offertes par le rapportage du groupe d'experts 'Monitoring' (GE SMON), les stations d'analyse suivantes, situées sur le cours principal du Rhin, doivent être retenues pour l'échantillonnage dans la phase aqueuse : Weil am Rhein, Karlsruhe-Lauterbourg, Coblenze/Rhin, Coblenze/Moselle, Bimmen, Lobith et Maassluis. Rekingen et Kampen, qui font également partie des principales stations d'analyse de la CIPR, ne peuvent pas être retenues en raison de bases de données insuffisantes (dans le cas de Kampen : sur la période de référence 2016-2018).

D'autres stations (y compris dans les affluents) ont été ajoutées aux principales stations d'analyse de la CIPR pour les secteurs d'émissions STEP et Industrie : Brugg/Aar (CH), Mannheim/Neckar (DE), Bischofsheim/Main (DE), débouché de la Lippe à Wesel (DE) et Nieuwegein (NL). Les analyses et l'évaluation statistique de ces stations supplémentaires sont assurées par les délégations (cf. tableau 4). Le GE SMON peut se charger de l'agrégation totale des données. Pour la question du rapportage, on renverra au chapitre 8.

On trouvera en annexe III.A une carte synoptique des stations d'analyse sélectionnées.

Il convient d'indiquer que la réduction des micropolluants dans le bassin du Rhin n'est pas partout simple à déterminer de manière claire et nette et que cette réduction n'est pas toujours représentative du bassin dans son ensemble. Ceci est dû d'une part aux différents affluents du Rhin et d'autre part aux ramifications du Rhin dans le delta en aval de Bimmen/Lobith à la frontière germano-néerlandaise. Les résultats d'analyse des stations d'analyse néerlandaises de Maassluis et de Nieuwegein ne reflèteront donc pas la réduction des micropolluants atteinte dans tout le delta du Rhin. Ces deux stations permettent cependant de reproduire la réduction possible des flux et des concentrations, de même que le degré d'efficacité de mesures, comme il est déjà expliqué au chapitre 1.

4.2 Agriculture

Pour le secteur d'émissions Agriculture, les critères suivants ont été appliqués pour sélectionner les stations d'analyse :

- (1) L'impact agricole est marquant et celui d'autres pressions faible (< 50 %).
- (2) Les stations d'analyse sont réparties dans des bassins versants (BV) de petite, de moyenne et de grande taille, l'accent devant porter sur les petits BV.
- (3) Il s'agit de stations d'analyse où ont déjà été constatés et où continuent à être attendus des dépassements de normes de qualité pour les substances indicatives sélectionnées (cf. annexe I.C).
- (4) Les stations d'analyse ont un statut permanent et s'intègrent dans un réseau d'analyse (*NB : la garantie d'exploitation des stations jusqu'en 2040 ne peut être totale, car les Pays-Bas et la Suisse ne passent de contrats avec les exploitants que pour quelques années*) ;
- (5) La période de référence est 2016-2018 (*NB : une période de référence plus tardive est également possible dans des cas exceptionnels justifiés*).
- (6) Chaque station d'analyse doit englober si possible les impacts de différentes cultures agricoles.

Pour ce secteur d'émissions, la Suisse a sélectionné 6 stations d'analyse, l'Allemagne 10, la France 4 et les Pays-Bas 16.

L'évaluation doit être uniformisée par les États à l'aide d'un modèle Excel mis au point par les Pays-Bas (cf. chapitre 8).

On trouvera en annexe III.B une carte synoptique des stations d'analyse sélectionnées.

5. Conditions d'encadrement du monitoring

On trouvera ci-dessous un aperçu des conditions d'encadrement du monitoring des substances indicatives pour les STEP et l'industrie (cf. chap. 5.1) ainsi que pour l'agriculture (cf. chap. 5.2). Les annexes I et III font référence.

Les méthodes d'analyse appliquées doivent satisfaire aux exigences de la directive QA/QC (2009/90/CE). Les laboratoires effectuant les analyses doivent disposer d'un système de management de la qualité conforme à la norme DIN EN ISO/IEC 17025 et démontrer leur capacité à réaliser les analyses en participant régulièrement à des essais interlaboratoires.

5.1 Monitoring des STEP et de l'industrie

Pour le monitoring des substances indicatives dans les secteurs d'émissions STEP et Industrie, on renverra aux dispositions du programme d'analyse chimique 'Rhin' 2021-2026 ([rapport CIPR n° 265](#)). Les éléments clés concernant les techniques de prélèvement et la fréquence d'analyse sont présentés ci-dessous.

5.1.1 Techniques de prélèvement

Dans le cadre du programme d'analyse chimique 'Rhin', les principales stations d'analyse ne prélèvent que des échantillons instantanés à l'exception des stations de la Suisse et de l'Office fédéral allemand de l'hydrologie (BfG). Comme la vérification de l'objectif de réduction des micropolluants dans les secteurs d'émissions STEP et Industrie se base sur un calcul de flux (cf. chap. 7), il conviendrait de viser à passer à un mode de prélèvement d'échantillons moyens à l'avenir dans les principales stations d'analyse de la CIPR pour améliorer encore plus la fiabilité des informations obtenues.

L'analyse des analytes insuffisamment stables ou soumis à des effets de sorption doit continuer à être réalisée dans des échantillons instantanés.

Le GE SMON élabore les calendriers de prélèvement annuels qui sont mis à disposition par le secrétariat de la CIPR.

5.1.2 Fréquence d'analyse

On a fixé la fréquence ordinaire à 13 analyses par an et par station d'analyse.

Si les concentrations mesurées pour ces substances varient sensiblement ou lorsque ceci est scientifiquement justifié, la fréquence d'analyse doit être augmentée en conséquence.

5.2 Monitoring de l'agriculture

Un aperçu des techniques de prélèvement et de la fréquence d'analyse pour le secteur d'émissions Agriculture est présenté ci-après. Dans la définition des conditions à respecter, la méthode d'analyse retenue pour le secteur d'émissions Agriculture, c'est-à-dire la méthode SDN (somme des dépassements de normes, cf. chapitre 7.2) joue un rôle déterminant.

5.2.1 Techniques de prélèvement

Les techniques de prélèvement varient selon les États. Les prélèvements sont effectués sous forme d'échantillons instantanés et moyens. En raison de l'utilisation souvent saisonnière des substances, les échantillons instantanés ponctuels prélevés à des intervalles de temps espacés (4 semaines le plus souvent) sont moins adéquats, sous l'angle scientifique, pour recenser les apports dynamiques fréquemment dus aux précipitations, comme c'est le cas pour les produits phytosanitaires en agriculture p. ex., ou pour calculer les tendances. Le prélèvement d'échantillons moyens en continu ou les échantillonnages intensifs d'événements polluants spécifiques reproduisent nettement mieux les pressions des produits phytosanitaires d'origine agricole.

Pour le calcul de tendances, le choix de l'une ou l'autre technique de prélèvement n'a pas d'incidence particulière si la méthode SDN est appliquée, à condition toutefois que les prélèvements se fassent toujours de la même manière dans une station d'analyse.

5.2.2 Fréquence d'analyse

La méthode SDN prescrit d'analyser au moins 10 substances disposant de normes éco(toxico)logiques de qualité de l'eau. La liste actuelle de substances pour le secteur d'émissions Agriculture comprend 26 substances (cf. annexe I.C).

Comme fréquence ordinaire d'analyse, on s'efforcera d'effectuer des prélèvements au moins une fois par mois dans toutes les stations d'analyse. Là où ceci est impossible, une option comprenant au minimum quatre analyses pendant la période de végétation et deux analyses pendant la période de hauts débits est nécessaire (cf. tableau 1).

Tableau 1: Vue d'ensemble de la fréquence d'analyse dans le secteur agricole

Fréquence ordinaire d'analyse	annuelle, 12 x par an
Mois où les prélèvements sont recommandés	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12
<i>Là où ceci n'est pas possible :</i>	
Fréquence minimale d'analyse	annuelle, au moins 6 x par an
Mois où les prélèvements doivent au moins avoir lieu	4, 5, 6, 7, 8, 10

6. Programme complémentaire d'analyse dans les MES

Plusieurs études ont montré que l'analyse d'échantillons moyens dans les MES permettait des analyses de tendances très précises pour une grande quantité de micropolluants (voir p. ex. Boulard et al, 2020¹ ; Brand et al., 2018² ; Nagorka & Koschorreck, 2020³ ; Rüdél et al., 2013⁴ ; Wick et al., 2016⁵). Il est donc également procédé à l'analyse et l'évaluation des échantillons moyens annuels de MES du Rhin issus de la banque allemande d'échantillonnage environnemental (Umweltprobenbank, UPB) en vue de l'identification de la réduction des micropolluants (cf. chapitre 3.2).

6.1 Sites et fréquence d'échantillonnage

L'analyse des échantillons moyens annuels de MES de l'UPB permettra de définir les tendances sur le long terme pour les analytes sélectionnés pour trois sites le long du Rhin (Weil am Rhein (PK Rhin 174 ; Coblenze, PK Rhin 590,3 et Bimmen, PK Rhin 865). Les MES seront collectées par la BfG dans des caissons de sédimentation sur un mois, regroupées en échantillons moyens annuels à l'UPB et stockées à <-150°C.

L'échantillonnage et le traitement des échantillons sont effectués selon les règles de protocoles standards (Ricking et al., 2017⁶) afin de garantir leur comparabilité. La possibilité de mettre à disposition les échantillons correspondants de l'UPB a été confirmée par l'Office fédéral allemand de l'environnement (UBA).

6.2 Analyse de tendances

En ce qui concerne l'analyse statistique linéaire et non linéaire de tendances, de bonnes expériences ont été effectuées avec un logiciel non commercial de l'UBA (LOESS-Trend, version 1.1, basé sur Microsoft Excel). Le logiciel utilise un nuage de points localement pondéré lissé (LOESS, avec une fenêtre de temps fixe de 7 ans) sur la base des données annuelles de concentration et teste ensuite la pertinence des tendances linéaires et non linéaires à l'aide d'une analyse de variance (ANOVA), conformément à l'approche de Fryer & Nicholson (1999⁷). À partir des échantillons de MES de 2016, les premières tendances fiables devraient être disponibles dès 2023. On vérifiera également dans quelle mesure une résolution plus élevée dans le temps (p. ex. échantillons moyens tous les 3 mois) et l'utilisation d'autres outils logiciels (p. ex. *Trendanalyst* ; <https://www.amo-nl.com/software/trendanalyst>) seraient réalisables et pertinentes. Les échantillons seront analysés en triplicats et régulièrement vérifiés à des fins de contrôle de qualité, de récupération et de précision. En fonction des ressources analytiques, il sera

¹ Boulard, L.; Dierkes, G.; Schlüsener, M.P.; Wick, A.; Koschorreck, J.; Ternes, T.A. (2020). Spatial distribution and temporal trends of pharmaceuticals sorbed to suspended particulate matter of German rivers. *Wat. Res.* 171, 111366.

² Brand, S.; Schlüsener, M.P.; Albrecht, D.; Kunkel, U.; Strobel, C.; Grummt, T.; Ternes, T.A. (2018). Quaternary (triphenyl-) phosphonium compounds: Environmental behavior and toxicity. *Wat. Res.* 136, 207-219.

³ Nagorka, R.; Koschorreck, J. (2020). Trends for plasticizers in German freshwater environments – Evidence for the substitution of DEHP with emerging phthalate and non-phthalate alternatives. *Environ. Pollut.* 262, 114237.

⁴ Rüdél, H.; Böhmer, W.; Müller, M.; Fliedner, A.; Ricking, M.; Teubner, D.; Schröter-Kermani, C. (2013). Retrospective study of triclosan and methyl-triclosan residues in fish and suspended particulate matter: Results from the German Environmental Specimen Bank. *Chemosphere* 91, 1517-1524.

⁵ Wick, A.; Jacobs, B.; Kunkel, U.; Heining, P.; Ternes, T.A. (2016). Benzotriazole UV stabilizers in sediments, suspended particulate matter and fish of German rivers: New insights into occurrence, time trends and persistency. *Environ. Pollut.* 212, 401-412.

⁶ Ricking, M.; Keller, M.; Heining, P.; Körner, A. (2017). Richtlinie zur Probenahme und Probenbearbeitung – Schwebstoff. https://www.umweltprobenbank.de/upb_static/fck/download/SOP_UPB_Schwebstoffe_V_4.0.3.pdf

⁷ Fryer, R.J., Nicholson, M.D., 1999. Using smoothers for comprehensive assessments of contaminant time series in marine biota. *Ices J. Mar. Sci.* 56, 779-790.

éventuellement possible d'élargir l'analyse rétrospective jusqu'à l'année 2005 afin d'augmenter la puissance statistique de l'analyse de tendances.

6.3 Éventail des substances et méthodes d'analyse

À partir de l'estimation d'experts, un large spectre d'environ 50 micropolluants couvrant une grande part des propriétés physico-chimiques et des domaines d'utilisation des substances a été sélectionné pour le monitoring des MES (cf. annexe I.D). Les substances représentent les trois secteurs sélectionnés pour les émissions de micropolluants :

- a) les stations d'épuration urbaines (p. ex. médicaments et biocides) ;
- b) les émissions industrielles (p. ex. composés de phosphonium) ;
- c) les apports (diffus) d'origine agricole (produits phytosanitaires).

Jusqu'à 20 micropolluants optionnels supplémentaires peuvent être ajoutés au programme d'analyse si les analyses de 2022 indiquent a) que les concentrations de ces substances dans les échantillons de MES de 2016, 2017 et 2018 dépassent au moins d'un facteur 5 la limite de quantification et b) que des méthodes validées sont disponibles.

Comme les substances sont en partie remplacées et que de nouvelles substances arrivent sur le marché, le spectre de substances peut changer au cours des années. Si la bibliographie et l'identification au moyen de l'analyse non ciblée laissent apparaître des substances jusqu'ici non prises en compte et particulièrement pertinentes pour l'évaluation de l'évolution des tendances, ces substances pourront éventuellement être ajoutées ultérieurement dans le spectre d'analyse et être analysées rétrospectivement dans les échantillons de MES stockés à l'UPB.

Au sens d'un monitoring plus exhaustif, les MES doivent également être analysées par spectrométrie de masse à haute résolution. L'utilisation d'un screening couplé à une banque de données (Jewell et al., 2019⁸) et s'appuyant sur une banque de données interne de la BfG comprenant plus de 1 000 micropolluants permet une analyse de nombreux micropolluants pouvant être intégrés dans le monitoring quantitatif de tendances s'ils sont jugés pertinents.

⁸ Jewell, K.S.; Kunkel, U.; Ehlig, B.; Thron, F.; Schlüsener, M.; Dietrich, C.; Wick, A.; Ternes, T.A. (2019). Comparing mass, retention time and tandem mass spectra as criteria for the automated screening of small molecules in aqueous environmental samples analyzed by liquid chromatography/quadrupole time-of-flight tandem mass spectrometry. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 34:e8541.

7. Évaluation de la réduction des apports

L'objectif est d'obtenir sur la base des données collectées une vue générale de la réduction des apports de micropolluants provenant des trois secteurs d'émissions dans le Rhin par rapport à la période 2016-2018. À cette fin, des approches d'évaluation distinctes ont été retenues pour les secteurs d'émissions STEP et Industrie d'une part et pour le secteur d'émissions Agriculture d'autre part.

Secteurs d'émissions STEP et Industrie

Pour le contrôle de l'objectif de réduction dans les secteurs d'émissions STEP et Industrie, l'examen porte essentiellement sur les flux (cf. chapitre 7.1). Il convient toutefois de noter que de nombreuses stations d'analyse ne prélèvent actuellement que des échantillons instantanés. Si ceux-ci sont utilisés pour calculer les flux, il en résulte des incertitudes plus importantes à prendre en compte dans l'évaluation des résultats (cf. chapitre 5.1.1).

L'**évaluation** est généralement effectuée par substance et par station d'analyse. On décidera ultérieurement de la manière dont devra finalement être effectuée l'évaluation globale quand on disposera de premiers résultats. Les paragraphes suivants évoquent brièvement les approches possibles qui ont été soumises à discussion au sein du GE MICROMIN pour les STEP et l'industrie :

Pour une **évaluation globale**, on pourrait par exemple additionner les flux de toutes les substances dans toutes les stations d'analyse (en faisant la somme du flux total par station).

Un examen des concentrations peut s'avérer nécessaire à titre complémentaire pour évaluer l'exposition au risque des enjeux 'production d'eau potable' et 'écosystèmes aquatiques'. L'inconvénient des approches décrites est qu'elles n'apportent aucune évaluation éco(toxico)logique, car les propriétés des substances indicatives concernées ne sont pas prises en compte. Il faudra donc vérifier à l'avenir si ces approches doivent continuer à être appliquées.

Secteur d'émissions Agriculture

L'approche pour l'agriculture a été étudiée séparément car les profils d'émission sont nettement différents de ceux des secteurs STEP et Industrie (cf. chapitre 4.2). Il est souvent impossible de calculer les flux dans de petites masses d'eau de sites d'exploitation agricole, car on ne dispose pas toujours de données de débit. D'autre part, les concentrations de la plupart des produits phytosanitaires sont généralement inférieures aux limites de quantification dans les stations d'analyse du Rhin, en raison de l'effet de dilution.

Pour l'agriculture, une **approche d'évaluation** s'appuyant sur les concentrations et les dépassements de critères d'évaluation a donc été choisie (cf. chapitre 7.2). D'une manière fondamentale, on a décidé que les deux enjeux 'écosystèmes aquatiques' et 'production d'eau potable' devaient être pris en compte. L'approche d'évaluation choisie pour l'agriculture est déjà en soi une évaluation par station de toutes les substances indicatives retenues pour l'agriculture. Pour une **évaluation globale** à l'échelle du bassin du Rhin, les évaluations de toutes les stations d'analyse doivent être additionnées (voir chapitre 7.2).

Impact de la modification des listes de substances

Les substances indicatives retirées du processus d'examen avant 2040 (cf. chapitre 3.2) sont prises en compte comme telles dans l'évaluation globale. Les substances ajoutées au fil du temps dans l'évaluation comme substances indicatives complémentaires

jusqu'en 2034 ne peuvent pas dotées du même objectif de réduction de 30 %, mais p.ex. du pourcentage correspondant à la date à laquelle elles ont été intégrées dans le processus d'évaluation de la réduction des apports. Comme une phase de temps minimale de collecte de valeurs mesurées est nécessaire pour effectuer une analyse de tendance, on estime actuellement que l'ajout de nouvelles substances ne sera possible que jusqu'en 2034. Quand le premier rapport intermédiaire sera établi en 2024 et que de nouvelles substances indicatives seront ajoutées pour la première fois, il conviendra de déterminer comment ces substances peuvent être intégrées dans les méthodes d'évaluation appliquées jusqu'alors.

7.1 Approche d'évaluation pour les STEP et l'industrie

Pour évaluer la réduction des micropolluants dans les secteurs d'émissions STEP et Industrie, on fait appel au programme *Trendanalyst* qui a déjà fait ses preuves aux Pays-Bas et qui se fonde sur le calcul de flux de concentrations dans le milieu (en kg/jour). Ce système est présenté sous forme synthétique dans les paragraphes suivants et l'annexe IV en donne une version extensive en anglais.

Trendanalyst permet de déterminer l'ordre de grandeur et l'orientation de la tendance et de vérifier la pertinence statistique. *Trendanalyst* a été mis au point tout spécialement pour la recherche environnementale et peut donc prendre en compte des propriétés spécifiques des variables de qualité des eaux de surface, comme p. ex. une distribution de probabilité anormale (due oui ou non à des valeurs aberrantes) et les phénomènes d'autocorrélation, les effets saisonniers, les détections inférieures à la limite de quantification et les données d'analyse manquantes.

Une réduction des flux de 30 % en 20 ans correspondant à une réduction moyenne de 1,5 % par an, il est jugé approprié de surveiller une évolution tendancielle des flux dans le temps pour déterminer si les mesures de réduction des émissions sont mises en œuvre avec l'efficacité requise.

Si la réduction des pressions par une substance correspond au moins à 1,5 % par an, on peut garantir avec une fiabilité (signification) statistique suffisante que l'objectif de réduction de 30 % des apports sera atteint en 2040, à condition que les efforts engagés se poursuivent.

Pour assurer la qualité des résultats obtenus avec des jeux de données variables, certaines conditions générales doivent être respectées par ces jeux de données. Les critères suivants de sélection des données sont fixés dans l'application de *Trendanalyst*. L'identification du flux dans les échantillons instantanés passe par la concentration mesurée et le débit moyen journalier du jour civil (période de 24 heures) du prélèvement. Dans le cas d'échantillons moyens, on utilise le débit moyen journalier du jour civil durant lequel l'échantillon a été prélevé. Quand un échantillon moyen couvre une période de plusieurs jours civils, on utilise le débit moyen journalier de ces jours civils.

La réduction de flux à obtenir est déterminée par rapport à la période de référence 2016-2018. La valeur de référence correspond à la médiane de tous les résultats obtenus sur la période 2016-2018. La médiane est retenue car les résultats sur la qualité de l'eau sont généralement distribués de manière anormale (inégale). En cas de distribution inégale, la médiane est plus appropriée pour exprimer la qualité de l'eau, car les valeurs aberrantes n'ont pas une influence aussi importante que dans le cas de la moyenne arithmétique. Dans le cas de substances dont les résultats suivent une distribution normale, la médiane correspond à la moyenne. Ici, le choix de la médiane donne également des résultats valables.

Pronostic de l'atteinte des objectifs

Deux possibilités s'offrent pour vérifier dans quelle mesure on se trouve sur la bonne voie pour atteindre l'objectif de réduction fixé : l'une est de calculer la tendance relative annuelle (% par an), l'autre est de calculer la réduction de flux obtenue jusqu'à présent par rapport à la valeur de référence 2016-2018. Ces deux résultats sont importants et c'est pourquoi on propose de les représenter tous les deux et d'illustrer le résultat global sous forme d'échelle de couleurs (voir chapitre 8, tableau 3).

Pour afficher l'atteinte probable de l'objectif (analyse tendancielle, cf. tableau 2) sur la période de rapportage, on suggère d'évaluer la réduction obtenue à l'aide de symboles (encoche, point d'exclamation et croix) :

- Encoche : la réduction atteinte est ≥ 30 %.
- Point d'exclamation : la réduction atteinte est < 30 % mais ce paramètre atteindra l'objectif fixé d'ici 2040 si les efforts restent constants.
- Croix : la réduction atteinte est < 30 % ou une augmentation est constatée et ce paramètre n'atteindra pas l'objectif fixé d'ici 2040 si les efforts restent constants.

Le tableau 2 montre à titre illustratif comment pourraient être affichés les symboles proposés. Conformément à la méthode proposée à l'exemple de la période 2016-2018, des calculs ont été réalisés pour différentes substances tirées des secteurs d'émissions STEP et Industrie. Il n'est pas effectué d'évaluation quand le nombre de données d'analyse est encore insuffisant (chroniques inférieures à cinq ans) ou quand trop de valeurs sont inférieures à la limite de quantification (plus de 30 %).

Les listes de substances sont vérifiées tous les trois ans et des substances sont ajoutées ou retirées (cf. chapitre 3.2). De nouvelles substances peuvent être prises en compte dans l'évaluation à condition que les données rassemblées répondent aux conditions générales fixées. Pour le calcul de la valeur de référence, on doit disposer de données pour trois années, afin de pouvoir déterminer la médiane à partir de ces données. Une analyse de tendance doit s'étendre sur une base de données de cinq ans au moins afin que puisse être identifiée la direction de cette tendance. Toutes ces conditions étant remplies, on peut effectuer le calcul de la tendance relative.

Tableau 2 : Exemple d'analyse tendancielle des substances sur le site de Lobith pour la période 2016-2020.

Groupe	Paramètre	Objectif de réduction atteint?	Réduction atteinte ou augmentation?	Tendance relative (%/an)	Signification statistique	Années prises en compte	Résultats < limite de quantification (%)
Industrie	1,4-dioxane	✓	-76 -15,2	*	5	5	
STEP ¹	Acésulfame K	✓	-73 -14,5	*	5		
Industrie	Méthyl-tertio-buthyléther (MTBE)	✓	-72 -14,4	*	5	9	
STEP	Iopamidol	✓	-64 -12,9		5		
STEP	Hydrochlorothiazide	✓	-63 -12,7	*	5		
STEP	Gabapentine	✓	-55 -11,0	*	5		
STEP	Metformine	✓	-52 -10,3	*	5		
Industrie	Ethylène diamine tétra-acétique (EDTA)	✓	-41 -8,1	*	5		
STEP	Acide amidotrizoïque	✓	-38 -7,6	*	5		
Industrie	1,3,5-triazine-2,4,6-triamine (mélatamine)	!	-26 -5,1	*	5		
STEP	Iopromide	!	-22 -4,5		5		
STEP	Ioméprol	!	-21 -4,1		5		
STEP	Diclofénac	!	-15 -3,0		5		
STEP	Benzotriazole	!	-13 -2,6		5		
STEP	Métoprolol	!	-11 -2,2		5		
STEP	Carbamazépine	!	-8 -1,6		5	2	
Industrie	Acide nitrilotriacétique (NTA)	✗	13 2,7		5	9	
STEP	Iohexol	✗	25 4,9		5		
STEP	Sucralose	✗	67 13,4	*	5		
STEP	Candésartan	Pas d'évaluation				4	
STEP	Clarithromycine	Pas d'évaluation				5	55

¹ Systèmes de collecte et de traitement des eaux usées urbaines

NB : Il est indiqué « pas d'évaluation » quand il y a trop peu d'années avec des données disponibles (< 5 ans) ou que le pourcentage de résultats < limite de quantification est trop élevé (> 30 %).

7.2 Approche d'évaluation pour l'agriculture

Les micropolluants provenant de l'agriculture ont généralement des concentrations très variables dans les eaux de surface. Les pics de concentration dans les petits cours d'eau sont particulièrement problématiques. Dans le cours principal du Rhin, ces substances sont généralement déjà très diluées. Pour cette raison, il a été décidé de prendre en compte en première ligne des cours d'eau de moindre taille dans le bassin du Rhin (cf. chapitres 3.2.3 et 4.2 et annexe III.B). Par la suite, on pourra vérifier si le cours principal du Rhin peut être ajouté.

Pour estimer les impacts éco(toxico)logiques (pression environnementale) de produits phytosanitaires, les Pays-Bas utilisent une méthode fondée sur le dépassement de normes de qualité éco(toxico)logique fixées pour l'eau⁹. Cette méthode appelée SDN (« somme des dépassements de normes ») est également proposée ici pour les stations d'analyse retenues pour l'agriculture dans le bassin du Rhin.

La somme des dépassements de normes (SDN) décrit l'ordre de grandeur des dépassements de normes de toutes les substances mesurées à un moment donné et à un emplacement d'analyse donné.

Dans le cadre de cette méthode, la pression environnementale est supposée être en relation linéaire avec l'ordre de grandeur de dépassement de la norme.

La méthode SDN se fonde sur une approche par rapport à l'objectif (*distance-to-target*), c'est-à-dire sur la différence relative entre la valeur mesurée et la valeur objectif :

$$\text{distance - to - target} = \frac{\text{concentration actuelle} - \text{objectif}}{\text{objectif}}$$

La 'distance-to-target' (écart par rapport à l'objectif) est ici le dépassement relatif de la norme de la concentration ('actuelle') mesurée d'une substance par rapport à la norme éco(toxico)logique de qualité de l'eau ('objectif').

Les dépassements de normes (DN), et par conséquent la pression environnementale, sont d'abord déterminés par substance puis additionnés pour chaque station d'analyse. La somme des DN en résultant peut ensuite être agrégée pour une année et pour toutes les stations d'analyse.

La SDN est calculée de la manière suivante :

A) Calcul de la fraction DN par station (site), date et substance :

- Quand la valeur mesurée est < LQ et que LQ est > norme de qualité : aucun calcul
- Quand la valeur mesurée est < LQ et que LQ est <= norme de qualité : concentration = 0
- Calcul de la fraction DN :

$$DN_{\text{substance 1, site 1, date 1}} = \frac{\text{concentration}_{\text{substance 1, site 1, date 1}} - \text{norme de qualité}_{\text{substance 1}}}{\text{norme de qualité}_{\text{substance 1}}}$$

⁹ Peijnenburg, W. J. G. M., H. A. den Hollander, R. Luttkik, D. van de Meent & D. de Zwart (2000). Ontwikkeling en toepassing van een Milieukwaliteitsindicator Bestrijdingsmiddelen. RIVM Bericht 607880 002, <https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/607880002.pdf>;

Bestrijdingsmiddelen en waterkwaliteit, G.R de Snoo, M.G. Vijver (2012). Universiteit Leiden, Centrum voor Milieuwetenschappen, ISBN 978-90-5191-170-1, http://www.leidenuniv.nl/cml/ssp/publications/bestrijdingsmiddelen_en_waterkwaliteit.pdf;

Atlas bestrijdingsmiddelen in oppervlaktewater, Universiteit Leiden, Centrum voor Milieuwetenschappen, Royal HaskoningDHV.

avec :

- LQ = limite de quantification (limit of quantification)
- Norme de qualité = norme de qualité éco(toxico)logique pour l'eau ou valeur D3 (quand il s'agit « d'eaux relevant de l'article 7 » au titre de la DCE) (cf. annexe I.C)
- DN = fraction du dépassement de la norme par substance (par site, par date)
- Les valeurs mesurées qui sont inférieures à la limite de quantification (< LQ) ne sont pas prises en compte quand cette limite de quantification est supérieure à la norme de qualité (LQ > norme de qualité), bien que la concentration réelle puisse dépasser la norme de qualité.
- Pour les valeurs inférieures à la limite de quantification (< LQ) et dont la limite de quantification est inférieure ou est égale à la norme de qualité (LQ ≤ norme de qualité), on prend la valeur '0' pour le calcul de la SDN.
- Quand DN ≤ 0 : DN = 0

Cette procédure fait que des valeurs d'analyse déclarées comme étant plus basses que la limite de quantification, alors que les concentrations réelles (mais non connues) sont entre la norme de qualité et la limite de quantification, amènent à abaisser la SDN, étant donné que ces valeurs sont intégrées dans les calculs avec une DN = 0 (voir ci-dessus). La SDN sous-estime donc potentiellement la pollution environnementale réelle mais elle ne calcule cependant que les pressions mesurées et non les « faux positifs » éventuels.

B) Calcul de la SDN par site et date pour toutes les substances :

- Minimum de 10 substances ; si le nombre de substances est < 10 : aucun calcul
- Calcul de la somme des dépassements de norme (SDN) pour toutes les substances :

$$SDN_{\text{toutes les substances, site 1, date 1}} = \sum_{x=1}^{\text{nombre de substances}} DN_{\text{substance } x, \text{ site 1, date 1}}$$

- p. ex. : 50 substances mesurées sur site 1 à date 1 : max. 50 fractions DN

avec :

- SDN = somme des fractions de dépassement de norme de toutes les substances
- Quand DN ≤ 0 : DN = 0
- Il faut mesurer au moins 10 substances pour lesquelles existe une norme de qualité. Si moins de 10 substances disposant d'une norme de qualité sont mesurées dans un échantillon, il n'est pas calculé de SDN.

On obtient une valeur SDN par échantillon (site, date). Pour agréger tous les échantillons d'un site sous la forme d'une valeur SDN annuelle, on utilise le percentile 90 des valeurs SDN individuelles, ce qui permet d'atténuer les effets de valeurs aberrantes.

C) Calcul de la SDN agrégée par site pour toutes les dates par année et pour toutes les substances :

- Calcul du percentile 90 (P90) de toutes les valeurs SDN sur l'année et par site :

$$SDN_{\text{toutes les substances, site 1, année}} = \sum_{y=1}^{\text{nombre de dates}} P90 [SDN_{\text{toutes les substances, site 1, date } y}]$$

- p. ex. 6 analyses par an de 50 substances pour le site 1 : max. 6 valeurs SDN

- On obtient ainsi la valeur SDN agrégée par an et par site.
- Les valeurs SDN de toutes les stations peuvent être reproduites sous forme graphique sur une carte.

Une moyenne annuelle SDN est déterminée pour finir pour les valeurs SDN agrégées de tous les sites.

D) Calcul de la SDN moyenne de tous les sites par an et pour toutes les substances :

- Calcul de toutes les valeurs SDN à partir de toutes les valeurs SDN moyennes de tous les sites :

$$SDN_{\text{toutes les substances, tous les sites, année}} = \left[\sum_{z=1}^{\text{nombre de sites}} SDN_{\text{toutes les substances, site } z, \text{ année}} \right] / \text{nombre de sites}$$

- Les valeurs SDN moyennes par an peuvent être reproduites sous la forme d'un graphique de tendances pour tous les sites.

On peut comparer la moyenne triennale de la période de contrôle avec la moyenne triennale de la période de référence pour déterminer l'atteinte de l'objectif.

Pour le secteur d'émissions Agriculture, les deux enjeux 'production d'eau potable' et 'écosystèmes aquatiques' doivent être pris en considération et la méthode SDN doit être appliquée. Ceci n'est cependant le cas pour l'enjeu 'production d'eau potable' que s'il s'agit d'eaux « relevant de l'article 7 » au titre de la DCE, c'est-à-dire dans lesquelles sont aussi réellement effectués des captages d'eau potable. La valeur D3¹⁰ de NRW (Allemagne) est alors celle faisant foi (elle se fonde généralement sur le règlement allemand sur l'eau potable et/ou sur la valeur d'orientation sanitaire (GOW) de l'Office fédéral allemand de l'environnement). On utilise la valeur la plus stricte pour le calcul de la SDN.

Les normes éco(toxico)logiques de qualité de l'eau disponibles doivent être utilisées dans l'ordre de priorité suivant, avec recours en premier lieu à la norme de qualité pour (1), (2) ou (3) :

- (1) Normes de qualité (réglementaires) fixées dans un État du bassin du Rhin (moyenne annuelle) basées sur les NQE les plus récentes, ou critères de qualité chroniques déterminés conformément aux dispositions du [document d'orientation de l'UE n°27](#) (cf. annexe I.C)
- (2) Valeurs MPC des Pays-Bas (EN : « maximum permissible concentration », FR : « concentration maximale admissible (CMA) (à appliquer à tous les échantillons instantanés, pas de moyenne annuelle)
- (3) Valeurs CRA allemandes¹¹ (« concentration réglementaire acceptable ») (à appliquer à tous les échantillons instantanés, pas de moyenne annuelle)

Le calcul de tendance est effectué à partir des normes de qualité actuelles. Ceci signifie que la tendance doit être recalculée rétrospectivement si une norme de qualité change (cf. méthode SDN).

¹⁰ valeur cible spécifique à l'eau potable déterminée en NRW. Cette valeur garantit sous l'angle de la toxicologie humaine la consommation d'eau potable sans risque toute une vie. On trouvera à ce sujet des informations supplémentaires auprès du Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (Office de la nature, de l'environnement et de la protection des consommateurs du Land de Rhénanie-du-Nord-Westphalie) (<https://www.lanuv.nrw.de/>).

¹¹ Informations plus détaillées dans le plan fédéral allemand d'action sur l'application de produits phytosanitaires compatible avec le développement durable (NAP) : <https://www.nap-pflanzenschutz.de/>

8. Rapportage et communication des données

Pour les principales stations d'analyse de la CIPR sélectionnées, la collecte des données et leur vérification est prise en charge par la Bundesanstalt für Gewässerkunde pour les **secteurs d'émissions 'STEP' et 'Industrie'**. Pour les stations d'analyse supplémentaires, ce travail est effectué par les délégations respectives. Le GE SMON peut se charger de l'agrégation globale des données (cf. chapitre 4.1). Le recensement des données, leur validation et une analyse de tendance ont lieu tous les ans et sont documentés et diffusés sous forme de tableau interne. La période 2016-2018 a été définie comme base de données.

Pour le **secteur d'émissions Agriculture**, chaque délégation évalue ses propres stations d'analyse. L'agrégation des données et l'évaluation sont effectuées par les États à l'aide d'un modèle Excel uniforme (cf. chapitre 4.2) et documentées/communiquées tous les ans.

L'évaluation globale et le rapportage sur les trois secteurs d'émissions sont réalisés sous la forme d'un rapport CIPR tous les trois ans, cette tâche étant exécutée par un petit groupe subordonné au Groupe de travail 'Qualité des eaux/émissions' (GT S). Un premier rapport public englobant les années 2021, 2022 et 2023 est ainsi prévu pour 2024.

Les rapports intermédiaires devraient comprendre les éléments suivants :

- Évolution de la concentration et du flux des substances indicatives pour les STEP et l'industrie par station d'analyse (présentation de stations d'analyse sélectionnées sous forme d'échelle de couleurs ou d'heatmap, voir tableau 3) et évaluation globale ;
- Analyse d'ambitions plus larges (réduction > 50/70 %) ;
- Analyse des tendances de substances sélectionnées dans des stations d'analyse choisies (voir tableau 2) ;
- SDN pour le bassin du Rhin pour les substances indicatives agricoles ;
- Examen de la liste de substances et ajout éventuel de substances supplémentaires issues de la liste des propositions Rhin 2040 ;
- de plus, dans le cadre du premier rapport, vérification de l'adéquation des stations d'analyse en relation avec les méthodes d'évaluation.

Le rapport final doit être publié en 2040.

Les résultats globaux seront affichés au moyen d'une échelle de couleurs (cf. tableau 3).

Tableau 3 : échelle de couleurs pour la présentation des résultats globaux

Couleur	Modification STEP/Industrie	Modification Agriculture
vert	réduction \geq 30 %	SDN \leq 0,7 SDN période de référence
jaune	réduction < 30 %	SDN \leq 0,7 SDN période de référence
rouge	pas de réduction ou augmentation	période de référence SDN ou pas de réduction ou augmentation

9. Résumé et perspectives

Il a été convenu dans le cadre du programme Rhin 2040 de réduire les apports de micropolluants dans les eaux d'au moins 30 %. Pour pouvoir vérifier factuellement cet objectif à intervalles réguliers, il a été fixé dans le présent rapport le monitoring à exécuter. En outre, il a été défini un système d'évaluation pour les trois secteurs d'émissions, à savoir STEP, Industrie et Agriculture.

Cette tâche étant désormais achevée, le GE MICROMIN instauré à cet effet peut être dissous. L'objectif de réduction et les listes de substances seront vérifiés par le GT S assisté par ses groupes d'experts (cf. [Plan de travail de la CIPR 2022-2027](#)).

Une liste dynamique de substances a été dressée pour chacun des trois secteurs d'émissions. En outre, l'approche d'évaluation pour l'agriculture a été étudiée séparément, car les profils d'émission sont ici nettement différents de ceux des secteurs 'STEP' et 'Industrie'.

L'évaluation est généralement effectuée par substance et par station d'analyse. On décidera ultérieurement de la manière dont devra être finalement effectuée l'évaluation globale quand on disposera de premiers résultats.

Le recensement des données, leur validation et une analyse de tendance ont lieu tous les ans et sont documentés et diffusés sous forme de tableau interne. La période 2016-2018 a été définie comme base de données. Un premier rapport public est prévu pour 2024 et un rapport final pour 2040.

Pour l'évaluation des résultats, on vérifiera dans quelle mesure les connaissances peuvent être complétées par des sources d'information supplémentaires, p. ex. des études sur les projections climatiques ou le plan national allemand sur l'utilisation durable de produits phytosanitaires (NAP). La prise en compte de mesures à la source et de mesures de réduction des émissions, p. ex. dans l'application des substances, est également pertinente dans le cadre de l'évaluation des résultats. À ce propos, on recommande de prendre également en compte les futures statistiques de l'UE au titre du [règlement SAIO](#) (EN: „Statistics on Agricultural Input and Output“) sur l'utilisation des produits phytosanitaires dans les différents États membres de l'UE.

Le GE MICROMIN n'a pas considéré les pressions affectant les eaux souterraines dans le traitement du sujet. Eu égard aux autres travaux du GT S et aux données actuellement disponibles, l'accent a été mis sur les pressions affectant les eaux de surface et sur l'établissement d'un système d'évaluation de la réduction des apports dans ce milieu. Dans une phase d'évaluation de l'approche suivie, il conviendra de vérifier si le champ d'analyse doit être élargi à l'avenir.

Les effets éco(toxico)logiques ne sont actuellement pris en compte que pour le secteur d'émissions Agriculture. Il serait également possible de tenir compte d'effets éco(toxico)logiques pour les secteurs d'émissions STEP et Industrie, p. ex. en appliquant la méthode SDN.

À l'avenir, on pourrait déterminer par ailleurs à titre supplémentaire un indice de toxicité pour chaque station d'analyse. Il existe ici différentes méthodes envisageables, dont la méthode dite msPAF (multi substances Potential Affected Fraction¹²). À l'aide de cet outil de calcul, la pression toxique des substances, groupes de substances et mélanges complets de substances est calculée à partir des données de surveillance.

On continuera également à vérifier dans quelle mesure les résultats des analyses non ciblées ou de méthodes fondées sur les effets écotoxicologiques peuvent être considérés.

¹² Dekker, E., J. Sloopweg, R. Koopman, L. Osté & L. Posthuma (2021). Protocol gebruik rekentool Chemie-spoor SFT2. Achtergronddocument beschikbare kennis bij de sleutelfactor Toxiciteit. Versie 1, 30 november 2021. KIWK-Toxiciteit Notitie. Amersfoort, the Netherlands. Kennis Impuls Water Kwaliteit.

Pendant ou après une première évaluation pour le rapport intermédiaire 2024, il est prévu d'examiner dans quelle mesure les effets de mélange pourraient être pris en compte à l'avenir.

Dès que de premières expériences sur les résultats des analyses et sur leur évaluation seront disponibles, on statuera sur la réalisation d'un atelier associant les États pour examiner les questions en suspens. Comptent parmi ces questions celles de savoir si le prélèvement d'échantillons instantanés est suffisamment précis et de quelle manière la pression toxique peut être prise en compte en plus des flux de substances.

Annexes

I. Sélection des substances indicatives

La méthode de sélection des substances indicatives (I.A à I.C) est décrite au chapitre 3.2.

(A) STEP

Substance name	CAS registry number	Application
Acesulfame	55589-62-3	artificial sweetener
Benzotriazole	95-14-7	corrosion inhibitor
Candesartan	139481-59-7	ACE-inhibitor (antihypertensive)
Carbamazepine	298-46-4	antiepileptic
Carbendazim	10605-21-7	biocide/fungicide
Clarithromycin	81103-11-9	antibiotic (macrolide)
Diatrizoate/Amidotrizoic acid	117-96-4	X-ray contrast agent
Diclofenac	15307-86-5	antiphlogistic
Gabapentin	60142-96-3	antiepileptic
Hydrochlorothiazide	58-93-5	diuretic
Ibuprofen	15687-27-1	antiphlogistic
Iohecol	66108-95-0	X-ray contrast agent
Iomeprol	78649-41-9	X-ray contrast agent
Iopamidol	60166-93-0	X-ray contrast agent
Iopromide	73334-07-3	X-ray contrast agent
Metformin	657-24-9	antidiabetic agent
Methylbenzotriazole (Sum 4- and 5-Methylbenzotriazole)	- // 136-85-6	corrosion inhibitor
Metoprolol	37350-58-6	beta blocker
Sucralose	56038-13-2	artificial sweetener
Sulfamethoxazole	723-46-6	antibiotic (sulfonamide)
Venlafaxine	93413-69-5	psychiatric drug (antidepressant)

(B) Industrie

Substance name	CAS registry number	Application	Industrial sector (according to IED)*
1,4-Dioxane	123-91-1	solvent	(4) chemical industry (6) other activities
EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid)	60-00-4	complexing agent	(2) production and processing of metals (4) chemical industry (6) other activities
Glyme (Di-, Tri-, Tetra-)	111-96-6 112-49-2 143-24-8	solvent	(4) chemical industry (6) other activities
Melamine	108-78-1	various (melamine resins, pastes, glues)	(3) mineral industry (4) chemical industry (6) other activities
MTBE (Methyl tertiary-butyl ether)	1634-04-4	solvent	(4) chemical industry
NTA (Nitrilotriacetic acid)	139-13-9	complexing agent	(2) production and processing of metals (4) chemical industry (6) other activities
PFBA (Perfluorobutanoic acid)	375-22-4	PFAS	(2) production and processing of metals (4) chemical industry
PFBS (Perfluorobutanesulfonic acid)	375-73-5	PFAS	(4) chemical industry (6) other activities
PFOA (Perfluorooctanoic acid)	335-67-1	PFAS	(4) chemical industry (6) other activities
PFOS (Perfluorooctanesulfonic acid)	1763-23-1	PFAS	(2) production and processing of metals (4) chemical industry (6) other activities
TPPO (Triphenylphosphine oxide, old: Triphenylphosphane oxide)	791-28-6	intermediate of Wittig synthesis	(4) chemical industry

* IED: Industrial Emissions Directive (2010/75/EU)

(C) Agriculture

Substance name	CAS registry number	Application	EQS value* [µg/l] (year, country)	D3 value** [µg/l]
Herbicides				
2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D)	94-75-7	orchards, arable crops (cereal)	0,6 (2016, CH)	0,1
AMPA <i>(only for protected good drinking water)</i>	1066-51-9	arable crops, viticulture, orchards <i>(TP of glyphosate)</i>	/	1
Chlortoluron	15545-48-9	arable crops (cereals)	0,6 (2016, NL)	0,1
Desethylterbutylazine	30125-63-4	arable crops (maize) <i>(TP of terbutylazine)</i>	0,25 (2016, NL)	0,1
Diflufenican	83164-33-4	arable crops (cereals)	0,01 (2018, CH)	0,1
Dimethachlor	50563-36-5	arable crops (oil seed rape)	0,12 (2019, CH)	0,1
Dimethenamid	87674-68-8	arable crops	0,26 (2019, CH)	0,1
Flufenacet	142459-58-3	arable crops (maize, cereals)	0,048 (2018, CH)	0,1
Glyphosate <i>(only for protected good drinking water)</i>	1071-83-6	arable crops, viticulture, orchards	/	0,1
MCPA (2-methyl-4-chlorophenoxyacetic acid)	94-74-6	orchards, arable crops (cereal)	0,66 (2016, CH)	0,1
Metamitron	41394-05-2	arable crops (sugar beet)	4 (2016, CH)	0,1
Metazachlor	67129-08-2	arable crops (oil seed rape)	0,02 (2015, CH)	0,1
Metazachlor ethane sulfonic acid (Metazachlor ESA) <i>(only for protected good drinking water)</i>	172960-62-2	arable crops (oil seed rape) <i>(TP of metazachlor)</i>	/	3
Metazachlor oxanilic acid (Metazachlor OXA) <i>(only for protected good drinking water)</i>	1231244-60-2	arable crops (oil seed rape) <i>(TP of metazachlor)</i>	/	3
Metolachlor	51218-45-2	arable crops (maize)	0,69 (2016, CH)	0,1
Metolachlor ethane sulfonic acid (Metolachlor ESA) <i>(only for protected good drinking water)</i>	171118-09-5	arable crops (maize) <i>(TP of metolachlor)</i>	/	3
Metolachlor oxanilic acid (Metolachlor OXA) <i>(only for protected good drinking water)</i>	152019-73-3	arable crops (maize) <i>(TP of metolachlor)</i>	/	3
Metribuzin	21087-64-9	arable crops (potato, cereals)	0,058 (2016, CH)	0,1
Nicosulfuron	111991-09-4	arable crops (maize)	0,0087 (2016, CH)	0,1
Propyzamide	23950-56-5	arable crops (oil seed rape)	0,063 (2018, CH)	0,1
Prosulfocarb	52888-80-9	arable crops (potato, cereals)	0,55 (2013, NL)	0,1
Terbutylazine	5915-41-3	arable crops (maize)	0,32 (2020, NL)	0,1

Poursuite du tableau à la prochaine page.

Poursuite :

Fungicides				
Azoxystrobin	131860-33-8	arable crops (cereals)	0,2 (2017, NL)	0,1
Tebuconazole	107534-96-3	orchards, viticulture, arable crops (cereals, oil seed rape)	0,24 (2016, CH)	0,1
Insecticides				
Pirimicarb	23103-98-2	arable crops (cereals)	0,09 (2016, CH)	0,1
Thiadoprid	111988-49-9	orchards, arable crops	0,01 (2016, CH)	0,1

* EQS value: Annual average/chronic EQS based on the most recent EQS values according to the requirements of EU Guidance Document No. 27.

** year: year of the derivation of the EQS value

*** D3 value: Drinking water-specific target value derived in NRW. This value ensures that drinking water consumption is safe for life from a human toxicologic perspective.

(D) Programme complémentaire d'analyse dans les MES

Des informations supplémentaires sur le programme d'analyse des MES, examiné à titre complémentaire, sont présentées au chapitre 6.

Substance name	CAS registry number	Application	Emission source (mainly)*
Herbicides			
Flufenacet	142459-58-3	herbicide	agriculture
Metazachlor	67129-08-2	herbicide	agriculture
Metolachlor	51218-45-2	herbicide	agriculture
Pendimethalin	40487-42-1	herbicide	agriculture
Prosulfocarb	52888-80-9	herbicide	agriculture
Terbuthylazine	5915-41-3	herbicide	agriculture
2-Hydroxyterbuthylazine	66753-07-9	TP of terbuthylazine	agriculture
Desethylterbuthylazine	30125-63-4	TP of terbuthylazine	agriculture
Fungicides			
Chlorothalonil	1897-45-6	fungicide	agriculture
Chlorthalonil Metabolit R417888	1418094-02-95	TP of Chlorothalonil	agriculture
Epoxiconazol	133855-98-8	fungicide	agriculture
Fenpropimorph	67564-91-4	fungicide	agriculture
Prochloraz	67747-09-5	fungicide	agriculture
Prothioconazole	178928-70-6	fungicide	agriculture
Prothioconazole-desthio	120983-64-4	TP of Prothioconazole	agriculture
Tebuconazol	107534-96-3	fungicide	agriculture
Biocides			
DEET	134-62-3	biocide/repellant	UWWTP, agriculture
Propiconazole	60207-90-1	biocide/fungicide	UWWTP, agriculture
Terbutryn	886-50-0	biocide/herbicide	UWWTP, agriculture
Triclosan	3380-34-5	biocide/bactericide	UWWTP, agriculture
Pharmaceuticals and human metabolites			
Amisulpride	71675-85-9	psychiatric drug (antidepressant)	UWWTP
Cetirizine	83881-51-0	antihistamine	UWWTP
Citalopram	59729-33-8	psychiatric drug	UWWTP
Desmethylocitalopram	62498-67-3	metabolite of citalopram	UWWTP
Clarithromycin	81103-11-9	antibiotic (macrolide)	UWWTP
Fexofenadine	83799-24-0	antihistamine	UWWTP
Flecainide	54143-55-4	antiarrhythmic agent	UWWTP
Fluoxetine	54910-89-3	psychiatric drug (antidepressant)	UWWTP
Lamotrigine	84057-84-1	antiepileptic	UWWTP
Lidocaine	137-58-6	local anesthetic	UWWTP
Metoprolol	37350-58-6	beta blocker	UWWTP
Sitagliptin	486460-32-6	antidiabetic	UWWTP
Sotalol	3930-20-9	beta blocker	UWWTP
Sulpiride	15676-16-1	psychiatric drug (neuroleptic, antidepressant)	UWWTP
Telmisartan	144701-48-4	ACE-inhibitor (antihypertensive)	UWWTP
Trimethoprim	738-70-5	antibiotic	UWWTP
Venlafaxine	93413-69-5	psychiatric drug (antidepressant)	UWWTP
O-Desmethylvenlafaxine	93413-62-8	metabolite/TP of venlafaxin	UWWTP
UV-filter substances			
Octocrylen	6197-30-4	UV sunscreen agent	industry
UV-234	70321-86-7	Phenolbenzotriazol UV filter	industry
UV-326	3896-11-5	Phenolbenzotriazol UV filter	industry
UV-327	3864-99-1	Phenolbenzotriazol UV filter	industry
UV-328	25973-55-1	Phenolbenzotriazol UV filter	industry
UV-329	3147-75-9	Phenolbenzotriazol UV filter	industry

Poursuite du tableau à la prochaine page.

Poursuite :

Flame retardants and plastizisers			
Bisphenol-A	80-05-7	monomer of plastics and epoxy resins	industry
DEHP, Bis(2-ethylhexyl)phthalate	117-81-7	plastiziser	industry
DIBP, Di-isobutylphthalate	84-69-5	plastiziser	industry
TCEP, Tris(2-chloro ethyl)phosphate	115-96-8	organo phosphorous flame retardant	industry
TCPP, Tris(2-chloro-1-methylethyl)phosphate	13674-87-8	organo phosphorous flame retardant	industry
TDCP, Tris(2-chloro-1-(chloromethyl)ethyl)phosphate	13674-87-8	organo phosphorous flame retardant	industry
TiBP, Tri-isobutylphosphate	126-71-6	organo phosphorous flame retardant	industry
TnBP, Tri-n-butylphosphate	126-73-8	organo phosphorous flame retardant	industry
Perfluorinated alkyl substances (PFAS)			
PFOA	335-67-1	PFAS	industry
PFOS	1763-23-1	PFAS	industry
TOP-Assay			industry
Quaternary phosphonium compounds (QPCs)			
Ethyltriphenylphosphonium	198488-16-3	intermediate of Wittig synthesis	industry
Methoxymethyltriphenylphosphonium		intermediate of Wittig synthesis	industry
Methyltriphenylphosphonium	15912-74-0	intermediate of Wittig synthesis	industry
Quaternary ammonia compounds (QACs)			
Benzyldimethyldodecylammonium		biocide/bactericide	agriculture
Denatonium	3734-33-6	bitterant	industry
Dimethyldioctylammonium		biocide/bactericide	agriculture
Dimethyldecyloctylammonium		biocide/bactericide	agriculture
Tetrabutylammonium		diverse	industry
Further substances			
4- and 5-Methylbenzotriazole	29878-31-7 and 136-85-6	corrosion inhibitor	UWWTP
Benzotriazole	95-14-7	corrosion inhibitor	UWWTP
Nonlyphenol	25154-52-3		industry

* UWWTP: urban wastewater treatment plant

Legend: Yellow ("optional")

Will be included if a) compounds at least a factor of 5 above the limit of quantification (LOQ) are detected in samples from 2016, 2017 and 2018 and b) integration in validated methods is possible (checked within 2022).

II. Sélection des substances pour la liste des propositions Rhin 2040

Une description de la sélection des substances à placer dans la liste des propositions Rhin 2040 se trouve au chapitre 3.3. Il est indiqué au chapitre 8 dans quel cycle la sélection des substances indicatives doit être vérifiée.

Substance name	CAS registry number	Application	Emission source (mainly)*
1,7-Dinaphthalinsulfonic acid	85-47-2	production colourants	industry
2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidone	167078-06-0	UV stabilizers	industry
2-Naphthalinsulfonic acid	120-18-3	intermediate production direct colourants, reactive colourants	industry
Amisulprid	71675-85-9	psychiatric drug (antidepressant)	UWWTP
Azithromycin	83905-01-5	antibiotic (macrolide)	UWWTP
Bezafibrat	41859-67-0	Cholesterol lowering agent	UWWTP
Butylpyrrolidin	767-10-2	intermediate, solvent	industry
Ciprofloxacin	85721-33-1	antibiotic	UWWTP
Citalopram	59729-33-8	psychiatric drug	UWWTP
DCD (Dicyanodiamide)	461-58-5	nitrification inhibitor, catalyst	industry
Diphenylphosphine oxide	4559-70-0	intermediate of Wittig synthesis	industry
Erythromycin	114-07-8	antibiotic (macrolide)	UWWTP
Foramsulfuron	173159-57-4	herbicide	agriculture
Guanylurea	141-83-3	TP of metformin	UWWTP
Irbesartan	138402-11-6	ACE-inhibitor (antihypertensive)	UWWTP
Lamotrigine	84057-84-1	antiepileptic	UWWTP
Mecoprop	93-65-2	biocide/herbicide	UWWTP
Oxipurinol	2465-59-0	active metabolite of allopurinol	UWWTP
Phosphoric acid triethyl ester (TEP)	83588-59-4	catalyst	industry
Propranolol	525-66-6	beta blocker	UWWTP
Pyrethroid			suspended matter (additional)
Sitagliptin	486460-32-6	antidiabetic agent	UWWTP
Sotalol	3930-20-9	beta blocker	UWWTP
TFA (Trifluoroacetic acid)	76-05-1	PFAS	UWWTP, industry, agriculture
TMDD (Surfynol 104) (2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyl-4,7-diol)	126-86-3	foam inhibitor	industry
Tramadol	27203-92-5	analgesic	UWWTP
Triacetamin (TAA)	826-36-8	stabiliser for polymers	industry
Triclosan	3380-34-5	biocide/bactericide	UWWTP
Trimethoprim	738-70-5	antibiotic	UWWTP

* UWWTP: urban wastewater treatment plant

III. Relevé synoptique de la sélection des stations d'analyse

La méthode de sélection des stations d'analyse est décrite au chapitre 4.

(A) STEP et Industrie

Tableau 4 : sélection des stations d'analyse et responsables des prélèvements et de l'analyse des données

Station de mesure	Responsables des prélèvements	Responsables de l'analyse des données
Brugg/Aar	CH	CH
Weil am Rhein	CH/DE-BW	BfG
Karlsruhe-Lauterbourg	DE-BW	BfG
Mannheim/Neckar	DE-BW	DE
Bischofsheim/Main	DE-HE	DE
Coblence/Rhin	BfG	BfG
Coblence/Moselle	BfG	BfG
Débouché de la Lippe à Wesel	DE-NRW	DE
Bimmen	DE-NRW	NL
Lobith	NL	NL
Nieuwegein	RIWA-Rijn	RIWA-Rijn
Maassluis	NL	BfG

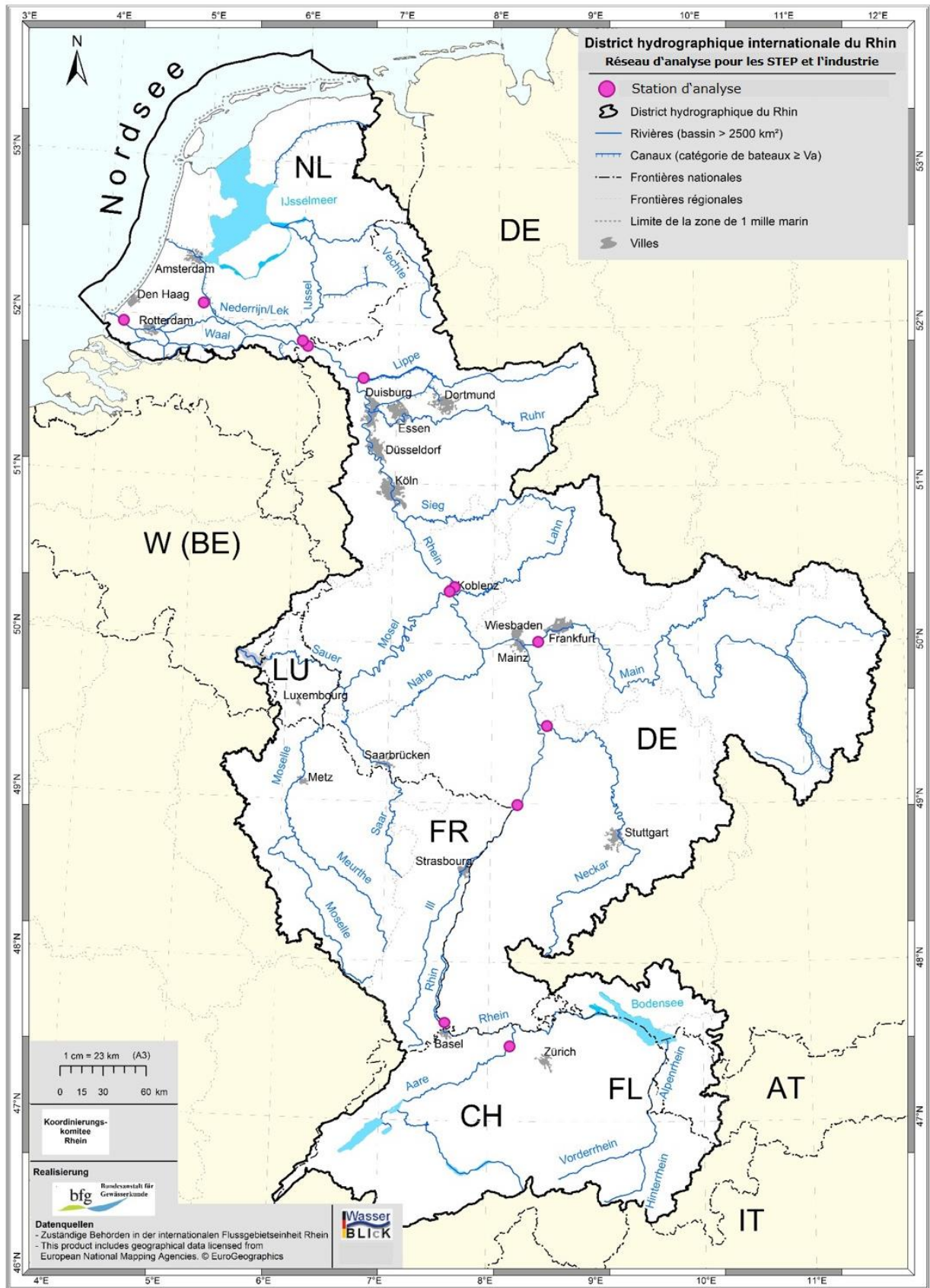


Figure 2 : Réseau des stations d'analyse pour les secteurs d'émissions STEP et Industrie

(B) Agriculture

Des informations détaillées sur le réseau des stations d'analyse pour le secteur d'émissions Agriculture peuvent être obtenues auprès du secrétariat de la CIPR.

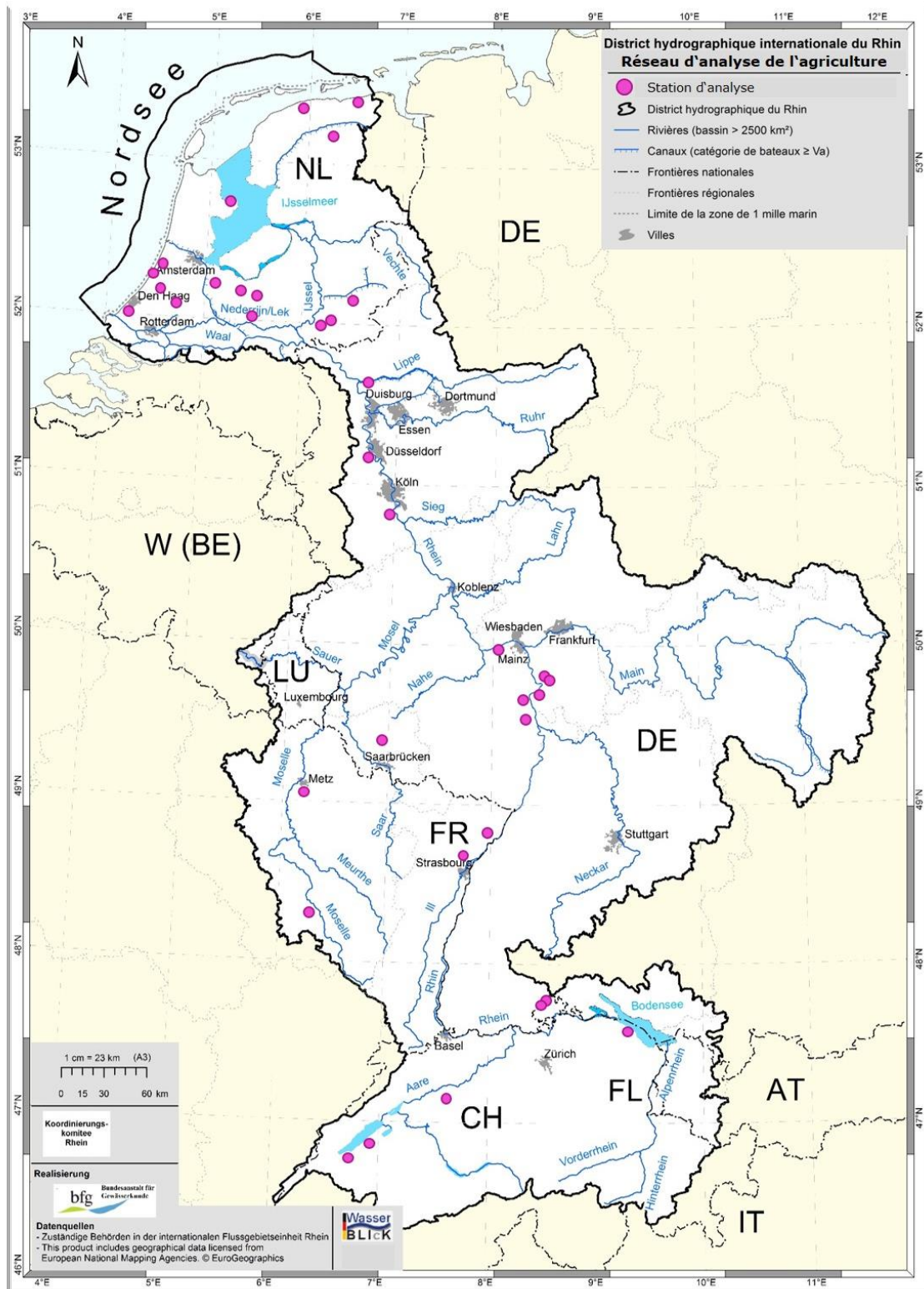


Figure 3 : Réseau des stations d'analyse pour le secteur d'émissions Agriculture

IV. Approche d'évaluation pour les STEP et l'industrie

To determine the successful execution of the declaration of the 2020 Rhine Ministerial Conference, a few operational choices will have to be made. As it was determined that the micropollutant emissions are difficult to monitor directly, it was decided that the load (kg/day) will be used as a proxy. Considering that a reduction of 30% in 20 years equals, on average, 1.5% per year it becomes apparent that monitoring the trend development of the load over time is a suitable way to determine the successful implementation of emissions reducing measures.

If the load reduction is shown to be at least or larger than 1.5% per year with sufficient statistical confidence one can be assured that the emission reduction target of 30% will be met by 2040, provided efforts made are maintained.

To determine the size and direction of the trend and test its statistical significance, it is proposed to use the *Trendanalist* programme [by Baggelaar and Van der Meulen, 2019]. *Trendanalist* has been in use for many years by water authorities and drinking water suppliers in the Netherlands for monitoring water quality by time series analysis. Below is a description of the programme and how it performs the trend analysis, followed by a proposal on how to use the programme to monitor the 30% reduction target. Finally, a proposal on how to present the results in a condensed manner is included.

Trend analysis with *Trendanalist*

Various statistical techniques have been implemented using *Trendanalist*; tests based on four linear modelling techniques (e. g. the Box-Jenkins modelling) and Mann-Kendall tests (with or without autocorrelation and seasonal effects). This allows the programme to flexibly take account of the special characteristics that often typify measurement series, such as non-normal probability distributions (whether due to outliers), seasonal effects, autocorrelation, missing measured values and values below the limit of quantification.

The term trend here means a permanent or semi-permanent change in the level of a time series over a time horizon of at least a few years. Seasonal changes and short-term calamities are therefore not included.

To be able to objectively determine whether a time series shows a trend, statistical trend analysis is performed using the *Trendanalist* programme. The statistical trend analysis comprises two parts per analysed series, namely:

- i. trend detection, leading to an (objective) statement on the presence or absence of a statistically significant trend
- ii. trend quantification, leading to an estimate of the magnitude of the trend (expressed as change per year)

Trendanalist tests for a monotonic trend, i. e. for a predominant decrease or increase from the starting point of the series be this in the form of a linear, convex or concave change. Testing shall be two-sided, i. e. testing for a change whether it is a decrease or an increase, with 95% confidence.

Trendanalist has been especially developed for environmental research and can therefore also take account of the specific properties of surface water quality variables. Depending on the properties of the time series in question, the programme applies the trend detection test and corresponding trend estimator that are best suited to these properties. The steps that are followed are graphically represented in a flow chart, see Figure 1.

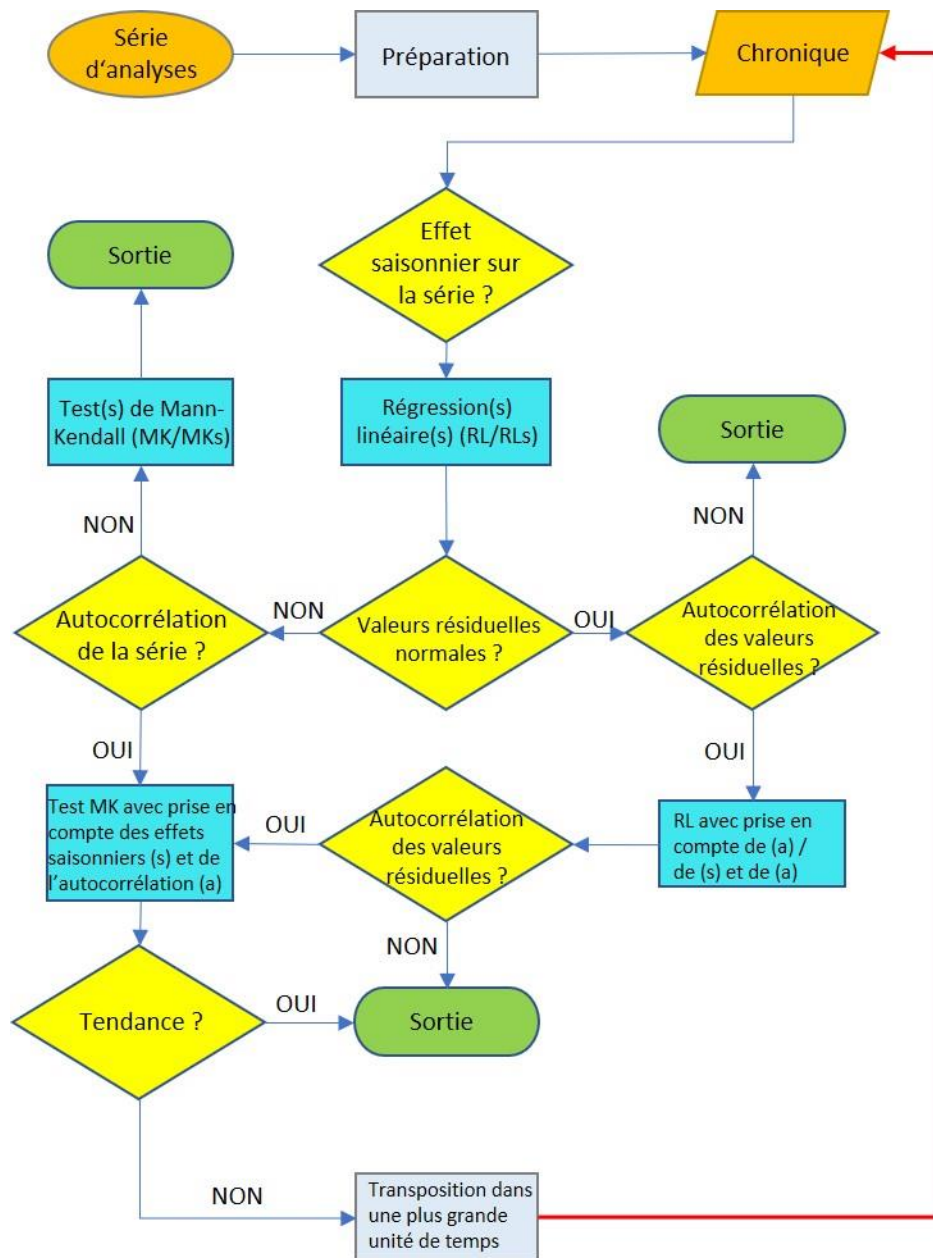


Figure 1: Flow chart showing the selection procedure that *Trendanalyst* automatically follows for each data set. The different parts of the selection procedure are: orange ellipse = input, orange parallelogram = processed input, light blue rectangle = action, yellow diamond = decision moment, blue rectangle = trend test, green ellipse = output. Trend tests: LR = linear regression, MK = Mann-Kendall test, s = taking seasonal effects into account, a = taking autocorrelation into account, sa = taking seasonal effects and autocorrelation into account

Measurement series of environmental variables are rarely directly suitable for trend analysis, due to outliers, changes in measurement frequency, missing values or values below the limit of quantification. Therefore, the *Trendanalyst* performs a pre-processing step by first checking each measurement series for such characteristics and based on the available suitable measurement values, converts them into a time series. This time series can consist of time units of four weeks, calendar months, two months, quarters, trimesters, half years or one year. The conversion of a measurement series to a time series shall be done by replacing all the values of the measurement series that fall within the time unit of the time series with their median.

Based on the time series characteristics, the internal expert system can choose from six trend detection tests and four trend estimators comprising three tests based on the linear regression test and three tests based on the Mann-Kendall test, the distribution-free equivalent of the linear regression test. The tests can also take seasonal effects and/or autocorrelation into account.

In the case of non-normality, distribution-free methods are considered, as they are superior to parametric methods, even with small deviations from normality and they are also not or hardly affected by outliers. The selection procedure and subsequent trend analysis are objectified in such a way that they can be carried out fully automatically. This is important in view of the large number of time series that monitoring networks can contain.

This flexibility allows for customisation and the application of the most appropriate trend test and trend estimator for each time series. This results in greater distinctiveness when testing for trend and more accuracy when estimating the trend. This ensures that the information present in the measurement series – which often required a great deal of effort in terms of sampling and analysis – is used to the best possible effect.

If a time series is tested for trend using the linear regression test, the trend is estimated as the linear regression slope and if it is tested using the Mann-Kendall test, the trend is estimated as the Theil slope [Theil, 1950; Sen, 1968]. The latter is the median of all individual slopes between the individual values in the time series and can thus be understood as a distribution-free trend estimator, which is resistant to the influence of extremes.

Data format *Trendanalist*

Trendanalist is available as a stand-alone application for Windows. Individual and group licences for the use of *Trendanalist* are offered for companies or agencies that manage their own networks.

Trendanalist reads measurement series saved as a text file (ASCII format). The extension of the file name must be: '.tai', '.csv', '.dia' and '.riw'.

The standard input file for *Trendanalist* has the extension '.tai', an abbreviation of 'Trendanalist input'. Such files have to be constructed as follows:

- Measuring location: x-coordinate; y-coordinate; parameter name; date; time; measured value; unit of measurement
- Optional are y-coordinate, y-coordinate (Dutch national triangle coordinates) and time
- The fields are separated by a tab or a semi-colon (';'), the decimal separator is a point ('.')

Below is an example of a standard *Trendanalist* input file with the extension '.tai'. In this example, the fields are separated by a tab:

Example1	252491	473930	Cd	8-4-2021	11:40	0,32 µg/l
Example1	252491	473930	Cd	26-5-2021	11:30	0,25 µg/l
Example1	252491	473930	Cd	10-6-2021	9:40	0,28 µg/l
Example1	252491	473930	Cd	7-7-2021	11:50	<0,1 µg/l

Further specifications:

- If a measurement value is preceded by a '<' sign, the measurement value is interpreted as a value below the limit of quantification.
- Measured values may be missing. The relevant field is then empty.
- The file may contain several measurement series.

Operational choices

The application of *Trendanalyst* described above leaves a lot of room for making operational choices. To guarantee unambiguity of the test results across different data sets, a number of proposals for preconditions are submitted which the data sets must meet. In *Trendanalyst*, too, choices can be laid down in advance. The influence of these choices is limited in some cases and larger in others. Nevertheless, confidence in the test result hinges on an unambiguous execution as much as possible, regardless of the origin of the data. If, due to circumstances, it is not possible to comply with these preconditions and operational choices, it is still possible to carry out an assessment, possibly with less statistical eloquence. It is then up to the users or rapporteurs to decide whether to accept the test result. In that case, the deviation and why the result is accepted are described.

Determination of load

The load is calculated as the product of the concentration (e. g. $\mu\text{g/l}$) and the discharge (m^3/s). Preferably, it shall be expressed in kg/day ($\text{kg}/24 \text{ h}$). In case of sampling, the measured concentration and the daily average discharge of the calendar day (24-hour period) of sampling are used to calculate the load. The discharge is often measured at high frequency, but the exact time of collection of a sample from which the concentration is determined is not always recorded, therefore the daily average discharge is chosen. For composite samples, the daily average discharge of the calendar day is used on which the composite sample was taken. Where a composite sample is collected covering a time period starting before midnight (00:00 hrs) and ending after midnight, the load shall be calculated using the average discharge for the two calendar days in question.

There are locations where, for example due to weir management, discharge may be $0 \text{ m}^3/\text{s}$ at any given time. In that case, the calculated load over this sampling period is also 0 kg/day . This is a different situation from when the measured concentration is below the limit of quantification or reporting limit.

Determination of reference load

In accordance with the reduction target formulated by the 2020 Rhine Ministerial Conference, the load reduction achieved is determined as a fraction of the load in the period 2016-2018. The median of all observations in the period 2016-2018 is chosen as the reference value. The median is chosen because water quality observations are generally non-normally (skewed) distributed. In the case of a skewed distribution, the median gives a better description of the water quality, as it is less sensitive to outliers for example, due to calamities. For substances with a normal distribution, the median is equal to the mean, in which case the choice for the median is also valid. For substances with a measurement series starting after 2016 see 'Adding new substances'.

Boundary conditions for data set

Starting year: To determine the statistically tested slope, it is suggested that the data set should include data from at least five measurement years. These measurement years start in 2016 at the earliest. Substances can be added to the reduction target programme later. The first fully completed measurement year then forms the start of the data series to be tested, see 'Adding new substances'.

Measurement series and frequency: As a minimum requirement for performing the test, it is suggested that the measurement series cover at least five calendar years and that in each quarter at least two measurements be available. This requirement is lower than the proposed measurement programme, but it does make it possible to perform the test if, due to circumstances, less measurement data has been collected than foreseen.

Trendanalist analyses the measurement series and produces a so-called 'measurement density matrix', see Table 1. This shows how many values each measurement series contains per year. Therefore, this overview can be consulted when assessing the completeness of the data set.

Table 1: Section of measurement density matrix produced by *Trendanalist*. The green columns show the total number of data per measurement series (column 'aantal') and the number of measurement values per year (columns '2016' to '2021') (example).

Meetpunt	Parameter	Eenheid	aantal	#gecensureerd	trendanalyse mogelijk?	2016	2017	2018	2019	2020	2021
LOB	1,2-dichloorethaan (vracht)	g/s	66	0	Ja	13	13	13	14	13	0
LOB	1,3,5-triazine-2,4,6-triamine (melamine) (vracht)	g/s	65	0	Ja	13	13	13	13	13	0
LOB	1,4-dioxaan (vracht)	g/s	65	0	Ja	13	13	12	14	13	0
LOB	10,11-dihydro-10,11-dihydroxycarbamazepine (vracht)	g/s	65	0	Ja	13	13	13	13	13	0
LOB	acesulfaam-K (vracht)	g/s	65	0	Ja	13	13	13	13	13	0
LOB	amidotrizoïnezuur (vracht)	g/s	65	0	Ja	13	13	13	13	13	0
LOB	aminomethylfosfonzuur (AMPA) (vracht)	g/s	64	0	Ja	13	13	13	13	12	0
LOB	atenololzuur (vracht)	g/s	49	0	Nee	0	10	13	13	13	0
LOB	bentazon (vracht)	g/s	66	0	Ja	13	13	13	14	13	0
LOB	carbamazepine (vracht)	g/s	65	0	Ja	13	13	13	13	13	0
LOB	methenamine (vracht)	g/s	47	0	Ja	13	0	8	13	13	0
LOB	sucralose (vracht)	g/s	65	0	Ja	13	13	13	13	13	0

Values below the limit of quantification: It is to be expected that at some point the measured values will fall below the limit of quantification or reporting limit. On the one hand, not all substances will have a high initial load or concentration at all locations. On the other hand, it is conceivable that with the improvement of water quality, the loads and concentrations may drop below the limit of quantification or reporting limit. It is therefore suggested that the test should only be carried out if no more than 30% of the values in the measurement series are below the limit of quantification (or reporting limit). It is conceivable that for some substances the initial level at some locations will be close to the limit of quantification. In this case, if the fraction of values below the limit of quantification exceeds 30%, the judgement "target achieved" can be made, even if this series is insufficient for trend analysis because of the number of values below the limit of quantification. If in the course of time the limit of quantification or reporting limit threshold decreases and the measurement series again contains less than 30% of censored values, the assessment can still be resumed.

Processing values below the limit of quantification

It is common practice that observations below the limit of quantification (or reporting limit) are generally converted to half the value of the limit of quantification or reporting limit for further processing e. g. averaging or risk estimation. However, since loads are now looked at, a special situation arises. As the discharge increases during a flood event, the concentration of a parameter may decrease proportionally due to dilution. If the measured value then drops below the limit of quantification or reporting limit and is replaced by half of the value of the limit of quantification or reporting limit, this value in

combination with a very high discharge would be used in the load calculation. As a result, the load at high discharge would become disproportionately high and could influence the result of the trend determination. This problem becomes more significant as loads and concentrations decrease over time as water quality improves.

For this reason, it was decided to replace the loads based on data below the limit of quantification with the value 0. An additional advantage is that in doing so, false trends resulting from the improvement of determination or reporting limits are avoided. It is reasonable to assume that over the 20-year period of the work plan, analytical techniques will continue to improve and limits of quantification or reporting limits will decrease. In the case of replacing data below the limit of quantification with half the limit of quantification or reporting limit, one would detect a trend that is only caused by the lower limit of quantification or reporting and not by the improved water quality. Furthermore, this choice of using zero values is similar to the SNO method (see 7.2).

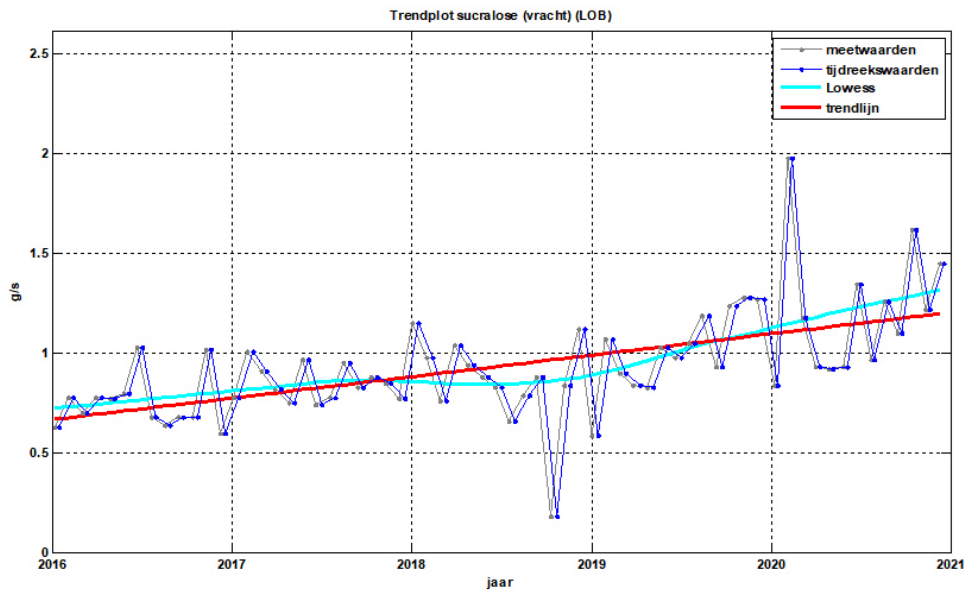
Target range assessment

Formally, on the basis of the declaration of the 2020 Rhine Ministerial Conference, it would be possible to compare the reference load for the period 2016-2018 with the median load for the period 2038-2040 in order to check whether the reduction target has been achieved. If necessary, this comparison could also be carried out in the interim in order to see whether the target is on course to be achieved. This approach has the disadvantage that only a limited set of available data is used over the entire period. Trend analysis using all the available data gives a statistically more robust statement and visual inspection of the graphs also makes it possible to quickly identify any deviations, thus providing more information than just the judgment "target achieved/not achieved".

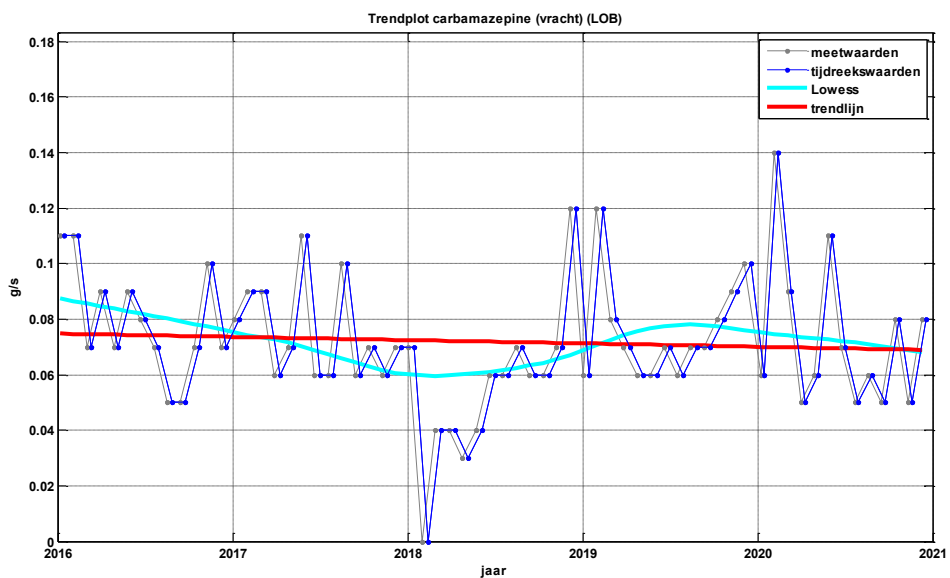
Determining the slope of the trend line and the relative trend: For the reason mentioned above, it is proposed to test whether the reduction target is met by using the slope of the trend line of the measurement series and the reference load. From this, the annual percentage change compared to the reference load can be determined, i. e. the relative trend per year. Assuming that the objective is to reduce the load of a parameter by 30% over a period of no more than 20 years, it can also be stated that the load must decrease by 1.5% annually compared to the reference load from the starting period. Every parameter with a reduction of more than or equal to 1.5% will, all other things being equal, achieve the target within the specified time. Naturally, there will be substances that are reduced by more than 1.5% per year, these will reach the target sooner and may be eligible for reassessment for a higher reduction target. This is in line with the ambition of the 2020 Rhine Ministerial Conference to increase the reduction target in the interim. For parameter loads, which decrease by less than 1.5% per year, stagnate or even increase, additional measures will be required. The trend analysis may also provide an early warning if this analysis is carried out continuously during the period 2020-2040.

By determining the slope of the trend line, its statistical significance can also be determined. It goes without saying that in the absence of sufficient statistical significance, the calculated slope may be the result of chance. Even more so, it means that this slope may change direction in subsequent years due to one or a few added measurement values. This is particularly noticeable for small slopes. The statistical significance of the trend makes it clear whether a result is robust or determined by coincidence. It is conceivable that measurement series show a reduction of 1.5% or more that is ultimately insignificant. In that case, the next measurement year may have a noticeable influence on the result in the following years.

The *Trendanalyst* programme can perform trend analysis and display the results in the form of tables and graphs. Two examples of such graphs are shown below (see Figure 2). These graphs can provide additional insight into the measurement series and the calculated trend.



Resultaat L.R.toets is
 Oordeel = grote trend
 De geschatte trend = 0.10722 eenheden per jaar.



Resultaat L.Rsa.toets is
 Oordeel = geen trend
 De geschatte trend = -0.0011812 eenheden per jaar.

Figure 2: Two examples of trend plots generated by *Trendanalist*. In each plot, the determined (overall) trend line (red line) and the local trend (at the measuring site) (bluish line) are shown. Below each plot, the slope of the trend is shown.

Determination of target outcome: By determining the relative trend, it is easy to test in the interim to what extent the reduction target has been met. The realised relative change is determined by calculating the product of the relative trend per year and the number of years in the measurement series. If this value is less than or equal to -30%, one can conclude that the reduction target has already been met. When the trend is significant, it can also be concluded with sufficient statistical certainty that the target has been met.

Length of measurement series

The trend analysis is carried out on measurement series of at least five years. In most cases, this period is the minimum required to be able to make a statistically significant statement. During the period 2020-2040, data from each subsequent year will be added to this measurement series to assess the slope and target range. However, as the measurement series grows longer, the trend will become less and less sensitive to changes in water quality, whether better or worse. In particular, when measures are implemented late in the work plan period, it is possible that the trend line lags behind the actual reduction. In that case, in addition, the trend can also be calculated over a shorter period of time to get a better insight into the reduction as a result of the measures and whether the reduction target has been reached. Even then, the recommendation is to use no less than five years of data to determine the slope of the trend, see also 'Special situations: Discontinuity'.

Assessment and visualisation of the results

As mentioned earlier, there are two ways to determine the level of progress made towards achieving the set reduction target: by calculating the relative trend or by calculating the relative change achieved so far. Both results have their value, and it is therefore suggested presenting both and visualising the result by symbols. Because these results are determined for a large number of substances and locations, a table format seems the most appropriate, possibly supplemented by bar charts. Substances that show sufficient relative load reduction will, under unchanged conditions, easily meet the target and require little attention. Substances exhibiting insufficient relative load reduction can be inspected visually on a case by case basis. Depending on the additional information this provides, graphs of these substances (or a selection of representative substances) can be added to the report to highlight these substances.

By ordering the substances in order of relative trend from negative to positive percentage, substances with the highest annual reduction are listed at the top and substances with the lowest reduction or increase are listed at the bottom. The symbols of these values make it possible to assess large numbers of substances and locations at a glance. If the result is significant, this can be indicated with the * symbol. Whether or not the reduction target has been met in the interim can be indicated by the relative change achieved so far and visualised by means of a symbol.

Symbols

For visualising the target coverage or the achieved relative change over the reporting period, it is suggested using symbols (tick, exclamation mark and cross) based on the value.

- Tick: The reduction achieved is $\geq 30\%$.
- Exclamation mark: The reduction achieved is $< 30\%$, but with unchanged effort this parameter will reach its target by 2040.
- Cross: The reduction achieved is $< 30\%$ or there is an increase and with unchanged effort this parameter will not reach its target by 2040.

An example for the proposed symbols is presented in section 7.1, Table 2.

As more reporting periods are added for a location, a picture emerges of the extent to which the reduction target has been achieved for a large number of substances.

Adding new substances

It is to be expected that during the work plan period new substances will emerge that also qualify for an emission reduction target. Provided the data collected fulfils the preconditions set, it is possible to include these substances in the assessment. To calculate the reference value, three years of data must be available from which the median can be determined. On the basis of at least five years of data, a trend analysis can be carried out to determine the slope of the trend. Subsequently, the relative trend can be calculated. This can also be evaluated according to the criteria as described in 'Assessment and visualisation of the results', regardless of the starting year of the new measurement series.

Special situations

The proposed method tries to treat all measurement series in a uniform way as much as possible to be able to perform an unambiguous assessment for a large number of parameters and locations. However, in doing so, one must not lose sight of the objective, which is to determine the reduction of emissions by at least 30% compared to the period 2016-2018. Special situations are conceivable that require extra attention to prevent the intended improvement (or possibly also a deterioration) from not being noticed in time.

Discontinuity: The proposed method is mainly aimed at establishing a gradual (monotonous) improvement in water quality. However, it is conceivable that, due to local circumstances, an incremental improvement is realised, for example by expanding an urban wastewater treatment plant (UWWTP) with a 4th purification step. In that case, it may be that the improvement realised is not immediately noticed in the trend analysis and that the determination of the achievement of the target also lags behind the reality. It is therefore useful to compare the result of the trend analysis with expectations based on measures taken to avoid realised improvements not being noticed. Similarly, a gradual deterioration might not be noticed in time and it remains necessary to critically examine individual measurement series.

Peak shaving: It was noted earlier that water quality data is in general not normally distributed and that for this reason the median is the better variable to choose as the reference load. An additional advantage is that the reference load is less influenced by (particularly upward) outliers. However, this can also be a disadvantage, e. g. when an emission reduction is achieved by modifying a discharge permit. If the new permit imposes stricter requirements on peak discharges (outliers upwards), this improvement will be less well noticed if the median is chosen for the test. Assuming one has knowledge of such a measure, one may choose to perform the assessment for this parameter using the mean.