

RAPPORT D'ÉTUDE

15/10/2007

N°- DRC-07-82615-13836A -

**LES SUBSTANCES DANGEREUSES POUR LE
MILIEU AQUATIQUE DANS LES REJETS
INDUSTRIELS ET URBAINS**

**Bilan de l'action nationale de recherche et de
réduction des rejets de substances
dangereuses dans l'eau par les installations
classées et autres installations**

LES SUBSTANCES DANGEREUSES POUR LE MILIEU AQUATIQUE DANS LES REJETS INDUSTRIELS ET URBAINS

Bilan de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées et autres installations

Verneuil-en-Halatte, Oise

Client : Ministère de l'écologie, du développement et de l'Aménagement Durables

Liste des personnes ayant participé à l'étude : H.Barré, L.Greaud-Hoveman,
N.Houeix, B.Lepot

PRÉAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

	Rédacteur principal	Vérificateur	Approbateur
NOM	L. GREAUD-HOVEMAN	O. AGUERRE-CHARIOL	A. MORIN
Qualité	Ingénieur à l'Unité « Chimie Analytique et Environnementale »	Responsable de l'Unité « Chimie Analytique et Environnementale »	Coordinatrice des Programmes « eaux »
Visa			

RESUME/ABSTRACT

AVANT-PROPOS

Le présent rapport a été établi sur la base des données fournies à l'INERIS par 21 directions régionales de l'industrie, de la recherche et de l'environnement dans le cadre de l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuse dans les eaux par les installations classées, action encadrée par la circulaire ministérielle du 4 février 2002 (NOR : ATE C0210066C).

Ce rapport est le rapport final de cette action, en conséquence, il **ANNULE** et **REMPLECE** tous les rapports intermédiaires ou éventuelles communications qui ont pu être diffusés de façon publique ou restreinte précédemment.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES ABREVIATIONS	9
TABLES DES ILLUSTRATIONS	11
Légende des tableaux et figures	11
Liste des tableaux	11
Liste des figures	11

PARTIE 1 : PRESENTATION DE L'ETUDE ET SYNTHESE DES RESULTATS

1. INTRODUCTION	14
2. CADRE DE L'ACTION	15
2.1 Cadre réglementaire	15
2.2 Organisation	17
2.3 Les substances chimiques recherchées.....	18
2.4 Les tests écotoxicologiques réalisés	19
2.5 Prescriptions techniques pour le déroulement des opérations de prélèvements et d'analyses.....	19
3. DONNEES UTILISEES POUR L'ETUDE	22
3.1 Validation des données disponibles	22
3.2 Organisation d'une campagne de prélèvement et d'analyses complémentaires....	23
3.3 Méthodologie de sélection des données de l'étude	24
3.4 Nouveau jeu de données	26
4. PRESENTATION DES RESULTATS DE MESURES	27
4.1 Sites concernés	27
4.2 Caractéristiques des échantillons prélevés	28
4.3 Représentativité sectorielle	33
5. COMPARABILITE ET VALIDITE DES RESULTATS	42
5.1 Les prestataires	42
5.2 Les évolutions du cahier des charges technique au cours de l'action.....	43
5.3 Incertitudes liées aux prélèvements	45
5.4 Incertitudes liées aux analyses	47
5.5 Précautions à prendre lors de l'interprétation des résultats pour certaines substances.....	55
5.6 Apports de la campagne de prélèvement et d'analyses complémentaires	58
5.7 Conclusion sur les incertitudes.....	59

6. SYNTHÈSE DES RESULTATS	61
6.1 Traitement et mise en forme des résultats.....	61
6.2 Présence des substances dans les rejets.....	62
6.3 Substances les plus fréquemment quantifiées.....	67
6.4 Flux rejetés.....	76
6.5 Mise en évidence de substances d'intérêt	89
7. CONCLUSION.....	90

PARTIE 2 : FICHES DE RESULTATS PAR SUBSTANCE

PARTIE 3 : FICHES DE RESULTATS PAR SECTEUR D'ACTIVITE

GLOSSAIRE.....	91
REFERENCES.....	92
LIENS UTILES.....	93
Liste des ANNEXES	94

LISTE DES ABREVIATIONS




Action 3RSDE :	Action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau
BDE :	BromoDiphenyls Ethers – Diphényléthers bromés
BTEX :	Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes
COHV :	Composés Organiques Halogénés Volatiles
COPIL :	Comité de Pilotage
CPE :	Centre de production d'électricité
DE :	Direction de l'Eau (Ministère en charge de l'Ecologie)
DCE :	Directive Cadre Eau
DCO :	Demande Chimique en Oxygène
DEHP :	Di(2-éthylhexyl)phtalate
DIREN :	Direction Régionale de l'Environnement
DPPR :	Direction de la prévention de la pollution et des risques (Ministère en charge de l'Ecologie)
DRIRE :	Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement
HAP :	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
LD :	Limite de Détection (plus petite quantité d'un analyte observable dans un échantillon donné)
LQ :	Limite de Quantification (valeur au-dessous de laquelle il est difficile de quantifier une substance avec une incertitude acceptable. En général, cette valeur est 5 à 10 fois celle de la limite de détection).
IC :	Installation Classée
MEDAD :	Ministère de l'Ecologie, de l'Aménagement et du Développement Durable (anciennement MEDD)
MEDD :	Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (maintenant MEDAD)
MES :	Matières En Suspension
NQ :	Norme de Qualité
NQEp :	Norme de qualité environnementale provisoire

PEC : Concentration prédite dans l'environnement
PNEC : Concentration prédite sans effet dans l'environnement
STEP : Station d'épuration

TABLES DES ILLUSTRATIONS

LEGENDE DES TABLEAUX ET FIGURES

Les substances appartenant à l'une des listes de substances dangereuses de la directive 76/464/CEE concernant la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique de la Communauté (Liste I et Liste II) et/ou à la liste de substances prioritaires et de substances dangereuses prioritaires de la Directive Cadre Eau 2000/60/CE (DCE) sont clairement identifiées par le code couleur suivant :

-  Substances dangereuses prioritaires et substances Liste I
(19 substances individuelles analysées en comptabilisant chaque isomère)
-  Substance prioritaire ou SP-DCE
(27 substances individuelles en comptabilisant chaque isomère)
-  Substances de la Liste II n'appartenant pas à la liste des substances prioritaires ou dangereuses prioritaires et autres substances
(60 substances individuelles en comptabilisant chaque isomère)

CE CODE COULEUR EST UTILISE DANS TOUS LES TABLEAUX ET GRAPHIQUES DE CE RAPPORT.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Répartition par secteur d'activité des 898 établissements industriels concernés par le bilan 2005 de l'action 3RSDE	35
Tableau 2 : Nombre de déclarants dans le registre des émissions polluantes 2005 pour l'eau	37
Tableau 3 : Type de méthodes mises en œuvre au sein des laboratoires	48

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Carte des 2878 sites étudiés	27
Figure 2 : Répartition régionale des 2878 sites étudiés	28
Figure 3 : Répartition des 3115 rejets industriels mesurés par type d'exutoire	31
Figure 4 : Milieux récepteurs des 1977 rejets vers le milieu naturel (industriels et urbains)	31
Figure 5 : Répartition des débits des effluents par activité	32

Figure 6 : Distribution des rejets analysés selon leur débit.....	33
Figure 7 : Répartition des 6626 sites dans le registre des émissions polluantes par activité principale GIDIC	38
Figure 8 : Répartition des 2064 sites déclarants « eau » 2005 ayant participé à l'action RSDE par activité principale GIDIC.....	39
Figure 9 : Répartition des 2878 établissements ayant participé à l'action RSDE (IC et hors IC) par secteur d'activité tels que définis dans l'action Erreur ! Signet non défini.	
Figure 10 : Poids relatif des émissions déclarées de DCO et MES de chaque secteur dans BDREP pour l'ensemble des 6626 déclarants et pour l'échantillon RSDE de 6024 sites	40
Figure 11 : Poids relatif des émissions déclarées de cuivre, nickel et zinc de chaque secteur dans BDREP pour l'ensemble des 6626 déclarants et pour l'échantillon RSDE de 6024 sites	41
Figure 12 : Répartition des analyses par prestataire	43
Figure 13 : Distribution des 106 substances en fonction de leur fréquence de recherche	51
Figure 14 : Répartition des substances pour lesquelles les laboratoires ont des LQ comparables à celles recommandées au niveau national.	53
Figure 15 : Distribution des concentrations en DEHP mesurées dans les 3600 échantillons analysés	56

PARTIE 1

**PRESENTATION DE L'ETUDE ET SYNTHESE DES
RESULTATS**

1. INTRODUCTION

La prévention et la réduction des pollutions du milieu aquatique sont des enjeux majeurs de la politique européenne dans le domaine de l'eau.

La **directive 76/464/CEE** du 4 mai 1976 a pour objectif de lutter contre la pollution des eaux par les rejets de certaines substances dangereuses pour le milieu aquatique. Pour cela, deux listes de substances à contrôler, sélectionnées pour leur caractère persistant, toxique et bioaccumulable, ont été établies. La pollution causée par les rejets de substances relevant de la Liste I doit être éliminée et celle causée par des substances de la Liste II doit être réduite.

L'adoption de la **directive 2000/60/CE** du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau, aussi appelée **Directive Cadre Eau** (DCE), renforce les objectifs de réduction de la pollution en visant l'atteinte d'un « Bon Etat » des eaux en 2015 ainsi que leur non dégradation. En particulier, l'article 16 de la DCE vise à renforcer la protection de l'environnement aquatique par des mesures spécifiques conçues pour réduire progressivement les rejets, émissions et pertes de substances prioritaires, et l'arrêt ou la suppression progressive des rejets, émissions et pertes de substances dangereuses prioritaires dans l'eau. Au total, une liste de 33 substances prioritaires a été définie par la décision N°2455/2001/CE du 20 novembre 2001 du Parlement européen et du Conseil modifiant la directive 2000/60/CE.

Afin d'aider à la mise en œuvre de ces directives, une **Action Nationale de Recherche et de Réduction des Rejets de Substances Dangereuses dans l'Eau par les installations classées** (IC) (action 3RSDE ou par abus action RSDE) a été lancée en France dans chaque région. Cette action est définie par la circulaire du 4 février 2002 du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD) et a été étendue en avril 2004 à d'autres installations non IC telles que les stations d'épuration urbaines.

Au niveau national, l'objectif était de rechercher les rejets de substances dangereuses dans l'eau pour environ 3000 établissements sur une durée de 5 ans. L'action est basée sur le volontariat des exploitants d'établissements de natures diverses susceptibles de rejeter des substances dangereuses dans le milieu (installations classées, stations d'épuration, hôpitaux, etc...). Les résultats doivent notamment permettre de détecter les principaux secteurs émetteurs et non émetteurs par substance et d'élaborer les mesures de réduction appropriées.

Cette action s'inscrit dans le Programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses¹ qui établit une liste de substances pertinentes à l'échelon national et pour lesquelles des objectifs de réduction doivent être fixés et les moyens pour atteindre ces objectifs mis en œuvre.

L'INERIS est chargé par le MEDAD de la gestion des résultats et de l'élaboration d'une synthèse nationale de ces résultats. Les régions réaliseront des synthèses régionales.

Deux bilans intermédiaires ont été réalisés en 2004 et 2005. L'objectif de ce rapport final est de présenter les résultats de l'action par substance puis pour chacun des secteurs d'activité représentés par les établissements participant à cette action, dont les rejets urbains, également analysés dans le cadre de cette action.

¹ Décret 2005-378 du 20 avril 2005 relatif au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses et Arrêté du 30 juin 2005 relatif à la mise en place d'un programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses

2. CADRE DE L'ACTION

2.1 CADRE REGLEMENTAIRE

2.1.1 LES DIRECTIVES EUROPEENNES ENCADRANT LES REJETS DE SUBSTANCES DANGEREUSES

La Directive 76/464/CEE du 4 mai 1976 codifiée par la Directive 2006/11/CE, avec l'ensemble des directives adoptées dans ce cadre, a pour objectifs de limiter, voire supprimer, les pollutions* causées par certaines substances dites toxiques, persistantes et bioaccumulables par la mise en place de valeurs limites d'émission (VLE) ou d'objectifs de qualité pour le milieu aquatique.

Deux listes de substances dangereuses ont ainsi été définies, représentant au total 157 substances ou familles de substances :

- La liste I comprend 18 substances pour lesquels les rejets dans le milieu naturel doivent à terme disparaître. Les objectifs de qualité et les valeurs limite d'émissions (VLE) pour ces substances sont fixés par des Directives européennes.
- La liste II regroupe les substances ayant un effet nuisible sur le milieu aquatique et pour lesquelles les rejets dans le milieu naturel doivent être réduits. Les objectifs de qualité de ces composés sont fixés quant à eux au niveau national.

L'adoption plus récente de la Directive 2000/60/CE du 23 octobre 2000 appelée Directive Cadre sur l'Eau (**DCE**) rappelle et renforce les orientations communautaires relatives au bon état des écosystèmes aquatiques. Cette directive a notamment pour objectifs la mise en place de plan de gestion et de programmes de mesures à l'échelle d'entités hydrographiques définies (masses d'eau*).

En particulier, l'article 16 « Stratégies de lutte contre la pollution de l'eau » concerne les mesures spécifiques sur les rejets et émissions de substances dangereuses.

Une liste de 33 substances ou familles de substances dites « **prioritaires*** » pour le milieu aquatique a été établie², avec l'objectif d'en réduire progressivement les rejets, les émissions et les pertes en utilisant les meilleures technologies disponibles.

Les substances « **dangereuses prioritaires*** » en constituent un sous-groupe pour lequel l'objectif est d'arrêter ou de supprimer progressivement les rejets, les émissions et les pertes dans un délai de 20 ans après la publication d'une directive d'application de la DCE sur le contrôle des pollutions³ (cette directive devrait être signée en 2007).

2 instruments complémentaires sont proposés pour lutter contre la pollution des eaux :

- respect de **normes de qualité environnementales*** (NQE) qui sont des concentrations à ne pas dépasser dans le milieu aquatique pour observer un bon état chimique.
- contrôle des émissions de sources ponctuelles et diffuses fondé sur l'application des meilleures technologies disponibles et la définition de valeurs limite d'émission (VLE) ;

² Annexe X de la DCE, adoptée par la décision n°2455/2 001/UE (JOCE L331 du 15 décembre 2001).

³ Proposition de directive du Parlement européen et du Conseil, du 17 juillet 2006, établissant des normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau et modifiant la directive 2000/60/CE [COM(2006) 397 final - Non publié au Journal officiel]

La Directive Cadre sur l'Eau a été retranscrite en droit français par la loi du 21 avril 2004, et abrogera à terme (13 ans après son entrée en vigueur) la Directive 76/464/CEE.

2.1.2 LE PROGRAMME NATIONAL D'ACTION CONTRE LA POLLUTION DES MILIEUX AQUATIQUES PAR CERTAINES SUBSTANCES DANGEREUSES

En application des exigences des directives européennes relatives aux rejets de substances dangereuses et à la protection du milieu aquatique, la France a établi un programme d'action destiné à prévenir réduire ou éliminer la pollution* des eaux par les substances dangereuses⁴. Ce programme détermine notamment les substances pertinentes pour le milieu aquatique au niveau français (114 substances), et fixe des objectifs de réduction des émissions de ces substances ainsi que des **normes de qualité*** à respecter dans le milieu pour certaines d'entre elles. Les connaissances relatives à la toxicité des substances pour le milieu aquatique étant en constante évolution, des arrêtés successifs ont fixé de nouvelles normes de qualité⁵.

Enfin, la **circulaire 2007/23** publiée en mai 2007 par la Direction de l'eau du MEDAD recadre le contexte général de réduction des rejets de substances dangereuses en définissant pour chacune des substances pertinentes au niveau européen ou français, les valeurs à utiliser pour l'évaluation du bon état chimique des masses d'eau en France. Il s'agit de valeurs réglementaires pour certaines et de valeurs guide pour d'autres appelées NQEp.

Cette circulaire fixe également les objectifs nationaux de réduction de l'ensemble des émissions de ces substances, **diffuses comme ponctuelles**, d'ici 2015 :

- Pour les substances dangereuses prioritaires de la DCE : objectif de réduction de 50%
- Pour les autres substances figurant dans la DCE et pour les substances de la liste I de la directive 76/464/CEE : objectif de réduction de 30%
- Pour les substances pertinentes en France (hors substances directivées) : objectif de réduction de 10%.

2.1.3 LES INVENTAIRES DE SUBSTANCES DANGEREUSES DANS LES REJETS

Dans le cadre de la directive de 1976 et sous l'impulsion de la circulaire ministérielle n°90-55 du 18 mai 1990, des campagnes régionales de mesures des rejets toxiques dans les eaux ont été menées depuis 1990 sous la direction des Directions Régionales de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement (DRIRE). Ces campagnes ont permis d'accroître la connaissance sur les rejets de substances dangereuses et de mettre en évidence la présence de micro polluants dans des secteurs insoupçonnés ou dans des entreprises n'utilisant pas ces produits en tant que tels (certaines de ces substances se trouvant dans des préparations prêtes à l'emploi ou dans les matières premières). Des actions de réductions des émissions ont pu être engagées suite à ces bilans ce qui a incité les pouvoirs publics à généraliser la démarche.

Par la circulaire ministérielle du 4 février 2002, il a été demandé à chaque région de mettre en œuvre une **Action de Recherche et de Réduction des Rejets de Substances Dangereuses dans l'Eau par les installations classées (3RSDE)**. Cette circulaire, cosignée par le Directeur de l'Eau et par le Directeur de la Prévention des

⁴ Arrêté ministériel du 30/06/2005 modifié

⁵ Arrêté ministériel du 20/04/2005 modifié par l'Arrêté ministériel du 7/05/2007

Pollutions et des Risques, a été adressée aux Préfets de régions, de départements, aux DRIRE, aux Agences de l'Eau et aux Directions Régionales de l'Environnement (DIREN).

L'action 3RSDE, qui a ensuite été étendue aux stations d'épuration urbaines et aux centres hospitaliers⁶, était avant tout une action **d'amélioration de la connaissance des rejets de substances dangereuses**, et les résultats de cet inventaire sont aujourd'hui utilisés pour définir des programmes de réduction des rejets de ces substances.

2.2 ORGANISATION

Un comité de pilotage national (COFIL) constitué de l'ensemble des partenaires concernés par l'opération (MEDD, inspection des installations classées des Directions Régionales de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement [DRIRE], Directions Régionales de l'Environnement [DIREN], agences de l'eau, organisations patronales, associations de protection de l'environnement, INERIS, etc.) a été mis en place par la Direction de la Prévention des Pollutions et des Risques du MEDD. Son rôle est de :

- Coordonner les programmes régionaux ;
- Assurer un suivi technique en proposant un " **cahier des charges technique**⁷ " des opérations à mener à l'échelon régional et des consignes à l'attention des prestataires (l'objectif est de s'assurer au maximum de la comparabilité des données obtenues d'un laboratoire à un autre) ;
- Gérer et rapporter les résultats de ces opérations par substance et par secteur d'activité. Pour cela une base de données nationale a été mise en place.

Au niveau régional, des comités de pilotage animés par l'inspection des IC ont été créés. Ces comités de pilotage sont composés de l'ensemble des partenaires concernés par ces opérations, c'est à dire les agences de l'eau, les DIREN, les services de police des eaux, organisations patronales, les représentants des collectivités locales, les associations de protection de l'environnement. Leur mission consiste à :

- Définir un programme pluriannuel d'action, et en premier lieu établir la liste des établissements concernés par l'opération, selon des critères définis dans la circulaire⁸ ;
- Faciliter le choix des prestataires pour la réalisation des opérations (présélection des prestataires suite à l'examen des dossiers présentés, comprenant un volet technique et un engagement tarifaire) ;
- Faire réaliser par les exploitants concernés la visite préliminaire et les mesures prévues au cahier des charges techniques national ;
- Assurer l'exploitation des résultats régionaux selon les exigences du cahier des charges national.

⁶ Courrier d'information du MEDD signé le 23 avril 2004

⁷ Réf : « Cahier des charges techniques des opérations de prélèvements et d'analyses des rejets de substances dangereuses dans l'eau ». (INERIS-DRC-CHEN-25580-P06-MC0/02.0603).

⁸ Présence constatée de substances polluantes dans les rejets suivis soit dans le cadre des redevances (Agences de l'Eau) soit au titre de la réglementation des installations classées, sensibilité du milieu récepteur, absence de traitement de dépollution des effluents aqueux, absence de données.

A l'origine de l'action, seuls les établissements soumis à une rubrique de la nomenclature des IC étaient concernés. Le COPIL national a par la suite décidé d'élargir le champ de l'action aux autres installations, et en particulier aux **stations d'épuration urbaines** et aux **hôpitaux** qui sont également susceptibles de rejeter les substances recherchées dans le cadre de cette action.

Plusieurs établissements industriels ont été sélectionnés en concertation avec leurs représentants institutionnels. La plupart d'entre eux ont accepté de réaliser, hors contrainte réglementaire, une mesure des concentrations en substances dangereuses pour l'eau de leur(s) effluent(s) aqueux. Ils ont pu bénéficier d'une aide financière de l'Agence de l'Eau à hauteur de 50% des coûts de l'opération. Les établissements participant à l'action 3RSDE, donneurs d'ordre pour les prélèvements et analyses, ont choisi leur prestataire parmi ceux présélectionnés par la COPIL régional.

2.3 LES SUBSTANCES CHIMIQUES RECHERCHEES

Une liste des substances obligatoirement recherchées dans les rejets de chaque établissement sélectionné pour l'action 3RSDE a été établie par le comité de pilotage national. Cette liste de « 87 substances ou familles de substances » représente 106 déterminations :

- 43 déterminations de substances appartenant à la liste des « **33 substances ou groupes de substances prioritaires** » de la DCE (dont 16 relatives aux substances classées dangereuses prioritaires)⁹;
- 58 déterminations de substances de la liste des **substances dangereuses pour le milieu aquatique** issue de la directive 76/464/CEE, mesurées lors d'inventaires précédents¹⁰ ;
- 5 déterminations de substances organiques (dont 4 prioritaires du règlement CE 793/93 sur les « substances chimiques existantes » pour lesquelles l'évaluation des risques est à réaliser).

En parallèle, le pH, la conductivité, la teneur en matières en suspension (MES) et la demande chimique en oxygène (DCO), indicateurs « classiques » de suivi de la pollution, devaient être mesurés dans chacun des rejets. L'objectif était, par comparaison avec les données connues sur ces paramètres, de vérifier la représentativité de l'activité de l'entreprise le jour du prélèvement.

Dans le cas où d'autres substances auraient été mises en évidence au cours de l'analyse des effluents, les laboratoires prestataires devaient les identifier et si possible les quantifier.

Des informations sur les sources et usages de ces substances sont disponibles dans des documents réalisés par l'INERIS pour le compte du MEDAD (accessibles sur le site Internet de l'INERIS¹¹).

⁹ On notera, par exemple, le cas des HAP : la somme de 5 HAP (benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(g,h,i)pérylène, benzo(k)fluoranthène et indeno(1,2,3-cd)pyrène) constitue une « substance » prioritaire dangereuse alors que l'anthracène, le naphthalène et le fluoranthène sont considérés individuellement (3 substances prioritaires différentes). Pour la valorisation des résultats RSDE, les 5 HAP dangereux prioritaires sont comptabilisés individuellement.

¹⁰ Circulaire ministérielle 90-55 du 18 mai 1990 relative aux rejets toxiques dans les eaux.

¹¹ <http://www.ineris.fr> Rubrique : La directive Cadre sur l'Eau et l'INERIS

2.4 LES TESTS ECOTOXICOLOGIQUES REALISES

En complément des analyses physico-chimiques, il est demandé à certains établissements (environ 10%) de faire également réaliser sur leurs effluents 3 tests d'écotoxicité chronique ou aiguë.

- **Test algues 72h** : NF T 90-375 « Détermination de la toxicité chronique des eaux par inhibition de la croissance de l'algue d'eau douce *Pseudokirchneriella Subcapitata* (*Selenastrum Capricornutum*) » ;
- **Test daphnies 24h** : NF EN ISO 6341 « Détermination de l'inhibition de la mobilité de *Daphnia Magna Strauss* (*Cladocera, Crustacea*) – Essai de toxicité aiguë » ;
- **Test cériodaphnie 7j** : NF T 90-376 « Détermination de la toxicité chronique vis-à-vis de *Ceriodaphnia Dubia* en 7 jours ».

L'objectif de ces tests est notamment de comparer les réponses toxiques aux données de l'analyse chimique et de rechercher d'éventuelles corrélations.

Cette étude fera l'objet d'une publication courant 2008.

2.5 PRESCRIPTIONS TECHNIQUES POUR LE DEROULEMENT DES OPERATIONS DE PRELEVEMENTS ET D'ANALYSES

Les établissements participant à l'action 3RSDE font appel à des prestataires pour la réalisation des opérations de prélèvement et d'analyse.

Le cahier des charges techniques élaboré par le COPIL national précise les opérations à mettre en œuvre par les laboratoires et les exigences en terme d'assurance qualité à respecter (matériel disponible, qualification du personnel, expérience, participation essais d'aptitude). L'objectif est d'obtenir des résultats comparables entre les laboratoires, malgré la diversité du matériel et des techniques analytiques utilisées.

Au niveau régional, le comité de pilotage effectue une présélection des laboratoires compétents pour répondre au cahier des charges techniques. Les laboratoires doivent posséder les agréments du MEDD pour l'analyse des eaux. Les établissements sont alors libres de choisir un prestataire parmi ceux qui ont été présélectionnés¹², et les prélèvements et analyses réalisées sont financées pour moitié par les agences de l'eau.

L'organisme en charge des prélèvements peut être différent de l'organisme chargé de l'analyse des échantillons ou de la réalisation des tests écotoxicologiques

Les opérations de prélèvements et d'analyse se déroulent selon l'ordre décrits ci-après.

2.5.1 VISITE PRELIMINAIRE

Le prestataire responsable des prélèvements doit réaliser une visite préliminaire de l'établissement. Cette visite a plusieurs objectifs :

- **Définir avec l'industriel le ou les points de rejet à considérer** (qui correspondent aux rejets finaux de l'entreprise), et les modalités de prélèvement des échantillons ;
- **Fixer la durée de la mesure** en fonction des caractéristiques des rejets de l'établissement. Le prélèvement est réalisé **sur 24h** et doit correspondre à **l'activité normale** de l'établissement ;

¹² Liste des prestataires présélectionnés en région disponible sur le site de l'action RSDE (<http://rsde.ineris.fr>)

- **Déterminer la meilleure période d'intervention** (c'est-à-dire la période la plus représentative de l'activité de l'établissement) et les mesures de sécurité à respecter.

Les prélèvements concernent en priorité les **rejets d'eaux industrielles** (sortie d'atelier, eaux de process, sortie de station de traitement ou pré-traitement sur site, etc...). Les **eaux de refroidissement** ainsi que les **eaux pluviales** sont également prises en compte lorsqu'elles sont susceptibles d'être contaminées par des substances présentes sur le site. En revanche, les eaux strictement sanitaires (eaux vannes, réfectoire...) ne sont pas concernées par cette campagne de mesure.

Les rejets destinés à être **épanchés** étaient à l'origine exclus de l'action.

La visite préliminaire se conclut par la rédaction d'un compte-rendu adressé par le prestataire aux services d'inspection des IC et à l'Agence de l'Eau qui expriment alors leur avis sur les points de prélèvement choisis. Dès approbation du compte-rendu, le prestataire peut débiter les campagnes de prélèvement.

2.5.2 CONDITIONS DE PRELEVEMENT

Les conditions de prélèvement définies dans le cahier des prescriptions techniques étaient les suivantes :

- Mesure du débit d'effluent en continu sur 24 h (si possible) ;
- Constitution d'un échantillon moyen sur 24h, proportionnel au débit, représentatif d'une activité journalière de l'établissement ;
- Mesure en continu de la température, de la conductivité et du pH dans l'effluent pendant la durée du prélèvement ; mesure in situ de la conductivité et du pH dans une fraction de l'échantillon composite prélevé avant conditionnement ;
- Conditionnement des échantillons selon les spécifications définies par le laboratoire ;
- Envoi sous 24h des échantillons dans une enceinte maintenue à une température de $4^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ vers les laboratoires d'analyses.

En plus des **rejets continus** de l'établissement, des rejets **ponctuels** (par bâchée par exemple) ont pu être analysés dans le cadre de cette action.

2.5.3 ANALYSES CHIMIQUES ET TESTS ECOTOXICOLOGIQUES

Les analyses chimiques des échantillons prélevés doivent être réalisées rapidement après la collecte des échantillons (en 48h maximum). Les 106 substances de la liste définie par le COPIL national doivent être **systématiquement** recherchées ainsi que les paramètres de calage de l'activité (pH, T°C, conductivité, MES, DCO). Le pH, la température et la conductivité doivent être mesurés à l'arrivée des échantillons au laboratoire.

Lorsqu'une substance est identifiée dans un échantillon, elle doit être **quantifiée**. S'il est impossible au laboratoire de fournir un résultat numérique avec une incertitude acceptable, le laboratoire doit signaler lors du rendu des résultats que la substance a été détectée mais non quantifiée.

Pour une liste de composés ayant une forte affinité pour les matières en suspensions, l'analyse doit se faire séparément sur la **phase dissoute et sur la phase particulaire** lorsque l'échantillon est chargé, c'est à dire lorsque la teneur en MES excède 500mg/L.

Toutes les autres substances mises en évidence au cours de l'analyse doivent être identifiées et si possible quantifiées.

Les méthodes d'analyses utilisées suivent de façon générale les normes existantes au niveau français (AFNOR) ou international (CEN ou ISO). Lorsque aucune méthode normalisée n'existe, les laboratoires ont mis au point leurs propres méthodes ou se sont appuyés sur des projets de normes internationales.

Les tests écotoxicologiques (algues, daphnies, cériodaphnies) sont réalisés selon les normes indiquées dans le cahier des charges techniques de l'action.

Définitions :

Limite de Détection (LD) : plus petite quantité d'un analyte observable dans un échantillon donné.

Limite de Quantification (LQ) : valeur au-dessous de laquelle il est difficile de quantifier une substance avec une incertitude acceptable. En général, cette valeur est 5 à 10 fois celle de la limite de détection.

2.5.4 TRANSMISSION DES RESULTATS

Les laboratoires remettent à chaque établissement un rapport détaillé contenant les résultats d'analyses pour chaque point de rejet. L'exploitant dispose de 15 jours à compter de la date de réception pour adresser copie de ce rapport, accompagné de ses remarques ou engagements concernant les résultats, à l'inspection des IC et aux Agences de l'Eau concernées.

Après validation par l'inspection des IC et les Agences de l'eau, les résultats régionaux sont transmis à l'INERIS pour alimenter une base de données nationale spécifique à l'action 3RSDE.

Les fichiers de rendu de résultats au format Excel sont soumis à des tests de conformité avant l'intégration des données dans la base. Cette étape est indispensable afin de s'assurer que toutes les informations nécessaires à l'exploitation des résultats sont correctement saisies. Toutefois, ces tests de conformité ne détectent pas les erreurs de type administratif et ne vérifient pas les invraisemblances ou anomalies dans les résultats. Ils permettent essentiellement de s'assurer que tous les champs de saisie sont remplis. A noter que certaines données sont vérifiées directement lors de la saisie dans le fichier.

3. DONNEES UTILISEES POUR L'ETUDE

3.1 VALIDATION DES DONNEES DISPONIBLES

La campagne de prélèvement et d'analyse devait s'achever en 2006 mais des retards ont été observés dans plusieurs régions (création tardive des COPIL régionaux, réticences de certains établissements à participer, surcharge des laboratoires, etc...). L'action n'est donc pas encore terminée dans toutes régions.

Afin de respecter le calendrier fixé par le COPIL pour la restitution des résultats de cette action et de programmer les mesures de réductions des rejets de substances prévues, le MEDAD a décidé que seuls les résultats transmis jusqu'à l'été 2007 seraient pris en compte pour l'étude.

Ainsi, seules les données issues de prélèvements et d'analyses effectués entre le **4 juin 2002 au 21 août 2007** ont été prises en compte.

3.1.1 VERIFICATIONS ET CORRECTIONS REALISEES

Tous les fichiers de rendu de résultats au format Excel ont été soumis à des tests de conformité avant l'intégration des données dans une base. Cette étape est indispensable afin de s'assurer que toutes les informations nécessaires à l'exploitation des résultats sont correctement saisies. Toutefois, ces tests de conformité ne détectent pas les erreurs de type administratif et ni les invraisemblances ou anomalies dans les résultats.

Un travail préliminaire de vérification des données à disposition a été nécessaire en vue de l'obtention de données fiables.

Les vérifications, menées en association avec **les DRIRE, les agences de l'eau et certains syndicats professionnels** ont notamment porté sur :

- le secteur d'activité et le sous-secteur indiqués ;
- le code permettant d'identifier l'établissement sous la base de données relative à la gestion des IC (GIDIC) et le numéro d'identification des sites dans les bases des agences de l'eau ;
- la cohérence entre l'exutoire du rejet indiqué et le milieu récepteur final identifié, en particulier pour le cas des rejets raccordés à un réseau d'assainissement ;
- l'identification distincte, dans la base de données, entre les prélèvements relatifs à des rejets et ceux concernant des eaux en amont du rejet, des blancs de terrain, etc...

Devant les incohérences relevées, des modifications importantes et nombreuses ont été apportées sur l'information relative au secteur d'activité.

3.1.2 MISE EN EVIDENCE DE RESULTATS POTENTIELLEMENT ABERRANTS

Un premier travail de synthèse portant sur 2088 sites dont les résultats étaient intégrés à la base de données nationale fin 2006 a conduit à mettre en évidence certains résultats potentiellement aberrants. En particulier, le bilan intermédiaire de l'action réalisé en 2005 montrait que pour certaines substances, un seul établissement était à l'origine de plus de 90% des flux totaux mesurés dans le cadre de cette action.

Par ailleurs, pour les établissements prélevant de grandes quantités d'eau dans le milieu naturel, la présence de certains polluants d'origine non industrielle méritait d'être validée par l'analyse en parallèle des eaux rejetées et des prélevées.

3.2 ORGANISATION D'UNE CAMPAGNE DE PRELEVEMENT ET D'ANALYSES COMPLEMENTAIRES

Afin de tenter de lever le doute sur certains résultats "aberrants" une 2^{ème} campagne de mesure a été financée par le MEDAD (DPPR) en 2007. Ceci a permis de réaliser un deuxième prélèvement pour les rejets de **89 sites** (IC) répartis sur toute la France.

Un seul laboratoire, choisi pour ces bonnes performances analytiques démontrées lors de la campagne RSDE, a réalisé l'ensemble des prélèvements et analyses.

Les données de la campagne RSDE et de cette campagne complémentaire ont été sauvegardées en parallèle dans la base de données nationale.

Un troisième niveau correspondant aux données utilisées pour la valorisation publique nationale a été créé.

3.2.1 SELECTION DES ETABLISSEMENTS

Les résultats à valider par la réalisation d'analyses complémentaires ont été sélectionnés sur les critères quantitatifs et qualitatifs suivants, en accord avec le MEDAD (DPPR).

- Flux et concentrations (par rapport à l'ensemble des établissements ou au secteur)
- Type et nombre de substances quantifiées
- Autres : problèmes analytiques ou lors du prélèvement, représentativité du secteur...

Les établissements non IC n'ont pas fait l'objet de mesures complémentaires puisque l'action. Dans le cas des hôpitaux, les rejets ne sont pas apparus comme significatifs au niveau national. Un nombre faible d'établissements classés comme INB rend ce secteur mal représenté. Par ailleurs, les analyses ne révèlent pas la présence de flux importants de substances toxiques. Pour ce qui concerne les centrales de production d'électricité, les débits mis en jeu et la disponibilité de résultats concernant les eaux prélevées en amont suffit dans la plupart des cas à expliquer les teneurs en substances dangereuses quantifiées.

En revanche, pour le secteur papeterie, gros préleveur d'eau, il est apparu nécessaire de réaliser des prélèvements d'eau amont dans le cadre de cette campagne complémentaire pour expliquer certains résultats.

Une première liste d'établissements a été soumise à la consultation des DRIRE. Cette liste a été modifiée en fonction de la connaissance locale des DRIRE sur l'activité et sur les rejets de l'établissement.

Les établissements finalement sélectionnés ont d'abord été choisis dans un souci de répartition sectorielle et, dans la mesure du possible, régionale.

101 établissements ont finalement été retenus répartis sur les 21 régions et parmi 16 secteurs d'activité. Pour des raisons de fermeture, changement de process, arrêt temporaire d'activité, etc., les prélèvements et analyses n'ont pu être réalisés que sur les rejets de 89 des 101 sélectionnés.

3.2.2 SUBSTANCES ANALYSEES

Contrairement à la première campagne de l'action 3RSDE dont l'objectif était la recherche systématique des 106 substances listées, seule une liste **restreinte** de substances a été recherchée dans chaque établissement.

Des listes ont été élaborées par type d'activité et les substances ont été choisies sur des critères d'occurrence (présence dans plus de 10% des rejets analysés), de concentration (écarts type) et de flux: (>10% du total national).

Les substances prioritaires de la DCE et les substances pour lesquelles doutes analytiques existent ont été sélectionnées en priorité (DEHP, alkylphénols, organoétains).

Ces listes comportent de **35 à 74 substances** selon le secteur d'activité de l'établissement concerné, sauf pour le secteur chimie où pratiquement la totalité des 106 substances a été recherchée à nouveau (il s'agit d'un secteur très hétérogène).

En plus des micropolluants, une **substance ou un paramètre de contrôle** sera analysé. Le paramètre retenu est la DCO car ce paramètre est généralement suivi dans le cadre de l'autosurveillance réglementaire des rejets de l'établissement.

3.2.3 CAHIER DES CHARGES

Le cahier des charges techniques pour les prélèvements et analyses s'est appuyé sur le cahier des charges national de l'action RSDE, avec prise en compte des évolutions qui ont eu lieu entre 2002 et 2005.

Les prélèvements devaient être réalisés dans les mêmes conditions que lors de la 1ère campagne (prélèvement 24h asservi au débit).

Les performances analytiques demandées au prestataire retenu ont été plus contraignantes : **LQ abaissées, fréquence des blancs plus élevée, critères qualité stricts** (rendements, incertitudes, EIL,...).

L'INERIS a sous-traité les prélèvements et analyses à un prestataire extérieur ayant une expérience dans ce type de campagne. Suite à une consultation restreinte lancée par l'INERIS, un laboratoire a été retenu parmi 3 soumissionnaires.

3.3 METHODOLOGIE DE SELECTION DES DONNEES DE L'ETUDE

La comparaison entre les 2 campagnes s'effectue sur les données à disposition suivantes :

- Débit de l'effluent (m^3/j)
- Méthode d'analyse et performances (limites de détection et de quantification)
- Concentration mesurée ($\mu g/L$)
- Flux calculé (g/j)

→ Comment comparer 2 campagnes avec un tel nombre de variables?

D'une campagne à l'autre, et même d'un jour sur l'autre, les effluents peuvent fluctuer tant en volume rejeté qu'en composition.

Il est d'autant plus difficile de comparer les résultats issus de 2 campagnes si éloignées que certains sites ont modifié leur process ou capacités de production. La première

étape consiste donc à évaluer la comparabilité des 2 prélèvements : écarts de débits, paramètres de base (pH, T°C, conductivité, MES, DCO).

Il est intéressant ensuite de raisonner **qualitativement** en confirmant la présence ou non d'un composé dans les deux campagnes et de tenter d'en trouver la raison.

L'aspect **quantitatif** ne doit toutefois pas être négligé puisqu'il est difficile de rendre compte des résultats de l'action RSDE sans indiquer les quantités de substances dangereuses potentiellement rejetées et les principales sources d'émissions de ces substances.

Une méthodologie a donc été définie afin de sélectionner les résultats de mesure pertinents à conserver pour l'étude.

➤ Pour les rejets "comparables", un **flux moyen** sur 2 jours de prélèvements est calculé. On entend par comparables des rejets pour lesquels les débits sont du même ordre (en unité) d'un prélèvement à l'autre et pour lesquels les concentrations des substances quantifiées sont proches au facteur d'incertitude analytique près.

En effet, étant donné le nombre de variables, il semble difficile de raisonner différemment qu'en termes de flux journalier rejeté.

- Pour les **métaux**, il est admis qu'une **différence de l'ordre de 30%** est acceptée (valeurs moyenne de l'incertitude calculés à partir des résultats d'essais d'intercomparaison entre laboratoires).
- En revanche, pour les **organiques**, les incertitudes sur les résultats de mesures sont plutôt de l'ordre de 50% voire 100% selon les composés. Il faut en effet rappeler que ce sont des micropolluants, quantifiés à des µg/L. 2 résultats différents de **50% seront donc admis comparables** dans le cadre de cette étude. Le pourcentage de différence pourra être élevé jusqu'à 70% en fonction des teneurs et du composé concerné.

➤ Lorsqu'une substance est quantifiée dans **une seule des 2 campagnes, le résultat positif est conservé** sauf cas particuliers.

- la différence de performance du laboratoire (limite de quantification) peut expliquer l'absence de résultat dans l'une des campagnes ;
- pour des cas particuliers comme le DEHP (présence dans les blancs avérée et due en partie à une possible contamination lors du prélèvement par le matériel en PVC, voir section 5.5.1), le résultat **le plus fiable** est conservé. Sur le DEHP en particulier, le laboratoire sélectionné pour la deuxième campagne est considéré comme l'un des plus performants.

➤ Quand la substance est quantifiée dans les 2 campagnes mais que **l'écart de concentration est supérieur au seuil fixé** :

- si le résultat n'est pas considéré comme aberrant après de plus amples renseignements sur l'activité de l'entreprise, la concentration la plus élevée est conservée (cas le plus défavorable en terme de rejet) ;
- si le résultat est toujours considéré comme aberrant (problème possible d'unité ou de contamination du laboratoire) et que la teneur quantifiée lors de la 2^{ème} campagne est différente d'un facteur 1000 ou plus, le résultat de la 2^{ème} campagne est conservé, après éventuelle confirmation par la DRIRE que le site n'a pas mis en œuvre de campagne de réduction depuis.

➤ Dans le cas de substances analysées uniquement lors de la première campagne, les résultats des mesures sont conservés en l'état.

L'application de cette méthodologie plutôt défavorable pour l'industriel n'impacte en rien le site concerné mais permet, **au niveau d'une étude globale nationale**, de s'assurer que des substances potentiellement pertinentes pour un secteur d'activité n'ont pas été oubliées.

3.4 NOUVEAU JEU DE DONNEES

Les données issues de la campagne d'analyses complémentaires ont conduit à corriger un ou plusieurs résultats pour 108 des 110 rejets analysés à nouveau.

Pour 679 résultats, des teneurs ont été quantifiées **dans les 2 campagnes**.

- Un **flux moyen** sur les 2 campagnes a pu être calculé pour **166 résultats** d'analyses dont 79 résultats de métaux et 87 résultats d'organiques.
- Les valeurs de la campagne complémentaire ont été retenues pour **160 résultats**.
 - Dans **119 cas**, les teneurs quantifiées en 2^{ème} campagne sont **supérieures** ;
 - Dans **41 cas**, les teneurs quantifiées en 2^{ème} campagne sont **inférieures** (dans 38 cas, il s'agit de teneurs en DEHP).

Pour 506 résultats, une teneur a été quantifiée **seulement lors de la campagne complémentaire** dont :

- 178 résultats de métaux ;
- 328 résultats d'organiques.

16 résultats de la campagne initiale RSDE non confirmés en campagne complémentaire et sujets à caution pour des raisons d'erreur d'unité ou de contamination, ont été supprimés (13 cas pour le DEHP et 3 trichlorobenzènes).

Cette campagne a également fourni des informations supplémentaires sur les eaux prélevées en amont, dans le milieu naturel, pour 13 sites.

Les résultats sont détaillés par famille en Annexe 8.

4. PRESENTATION DES RESULTATS DE MESURES

4.1 SITES CONCERNES

Les données étudiées dans le cadre du bilan de l'action RSDE concernent **2876 sites** dont :

- **2648 sites industriels,**
- **39 stations d'épuration industrielles ou mixtes IC** (rubrique 2750 et 2752).
- **167 stations d'épuration urbaines** (mixte et non mixte, non IC).
- **22 centres de production d'électricité nucléaire ou thermique (CPE).**

Ces sites sont répartis sur 21 régions françaises (voir la carte ci-dessous et la Figure 2). On observe une concentration des sites sur certaines régions, en particulier sur les régions Rhône-Alpes et Ile de France pour laquelle les résultats de respectivement 400 et 238 sites sont étudiés. En revanche, dans des régions moins industrialisées comme l'Auvergne et le Limousin, les résultats d'une cinquantaine de sites sont disponibles.

Bien que l'action ait été lancée en Corse et dans certains DOM-TOM, aucun résultat n'est disponible.

Sites étudiés dans le cadre de l'action nationale 3RSDE

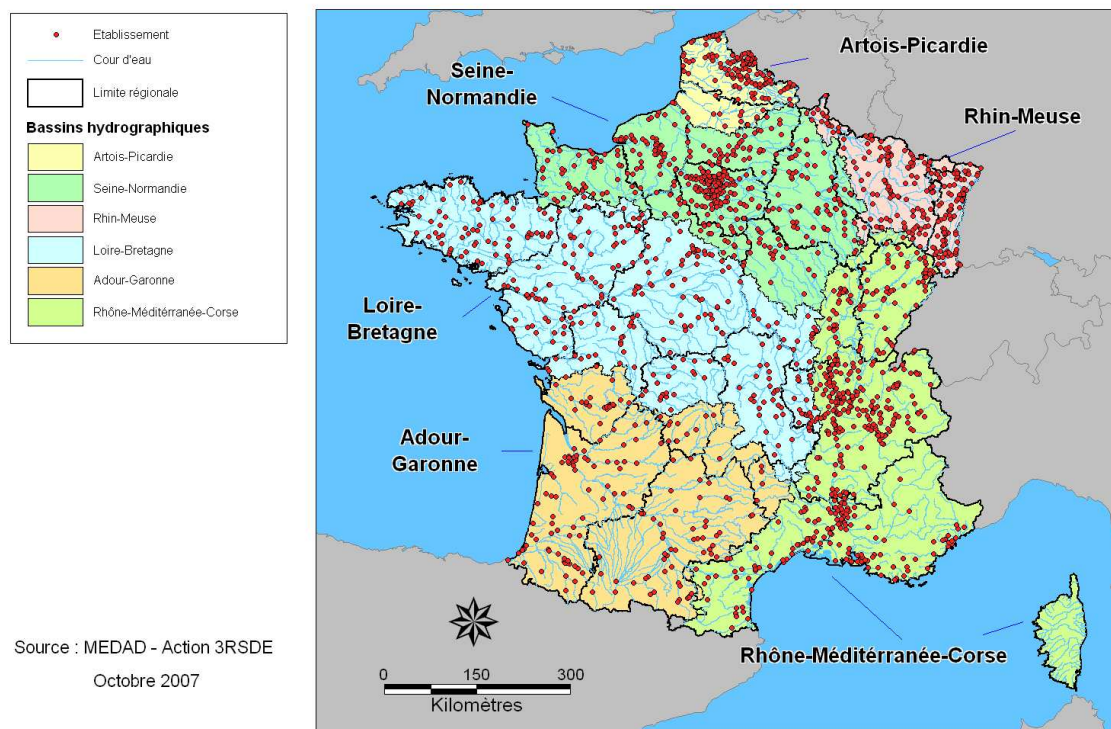


Figure 1 : Carte des 2876 sites étudiés

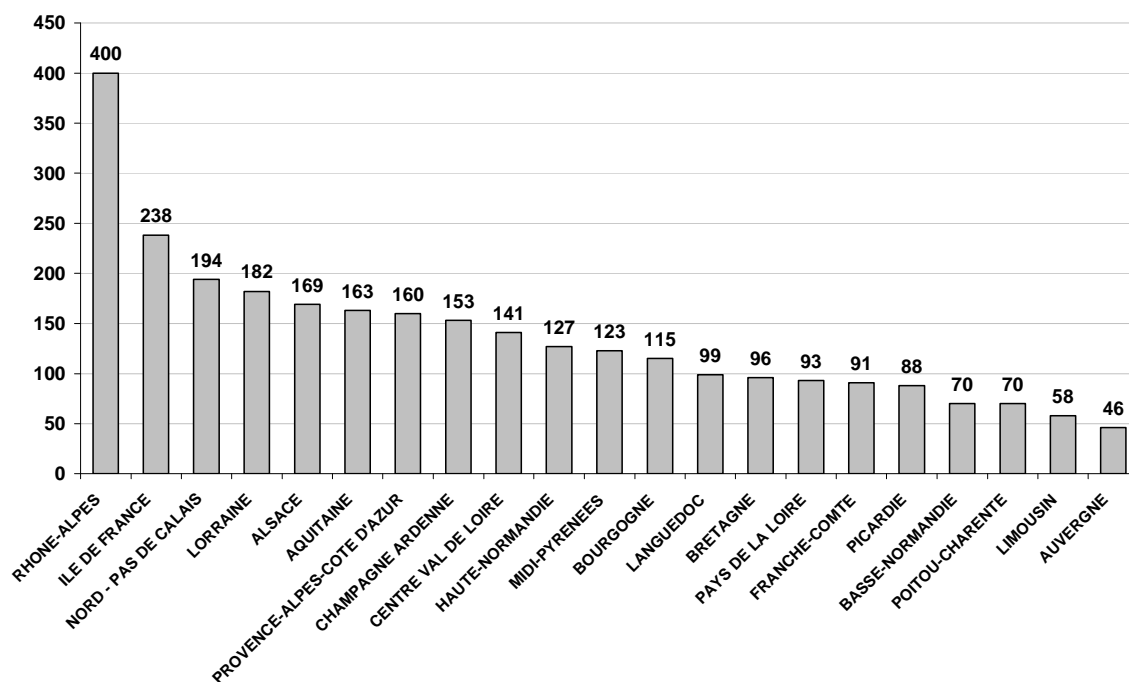


Figure 2 : Répartition régionale des 2876 sites étudiés

4.2 CARACTERISTIQUES DES ECHANTILLONS PRELEVES

4.2.1 NOMBRE DE PRELEVEMENTS

Aux 2876 sites correspondent **3599 échantillons prélevés**.

- **271 prélèvements** ont été réalisés sur des **eaux en amont du site** : eau de rivière, de forage, du robinet ou effluent d'entrée de station d'épuration urbaine, effluent avant traitement, etc...
- **3082 prélèvements correspondent à des rejets industriels** finaux vers le milieu naturel ou vers les réseaux collectifs d'eaux résiduaires.
- **33 prélèvements correspondent à des rejets de CPE** vers le milieu naturel (à l'exception d'un rejet raccordé à une station d'épuration).
- **40 prélèvements correspondent à des rejets de stations d'épuration mixtes ou industrielles ICPE** finaux vers le milieu naturel (à l'exception d'un qui n'a pas de rejet vers l'extérieur).
- **173 prélèvements correspondent à des rejets urbains** finaux vers le milieu naturel.

Un établissement (industriel ou station d'épuration) peut avoir plusieurs points de rejets vers le milieu naturel ou vers une station d'épuration. Les résultats des analyses intégrés en base de données sont donc afférents à un point de rejet.

Pour chaque rejet analysé, on dispose de la concentration mesurée pour chaque substance et du débit du rejet vers le milieu aquatique ou vers un réseau d'assainissement. Ces informations permettent alors de calculer **un flux journalier d'une substance rejeté par un établissement** vers le milieu aquatique ou le réseau d'assainissement.

Ce flux n'est représentatif que du jour de prélèvement et ne reflète pas uniquement la pollution produite par l'établissement. Les substances présentes en sortie peuvent certes être générées par l'activité industrielle et provenir des matières premières utilisées, mais il se peut également qu'elles soient déjà présente dans l'eau utilisée par l'industriel (eau de refroidissement dans les centrales de production d'électricité d'origine nucléaire, papeteries, etc...).

Pour cette raison, **141 industriels ont souhaité faire analyser des eaux autres que le rejet terminal de l'établissement**. Il s'agit par exemple de prélèvements réalisés sur des eaux de forage, des eaux potables d'alimentation, des prises d'eau en rivière...

L'objectif était de pouvoir expliquer l'origine de certaines substances présentes dans les rejets de par leur présence initiale dans l'eau utilisée par l'industriel pour son process.

De plus, des prélèvements supplémentaires ont parfois été réalisés à une étape du process industriel ou avant prétraitement de l'effluent sur site (7 sites). Ces points sont également considérés comme « amont » car ils ne reflètent pas ce qui sort de l'établissement. L'intérêt pour l'industriel est de déterminer à quelle étape du process la pollution est générée ou d'évaluer l'efficacité du traitement sur site, le cas échéant.

Les résultats concernant l'ensemble de ces points de prélèvement, que nous appellerons des points « amont », ont été intégrés à la base de donnée nationale.

En revanche, la présence d'une substance dans l'eau utilisée par un industriel **n'a pas conduit à la soustraction systématique de la concentration retrouvée dans ces eaux** à la concentration mesurée dans le rejet de l'industrie car cette démarche n'a pas été adoptée par tous les industriels sélectionnés pour l'action. La prise en compte de ces mesures devra être effectuée au niveau local, afin de déterminer le rôle de l'établissement industriel dans la pollution rejetée.

Des traitements spécifiques ont toutefois été réalisés dans le cas des secteurs industriels pour lesquels on dispose de données sur un nombre significatif d'établissements. Il s'agit des secteurs suivants :

- **Centrales nucléaires** : 5 centrales de production d'électricité d'origine nucléaire (CNPE) ont effectué des analyses au prélèvement dans le milieu naturel et au rejet. Les flux d'eau transitant dans ces installations sont tels qu'il n'est pas concevable de traiter les analyses au point de rejet sans les lier à celles des points de prélèvement. Par ailleurs, lorsqu'une substance est présente au prélèvement et qu'il n'y a pas de variation de quantité au cours du passage dans l'installation, il n'est pas possible de la considérer comme un élément « rejeté ».
- **Centrales thermiques** : pour 5 centrales thermiques, l'eau prélevée dans le milieu a été analysée. La problématique st la même que pour les centrales nucléaires.
- **Papeterie, pâte à papier** : 36 établissements de ce secteur sur les 124 concernés par l'action, ont réalisé des analyses des eaux de rivière ou de forage prélevées.

Au total, 168 prélèvements « amont » ont été réalisés pour 146 sites industriels.

Dans le cas des stations d'épuration, l'analyse des eaux arrivant en entrée a été demandée par certains COPIL régionaux afin de permettre, entre autre, une évaluation de l'efficacité de la station. **103 prélèvements supplémentaires** ont été réalisés pour **89 des stations**.

La répartition des prélèvements réalisés par secteur d'activité est présentée en Annexe 3.

4.2.2 NATURE ET EXUTOIRE DES REJETS MESURES

Les rejets mesurés sont en majorité des rejets **d'eaux industrielles** (sortie d'atelier, eaux de process, eaux de refroidissement, sortie de station de traitement ou pré-traitement sur site, etc...). Les **eaux pluviales** ont également été prises en compte lorsqu'elles étaient susceptibles d'être contaminées par des substances présentes sur le site. Les eaux strictement sanitaires (eaux vannes, réfectoire...) ne sont pas concernées par cette campagne de mesure mais dans certains cas, elles sont mélangées au rejet général de l'établissement. Ces rejets dits « **mixtes** » ont aussi été analysés.

Dans le cadre de cet inventaire qualitatif et quantitatif des sources d'émissions ponctuelles de substances dangereuses, les **rejets raccordés** à un réseau d'assainissement sont comptabilisés au même titre que les **rejets vers le milieu naturel directs ou indirects** (après éventuel pré-traitement ou traitement sur site). On entend par rejet indirect un rejet qui passerait par un tuyau d'évacuation suffisamment long pour que des phénomènes de déposition ou de dégradation des MES puissent avoir lieu ou bien des rejets en fossés, canal. Les rejets épandus sont considérés directs vers le milieu naturel même s'ils ne sont pas directs vers le milieu aquatique.

Les stations d'épuration urbaines (STEP), auxquelles aboutissent les réseaux d'assainissement, ne sont pas spécialement conçues pour traiter les substances toxiques (de quelque origine que ce soit) et les processus d'abattement de ces polluants en STEP, lorsqu'ils ont lieu, sont majoritairement susceptibles de conduire à des transferts de pollution (vers les sols via l'épandage des boues ou vers l'atmosphère). Les installations industrielles sont raccordées aux stations urbaines pour traiter d'autres pollutions (à savoir les matières facilement biodégradables).

Il sera néanmoins utile, au stade de l'évaluation des « pressions » polluantes engendrées par ces rejets sur les milieux aquatiques et de la préparation de programmes d'actions de réduction des pollutions, de préciser quelles sont celles de ces substances d'origine industrielle qui sont émises vers des stations urbaines plutôt que directement au milieu naturel, et dans quelles proportions.

Les **3082 rejets industriels** analysés sont caractérisés par un **taux raccordement de 43,6%** (Figure 3). Au total, 1349 rejets sont raccordés, correspondants à 1224 sites, et 1733 rejets sont non raccordés, correspondants à 1488 sites.

Le détail des rejets raccordés et non raccordés et du nombre d'établissements concernés est indiqué en Annexe 4.

Les rejets en sortie de stations d'épuration urbaines, mixtes ou industrielles ne sont pas raccordés. De même, les rejets des centrales de production d'électricité se font directement vers le milieu naturel à l'exception d'un rejet d'une centrale thermique.

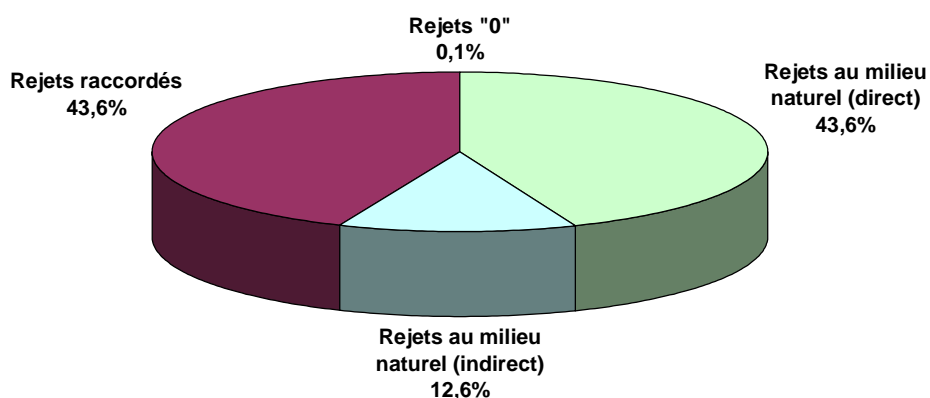


Figure 3 : Répartition des 3082 rejets industriels mesurés par type d'exutoire

Les rejets non raccordés sont rejetés en majorité vers les **eaux de surface intérieures**, quelques-uns sont rejetés en **mer** et 2,5% des rejets sont **épanchés**. Les rejets destinés à l'épandage n'étaient pourtant pas concernés prioritairement par cette action car l'impact de ces rejets sur les eaux est difficile à estimer. Certaines DRIRE ont pourtant jugé utile d'améliorer la connaissance sur ce type de rejets car un transfert de pollution vers les eaux de surface lors de l'étape d'épandage n'est pas à exclure.

Quelques rejets analysés sont rejetés en nappe ou infiltrés dans le sol.

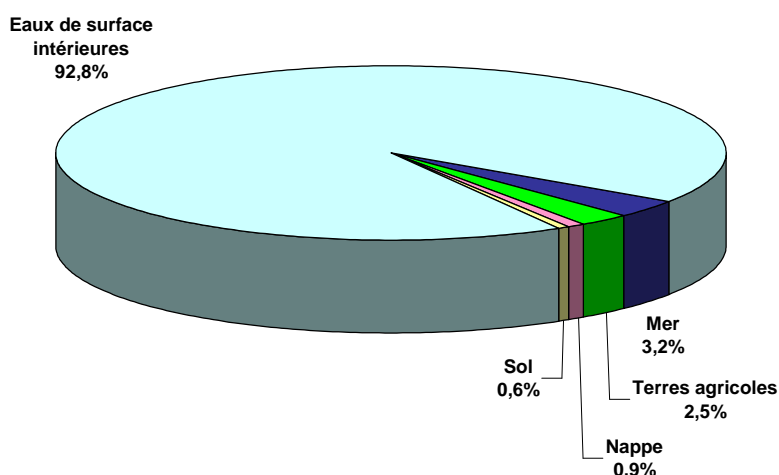


Figure 4 : Milieux récepteurs des 1977 rejets vers le milieu naturel (industriels et urbains)

4.2.3 DEBITS DES REJETS

En terme de débit des effluents rejetés par les établissements des diverses activités, il ressort clairement de la Figure 5 ci-dessous que les débits des effluents des stations d'épuration urbaines et des centrales de production d'électricité (CPE) nucléaires et thermiques sont largement supérieurs aux débits des autres établissements.

Concernant les stations d'épuration urbaines, les débits importants s'expliquent par le fait que les stations d'épuration reçoivent les effluents urbains domestiques, plus une partie d'eaux pluviales auxquels s'ajoutent, dans le cas de stations d'épuration mixtes, les effluents industriels. En comparaison, les débits des rejets industriels sont faibles. Ce facteur aura une importance pour l'interprétation des résultats, en particulier pour expliquer les différences de flux des substances rejetées par les stations d'épuration et par les industries. De plus, ce facteur aura une influence sur la présence de certaines substances qui sont quantifiées dans les rejets industriels mais qui ne le sont pas dans les effluents de sortie de station (pour des raisons de dilution par exemple).

Dans le cas de CPE d'origine nucléaire (ou thermique), les eaux rejetées sont principalement des eaux prélevées dans le milieu naturel pour le refroidissement des réacteurs. Les débits rejetés correspondent aux débits prélevés dans le milieu (même si une partie non négligeable est évaporée), donc, comme cela a été expliqué précédemment, les flux d'eau transitent dans ces installations et ne sont pas des « rejets » au sens chimique.

Les 3 328 rejets mesurés ont des débits très différents avec une amplitude de 0,04 à 485.878m³/j pour les rejets industriels et de 3,7 à 1.193.076m³/j pour les rejets urbains. Les rejets des CPE ont des débits en majorité supérieurs à 200.000m³/j dont un égal à 133.920.000m³/j.

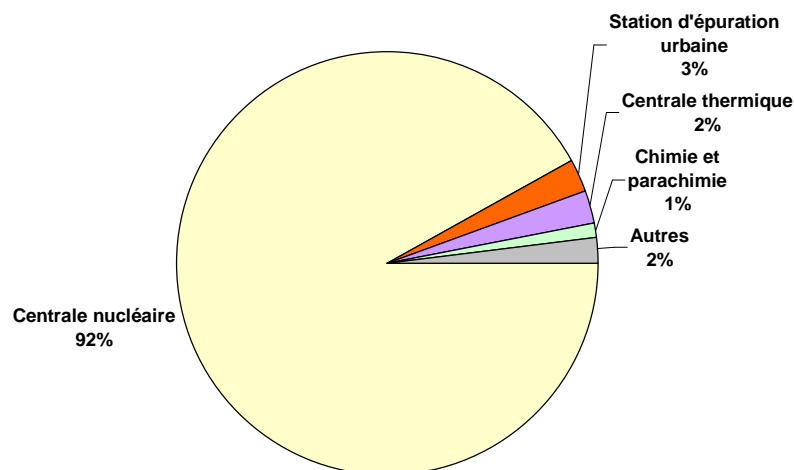


Figure 5 : Répartition des débits des effluents par activité

La Figure 6 ci-dessous présente la distribution des rejets en fonction de leur débit. Le débit de 62 rejets n'a pas été estimé par le prestataire lors du prélèvement. **Pour 38 sites, ce rejet étant le seul analysé, l'exploitation sur les flux émis ne sera pas possible.**

Une majorité des **rejets industriels** a des débits compris **entre 100 et 500m³/j**. De 0,04 et 500m³/j, la répartition entre rejets raccordés et rejets directs est comparable. En

revanche, pour des débits supérieurs à 500m³/j, on observe une majorité de rejets non raccordés. **Pour 60 rejets, aucun débit n'a pu être estimé.**

Les **rejets urbains** ont des débits supérieurs avec **une majorité compris entre 1.000 et 50.000m³/j**. Enfin, **les débits supérieurs à 100.000m³/j sont majoritairement ceux des CPE**, de certaines stations d'épuration urbaines et industrielles, et de 2 sites de chimie.

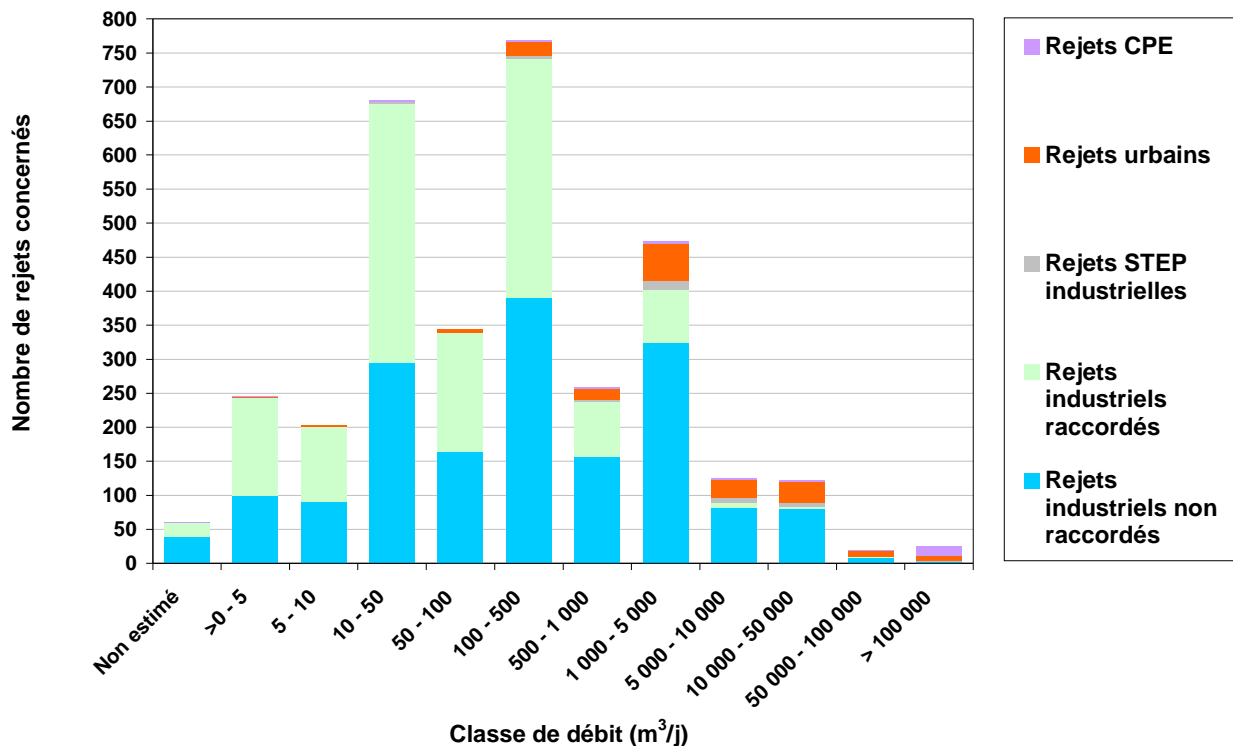


Figure 6 : Distribution des rejets analysés selon leur débit

4.3 REPRESENTATIVITE SECTORIELLE

4.3.1 REPARTITION DES SITES PAR ACTIVITE

Le Tableau 1 ci-dessous indique la **répartition par secteur d'activité** des 2876 établissements concernés par ce bilan, par ordre décroissant de représentation.

Les différentes décisions du COPIL ont conduit au classement présenté ci-dessous. La classification retenue est issue de la circulaire du 4 février 2002 relative à l'action 3RSDE dans un premier temps, puis elle a été complétée à mesure du déroulement de l'action notamment lorsque l'action s'est élargie à d'autres activités **non IC** comme les centrales nucléaires, les établissements hospitaliers ou les stations d'épuration urbaines. Les rubriques de la nomenclature des IC correspondantes ont été indiquées le cas échéant.

Certains secteurs sont plus largement représentés, comme le **traitement et revêtement de surface** avec 657 sites, la **chimie et parachimie** avec 307 sites, **l'industrie agroalimentaire (végétale)** avec 305 sites et le traitement et stockage des déchets avec 240 sites.

A eux seuls, les établissements de ces 4 secteurs d'activité représentent plus de 52% du nombre total d'établissements concernés par ce bilan.

Parmi les établissements classés en « Autres activités », les activités suivantes sont représentées :

- Menuiserie/traitement et transformation du bois
- Cimenteries
- Imprimeries
- Industrie extractive
- Laboratoires de recherche
- Production d'eau potable
- Hypermarché
- Parc de loisir

Certaines précautions doivent être formulées quant au classement des établissements dans le tableau ci-avant. Le secteur d'activité tel que défini dans l'opération RSDE correspond à **l'activité polluante susceptible d'émettre des substances dangereuses** et pas forcément à l'activité principale de l'établissement. Par conséquent, la règle de classement est basée sur la rubrique de la nomenclature des IC correspondant le mieux à la pollution émise par le rejet analysé.

Par exemple, pour une entreprise de l'industrie automobile qui a des activités de traitement de surface, de mécanique, de métallurgie et d'autres activités, l'activité « traitement de surface » a été sélectionnée si elle était dominante en terme de pollution présente dans le rejet terminal de l'établissement.

Tableau 1 : Répartition par secteur d'activité des 898 établissements industriels concernés par le bilan 2005 de l'action 3RSDE

Activité	Rubriques nomenclature IC	Nombre de sites	Nombre de rejets analysés			
			Tous rejets	Rejets au milieu naturel ¹	Rejets raccordés ²	Rejets "0"
Traitement de surface, revêtement de surface	2565, 2940	657	734	411	322	1
Chimie et parachimie	26xx à l'exception de 2640, 2660, 2685	307	384	236	148	
Industrie agro-alimentaire (produits d'origine végétale)	2220, 2225, 2226, 2251, 2252, 2253	305	333	173	160	
Traitement et stockage des déchets	167, 322	240	271	135	134	2
Métallurgie	2545, 2546, 2550	181	246	195	51	
Station d'épuration urbaine		167	173	173		
Traitement des textiles	231x, 232x, 233x, 234x	155	161	46	115	
Industrie agro-alimentaire (produits d'origine animale)	2221, 2230, 2231	134	143	87	56	
Papeterie et pâte à papier	2430, 2440	124	135	126	9	
Travail mécanique des métaux	2560	87	120	53	67	
Industrie pharmaceutique et phytosanitaire	2685	77	89	30	59	
Verrerie, cristallerie	2530, 2531	56	66	43	23	
Fabrication de peintures, de pigments, de colorants, de plastiques	2640, 2660	50	58	33	25	
Traitement des cuirs et peaux	2350, 2351, 2360	43	43	10	33	
Industrie pétrolière	1431	39	47	44	3	
Station d'épuration mixte ou industrielle ICPE	2750, 2752	39	40	39		1
Abattoir	2210	37	37	18	19	
Etablissement Hospitalier		20	45	0	45	
CTPE (Centrale thermique)	2910	12	22	21	1	
CNPE (Centrale nucléaire)		10	11	11		
Cimenterie	2520/2515	7	7	7		
Installations nucléaires		6	10	9	1	
Autres activités (bois, céramique, imprimerie, cokerie, hypermarchés...)		123	153	77	75	1
23 activités		2876	3328	1977	1346	5

¹ directs et indirects

² à une station d'épuration urbaine ou industrielle

4.3.2 ÉTUDE DE LA REPRESENTATIVITE SECTORIELLE BASEE SUR LE REGISTRE DES EMISSIONS POLLUANTES

4.3.2.1 APPROCHE METHODOLOGIQUE

Il est **difficile de prouver ou d'estimer de façon scientifique la représentativité de la population de 2876 sites étudiés** par rapport au tissu industriel Français et au nombre de stations d'épuration urbaines. En effet, le choix des sites a avant tout porté sur les critères décrits en section 2.2, à savoir : la présence supposée de micropolluants dans certains rejets déjà connus au travers du suivi agence de l'eau ou de l'inspection des IC et la sensibilité du milieu récepteur, mais également le manque de connaissance sur les rejets de certains établissements.

Par conséquent, le premier objectif « exploratoire » de la démarche 3RSDE ne nécessitait pas une représentativité totale de l'échantillon de sites sélectionnés. En revanche, devant l'intérêt manifesté depuis le début de l'action aussi bien par les pouvoirs publics que par les industriels sur la réalisation d'une **étude sectorielle** des résultats de l'action 3RSDE, l'évaluation de la représentativité de l'échantillon RSDE est apparue comme un élément essentiel de l'étude.

En concertation avec certains représentants industriels, il a été décidé d'évaluer la représentativité de l'échantillon 3RSDE par rapport au registre des émissions polluantes¹³ (GEREP). Le choix s'est prioritairement porté sur ce type de comparaison car le registre des émissions polluantes constitue la base de données la plus complète à ce jour sur les émissions aqueuses des installations classées.

NB : La comparaison développée ci-après ne concerne donc que les ICPE.

Les 2 critères de comparaison suivants ont été identifiés comme pertinents dans le contexte de l'étude :

- Le nombre d'établissements du secteur ;
- Les émissions dans l'eau du secteur pour des paramètres « classiques » de pollution¹⁴ (MES, DCO, Zn, Cu, Ni).

4.3.2.2 FAISABILITE

L'ensemble des déclarations d'émissions des installations classées est intégré à une base de données gérée par l'INERIS (BDREP). Le point d'entrée choisi commun aux deux bases est le code GIDIC de l'établissement.

Sur **6626 déclarants « eau »** répertoriés en 2005 (hors « Cultures, élevages, sylviculture et forêts »), **2063 ont été identifiés comme ayant participé à l'action 3RSDE** (voir Tableau 2 ci-dessous), soit environ 31% des sites¹⁵.

L'échantillon est donc suffisamment important pour pouvoir être comparé au registre des émissions dans l'eau.

Cependant, sur les 2876 sites retenus pour l'étude RSDE, **28,3% d'entre eux ne sont des déclarants « eau »** dans BDREP, ce qui marque la **première limite** de cette comparaison (voir leur répartition en Annexe 9).

¹³ Données 2005.

¹⁴ Paramètres suivis classiquement en autosurveillance donc considérés comme bien renseignés dans le registre de déclaration des émissions.

¹⁵ Lien entre la base BDREP et la base RSDE réalisé sur le numéro GIDIC. Quelques erreurs liées au mauvais renseignement du numéro GIDIC dans la base RSDE ne sont donc pas à exclure.

Plusieurs raisons peuvent expliquer cette différence :

- Les installations non classées qui ne sont pas soumises à l'autosurveillance de leur rejet, ne sont pas soumises à la déclaration de leurs émissions. Ceci concerne en particulier les stations d'épurations urbaines, les hôpitaux et les très petites entreprises (i.e. ateliers de traitement de surface, tanneries, caves vinicoles).
- Pour les installations soumises à l'autosurveillance de leurs rejets, la déclaration des émissions est obligatoire à partir d'un certain seuil de rejet.

Tableau 2 : Nombre de déclarants dans le registre des émissions polluantes 2005 pour l'eau

Activité principale GIDIC	Total déclarants « eau »	Echantillon RSDE
Agro-alimentaire et boissons	1097	315
Bois, papier et carton	299	130
Chimie, parachimie, pétrole	1230	419
Industrie textile, cuir et peaux, blanchisseries	203	112
Industries extractives	21	2
Industries minérales	298	74
Mécanique, traitements de surfaces	1374	552
Energie	346	17
Sidérurgie, métallurgie, coke	424	166
Déchets et traitements	949	206
Entreposage, transport, commerce	114	26
Divers et services	270	44
(vide)	1	
Total (hors élevages, cultures)	6626	2063

La **deuxième limite** rencontrée vient du fait que les établissements sont classifiés dans BDREP et dans RSDE selon un référentiel différent. Le référentiel de BDREP est basé sur l'**activité principale GIDIC** alors que le référentiel RSDE est basé à l'**activité polluante susceptible d'émettre des substances dangereuses**. Il est donc nécessaire de trouver une correspondance entre les 2 référentiels.

L'Annexe 6 et l'Annexe 7 présentent la répartition des établissements de l'échantillon RSDE de 2064 sites au sein des activités RSDE en fonction des activités GIDIC et inversement.

- On observe une cohérence entre les deux types de classement pour les secteurs de l'agroalimentaire, de la papeterie, de la chimie en général (incluant pétrole, phyto-pharmacie, fabrication de peintures...), du déchet, du textile et cuir, du verre (industrie minérale) et pour les centrales thermiques
- En revanche, les établissements classés en traitement de surface, métallurgie et mécanique sont répartis au sein de deux activités principales GIDIC : « Mécanique, traitements de surfaces » et « Sidérurgie, métallurgie, coke ».

On peut donc conclure de ces observations qu'une comparaison est possible entre l'échantillon RSDE et le registre des émissions polluantes à condition de regrouper les secteurs identifiés dans RSDE « traitement et revêtement de surface », « métallurgie » et « travail mécanique des métaux ».

4.3.2.3 EVALUATION DE LA REPRESENTATIVITE SECTORIELLE DE L'ECHANTILLON RSDE PAR RAPPORT A BDREP 2005 EN FONCTION DU POIDS DE CHAQUE SECTEUR DANS LES 2 BASES

Les 2 figures suivantes montrent que la répartition sectorielle des établissements dans le registre des émissions et dans l'action RSDE est comparable :

- Le secteur global « traitement de surface, mécaniques, métallurgie » est bien celui qui pèse le plus en nombre de sites,
- Les secteurs déchets, agroalimentaires et chimie pèsent plus de 10% en nombre de sites dans les 2 bases,
- L'industrie textile et la papeterie apparaissent légèrement sur-représentées ;
- En revanche, l'industrie minérale apparaît sous-représentée. Ceci s'explique par le fait que ce secteur comprend les activités de « céramique, verre, matériaux de construction » et « Chantiers, construction, bitumes, enrobés » alors que seule l'activité « verrerie, cristallerie » était visée dans l'action RSDE. La sous-estimation est donc à minimiser car l'industrie du verre représente uniquement 24% de l'industrie minérale dans le registre des émissions.

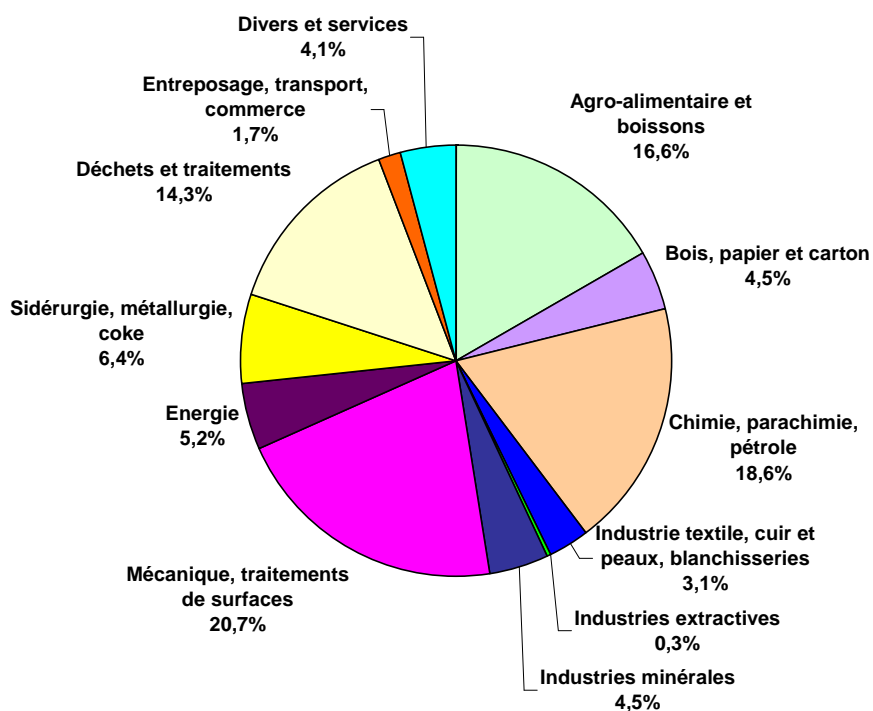


Figure 7 : Répartition des 6626 sites dans le registre des émissions polluantes par activité principale GIDIC

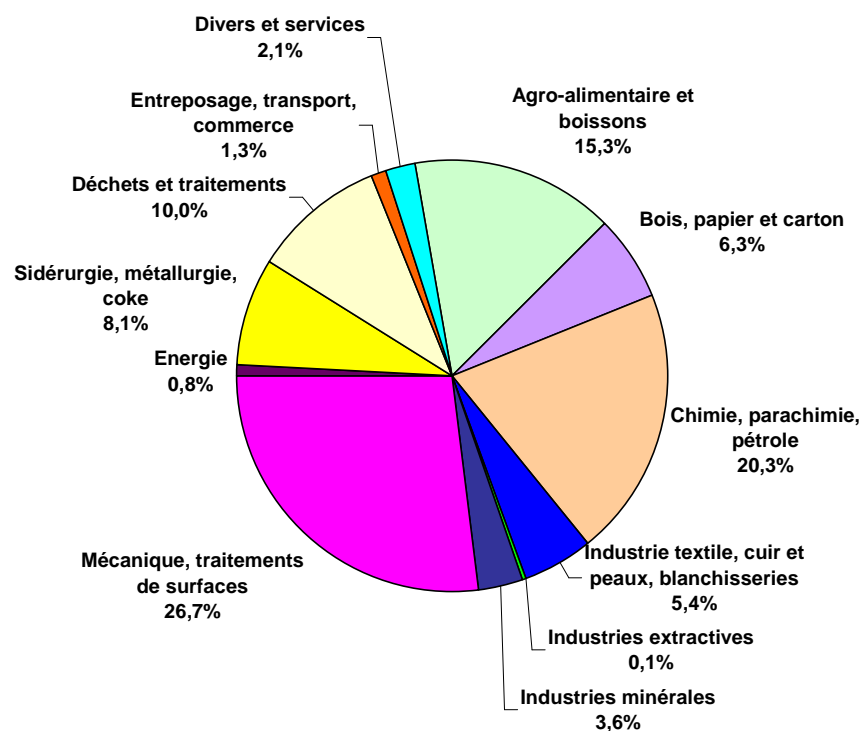


Figure 8 : Répartition des 2063 sites déclarants « eau » 2005 ayant participé à l'action RSDE par activité principale GIDIC

4.3.2.4 EVALUATION DE LA REPRESENTATIVITE SECTORIELLE DE L'ECHANTILLON RSDE PAR RAPPORT A BDREP 2005 EN TERME D'EMISSIONS DANS L'EAU DECLAREES PAR CHAQUE SECTEUR DANS LES 2 BASES

Les poids des émissions dans l'eau de chaque secteur par rapport au total des émissions déclarées dans BDREP 2005 a été calculé pour des paramètres « classiques » de pollution (MES, DCO, Zn, Cu, Ni).

Le champ de calcul retenu dans le registre des émissions polluantes est la **masse rejetée au milieu récepteur final (en tonnes/an)**.

Les informations en terme d'émissions vers l'eau contenues dans le registre et dans la base RSDE sont difficilement comparables sur 2 points :

- Les déclarations sont en masse totale (en tonne) émise ou rejetée vers le milieu récepteur par an. Il est possible de convertir ces émissions en kg/j mais le champ concernant le nombre de jour d'exploitation du site n'est pas suffisamment fréquemment renseigné dans le registre pour limiter les incertitudes.
- Le choix de la masse rejetée vers le milieu récepteur final rend la comparaison avec les mesures RSDE difficile pour les rejets raccordés à un réseau d'assainissement collectif (urbain ou industriel) car les mesures ont été faites avant la STEP lors de la campagne RSDE. Mais le choix de la masse émise ne prendrait pas en compte l'épuration sur site.
- Les figures suivantes indiquent que pour les 3 métaux testés, le poids des émissions déclarées par chaque secteur dans BDREP 2005 est comparable à leur poids au sein de l'échantillon RSDE.
- En ce qui concerne les paramètres de base MES et DCO, le poids des émissions est comparable dans les 2 bases à l'exception du secteur agroalimentaire : les

émissions de ce secteur semblent sous-représentées au sein de l'échantillon RSDE. A l'inverse, les émissions de la papeterie seraient légèrement sur-représentées par rapport aux autres secteurs de l'échantillon.

4.3.2.5 CONCLUSIONS SUR LA REPRESENTATIVITE DE L'ECHANTILLON

Malgré les limites de l'exercice soulignées ci-dessus, l'évaluation de la représentativité sectorielle de l'échantillon RSDE en nombre de sites et en termes d'émissions à partir du registre des émissions polluantes 2005 permet de conclure à une bonne représentativité de l'échantillon.

Certains secteurs semblent peut-être légèrement sur-représentés (papeterie ou textile) ou sous-représentés (industrie agroalimentaire) au sein de l'échantillon RSDE en nombre ou en émissions.

Mais il faut rappeler que l'objectif avant tout exploratoire et qualitatif de l'action RSDE ne rend pas l'utilisation d'un facteur correctif nécessaire pour l'exploitation des résultats.

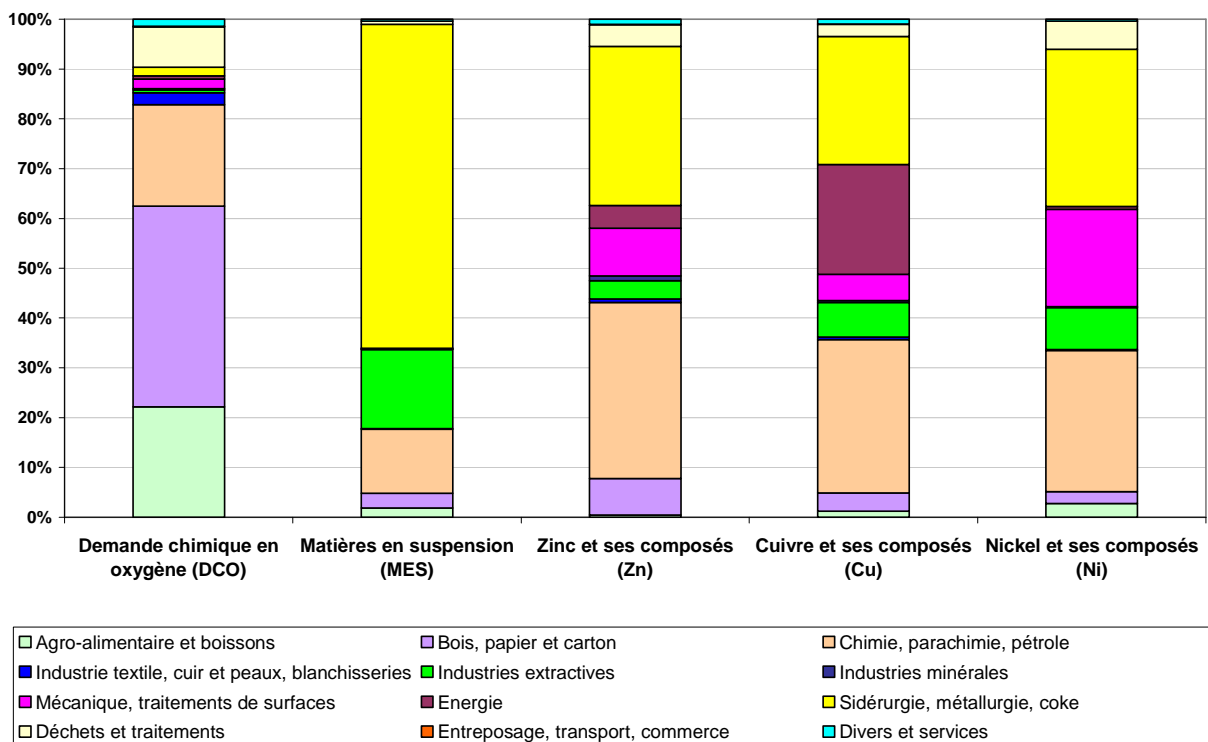


Figure 9 : Poids relatif des émissions déclarées de DCO et MES de chaque secteur dans BDREP pour l'ensemble des 6626 déclarants et pour l'échantillon RSDE de 6023 sites

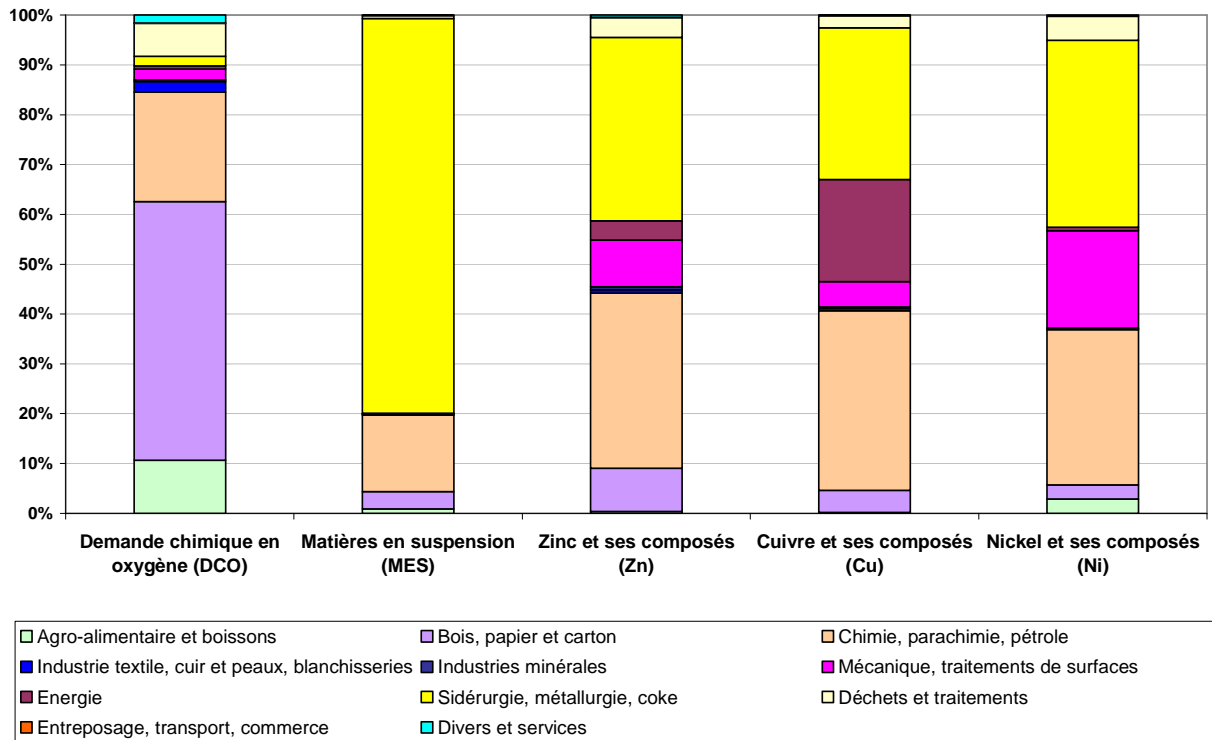


Figure 10 : Poids relatif des émissions déclarées de cuivre, nickel et zinc de chaque secteur dans BDREP pour l'ensemble des 6626 déclarants et pour l'échantillon RSDE de 6023 sites

5. COMPARABILITE ET VALIDITE DES RESULTATS

Cette partie est destinée à appréhender au mieux les données qui ont été exploitées pour cette étude. Elle propose en particulier une réflexion sur les sources d'erreurs possibles ou d'incertitudes à prendre en considération suite aux **prélèvements et aux analyses** réalisés dans le cadre de cette action 3RSDE. L'analyse et la comparaison des différents résultats montrent en effet de nombreuses disparités qui sont essentiellement dues à :

- L'intervention de plusieurs laboratoires et préleveurs prestataires ;
- La nature des substances recherchées ;
- La complexité des matrices étudiées.

Plusieurs points seront abordés dans les paragraphes suivants :

- Evolution du cahier des charges suite aux premiers constats observés en région ou au niveau national
- Evolutions et améliorations des pratiques au cours de l'action
- Étude comparative des performances analytiques des laboratoires
- Incertitudes associées au prélèvement
- Incertitudes associées à l'analyse de certaines substances

5.1 LES PRESTATAIRES

Le cahier des charges techniques¹⁶ élaboré par le COPIL national précise que seuls les prestataires agréés bénéficiant au minimum des agréments de type 2, 3, 4 et 13 du MEDAD et accrédités par le COFRAC pour les programmes 100.1¹⁷ et 100.2¹⁸ peuvent être sélectionnés. Ces critères de sélection permettent d'assurer la comparabilité des résultats entre les laboratoires. La présélection des prestataires a été réalisée au niveau de chaque région. Une liste de prestataires potentiels émise par chaque COPIL régional a ainsi facilité les démarches des industriels.

Au total, **21 prestataires ont réalisé des opérations d'analyses au niveau national**. La répartition des analyses réalisées par prestataire est présentée sur la Figure 11. Plus de 50% des analyses ont été effectuées par 4 laboratoires [IRH, SGS, IPL, CARSO].

L'analyse et la comparaison des différents résultats montrent que l'intervention de plusieurs prestataires conduit à de nombreuses disparités qui sont essentiellement dues à l'utilisation de techniques analytiques qui peuvent être différentes avec des performances également différentes d'une substance, d'une technique ou d'une matrice à l'autre.

La représentativité majoritaire de quelques prestataires au cours de l'action permet cependant de réduire ces disparités. En effet, toutes les analyses réalisées par IRH (soit 24%) sont réalisées selon des pratiques et des méthodologies identiques pour la recherche des substances (LQ comparables, méthodes comparables etc..). On peut

¹⁶ « Opérations de prélèvements et d'analyses des rejets de substances dans l'eau » version 1.4-25 juillet 2002 disponible sur le site de l'action RSDE (<http://rsde.ineris.fr>)

¹⁷ 100.1 : Analyses physico-chimiques des eaux.

¹⁸ 100.2 : Analyses biologiques et microbiologiques des eaux.

donc convenir que les analyses sont répétables (même laboratoire, même technique analytique, même personnel).

Un **avertissement** lors de l'exploitation des données issues du secteur d'activité « **Traitement des Cuirs et Peaux** » est à prévoir car un seul laboratoire a réalisé les analyses pour ce secteur.

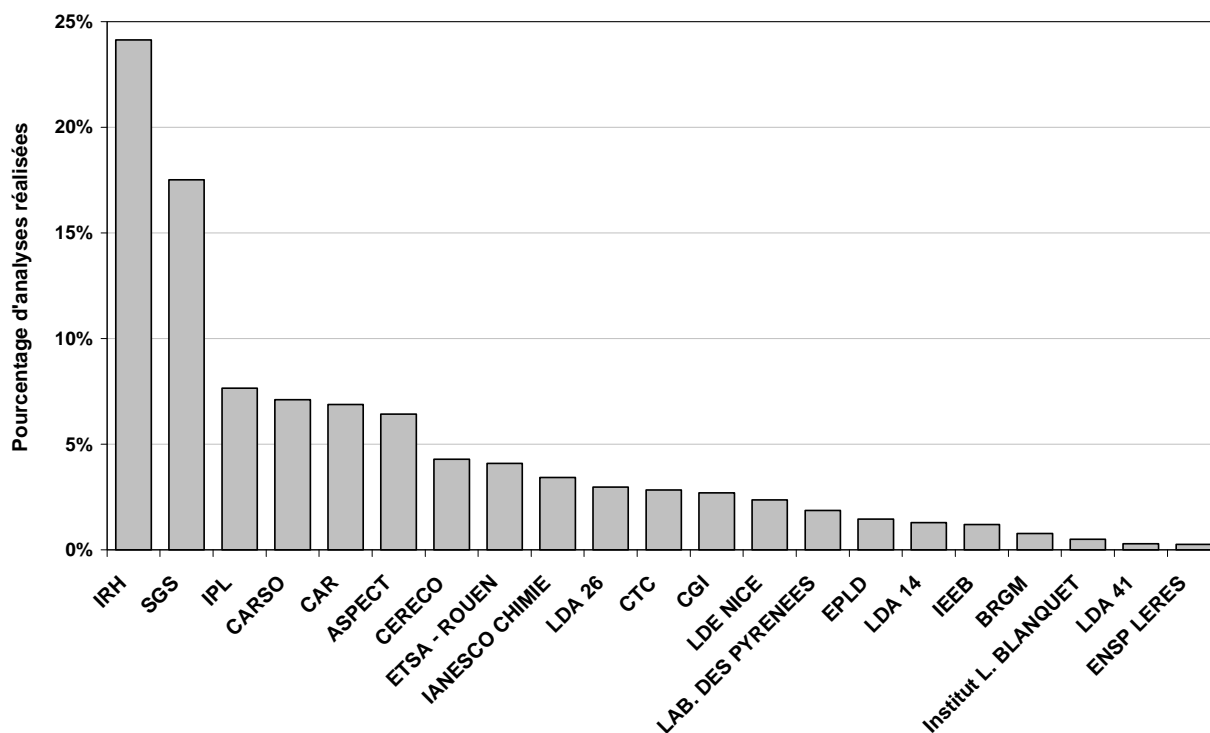


Figure 11 : Répartition des analyses par prestataire

5.2 LES EVOLUTIONS DU CAHIER DES CHARGES TECHNIQUE AU COURS DE L'ACTION

Le cahier des charges techniques élaboré par le COPIL national précise les opérations à mettre en œuvre par les laboratoires et les exigences en terme d'assurance qualité à respecter. L'objectif était d'obtenir des résultats comparables entre les laboratoires, malgré la diversité du matériel et des techniques analytiques utilisées. Il spécifie que toutes les analyses doivent se faire sur la totalité de l'échantillon (matières en suspension (MES) comprises). Pour l'analyse des composés organiques, il a d'abord été demandé de traiter différemment les effluents peu chargés en MES (teneurs inférieure à 50 mg/L) de ceux fortement chargés (teneurs supérieures à 50mg/L).

Toutefois, les premières propositions de laboratoires lors des consultations par les COPIL régionaux se sont avérées incomplètes. Plusieurs points essentiels figurant au cahier des charges n'étaient pas abordés (MES, identification des autres substances, etc...).

Face à ce constat, le COPIL national a fixé de **nouvelles spécifications en matière d'analyse des effluents chargés en MES** dans un addendum¹⁹ au cahier des charges :

¹⁹ Addendum au cahier des charges techniques, applicable pour toute commande passée après le 1er septembre 2003 disponible sur le site de l'action RSDE (<http://rsde.ineris.fr>)

- Pour les effluents peu chargés en MES (<50 mg/L), l'analyse est à réaliser sur l'échantillon brut ;
- Pour les effluents moyennement chargés en MES (teneurs comprises entre 50 et 500 mg/L), plusieurs extractions successives sont demandées afin de mesurer au mieux la concentration des contaminants dans la totalité de l'échantillon ;
- Pour les effluents fortement chargés en MES (>500 mg/L), la phase aqueuse et la phase particulaire doivent être analysées séparément après filtration ou centrifugation de l'échantillon brut.

Un forum aux questions²⁰ et des conseils aux prestataires sur l'action ont également été mis en ligne en décembre 2003 afin d'explicitier certains points du cahier des charges technique.

La première collecte des fichiers de résultats dès 2004 a fait apparaître un certain nombre de problèmes, notamment des erreurs de saisie de résultats et des disparités dans les limites de détection et de quantification affichées par les laboratoires. De même, certaines informations exigées par le cahier des charges étaient absentes (limites de détection non fournies, substances non analysées, analyse séparée sur les phases dissoute et particulaire non réalisée pour les effluents très chargés en MES).

Des rencontres entre les laboratoires prestataires et les membres des COPIL de plusieurs régions ont eu lieu afin de connaître les pratiques des prestataires et leurs difficultés. Ces réunions et les enquêtes réalisées par l'INERIS sur les substances les plus problématiques en terme d'analyse ont permis au COPIL national d'élaborer des **exigences de performances** et d'**imposer des règles de restitution** pour obtenir des résultats comparables.

Plusieurs documents ont été élaborés sur la période 2004 / 2005 :

1. Notes^{21,22} (validées lors du COPIL national du 16 novembre 2004) permettant de s'assurer, pour la suite de l'action, d'une qualité de prestation plus conforme au cahier des charges national ;
2. Fixation d'exigences relatives aux **performances analytiques** élaborées sur la base de retours d'expériences (notamment à partir de l'exploitation des résultats reçus en 2004). Il a été demandé aux laboratoires de mettre en œuvre autant que possible les moyens analytiques permettant d'atteindre des **limites de quantifications fixées** par le COPIL²³. Si, pour certains prestataires, les limites de quantification étaient déjà atteintes, voire plus faibles, il a été demandé aux prestataires de ne pas modifier leurs performances. Les valeurs de limite de quantification à atteindre ont été révisées annuellement en fonctions des nouveaux résultats reçus.
3. Des consignes²⁴ portant sur l'ensemble des points techniques mettant en évidence des problèmes d'homogénéité entre les laboratoires ont été rappelées. Il s'agissait

20 FAQ Compléments d'information au cahier des charges technique disponible sur le site de l'action RSDE (<http://rsde.ineris.fr>)

21 Note sur les problèmes les plus fréquemment observés dans les fichiers de résultats, note disponible sur le site de l'action RSDE (<http://rsde.ineris.fr>)

22 Note sur les limites de détection et de quantification, note disponible sur le site de l'action RSDE (<http://rsde.ineris.fr>)

23 Action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées – Dixième réunion du Comité de Pilotage National – mercredi 29 juin 2005 - Annexe 3 disponible sur le site de l'action RSDE (<http://rsde.ineris.fr>)

24 Rappel des consignes à l'attention des laboratoires prestataires de l'action en novembre 2005, disponible sur le site de l'action RSDE (<http://rsde.ineris.fr>)

tout particulièrement de préciser la méthodologie, la fréquence de réalisation et la restitution des données pour :

- **le blanc du système de prélèvement**, avec des dispositions particulières pour le DEHP ;
 - **le blanc d'atmosphère** ;
 - la prise en compte des **rendements d'extraction**.
4. Un aide mémoire sur les **nonylphénols**²⁵ a été rédigé suite à la mise en évidence d'une erreur sur le numéro CAS de cette substance indiqué dans la directive cadre européenne sur l'eau listant les substances prioritaires pour le milieu aquatique. Cet aide mémoire rappelle que le composé à rechercher dans le cadre de l'action 3RSDE est bien le 4-para-nonylphénols (ensemble des isomères ramifiés) qui correspond au nonylphénols les plus fréquemment produits et retrouvés dans l'environnement (à 80%) et non le 4-n- nonylphénol (isomère unique linéaire).

5.3 INCERTITUDES LIEES AUX PRELEVEMENTS

5.3.1 REPRESENTATIVITE DE L'ECHANTILLON PRELEVE

Rappelons qu'un **seul prélèvement a été réalisé par rejet**. L'échantillon prélevé sur site ne correspond donc qu'à une journée de production de l'établissement.

Même si un des objectifs de la visite préliminaire sur site était de définir un jour de prélèvement représentatif de l'activité normale de l'établissement, la composition de l'effluent peut toutefois varier sensiblement selon le jour de prélèvement, notamment en fonction de la production, des incidents sur site et des conditions météorologiques. Il est donc difficile d'extrapoler les résultats obtenus dans le cadre de cette campagne et il conviendra d'interpréter les résultats comme une photographie des rejets industriels à un instant donné.

5.3.2 PRELEVEMENT ET TRANSPORT

Le **choix des appareils de prélèvement et des conditions de prélèvement** (prélèvement asservi au débit, au temps ou ponctuel) pourra avoir une influence sur le résultat. Il était stipulé dans le cahier des charges que le prélèvement devait être asservi au débit et réalisé sur une période de 24h. Ces conditions ne sont toutefois pas applicables dans toutes les situations. Ainsi, pour le prélèvement d'effluents stockés ou en lagune, un prélèvement ponctuel a du être réalisé.

Le prélèvement sur 24h asservi au débit mesuré en continu, tel que demandé par le cahier des charges permet d'optimiser la représentativité de l'échantillon prélevé. Ce type de prélèvement a pu être réalisé pour **71.4% des rejets prélevés**.

16,3% des prélèvements ont été réalisés sur **24h et asservis au temps**. Ce type de prélèvement est choisi lorsque le débit n'est pas assez important ou lorsqu'il n'est pas possible d'installer un débitmètre dans le canal de sortie des effluents.

Dans 5,5% des cas, seul un prélèvement **ponctuel** a pu être mis en œuvre. Il s'agit de prélèvements d'effluents stockés ou en lagune, pour lesquels le débit journalier des effluents n'a pu être qu'estimé.

²⁵ Aide mémoire sur les nonylphénols. Onzième réunion du comité de pilotage national – mercredi 7 décembre 2005- annexe 4 et FAQ « Informations sur l'analyse des alkylphénols » – disponible sur le site de l'action RSDE (<http://rsde.ineris.fr>)

Pour le dernier type de prélèvement, d'une part la représentativité de l'échantillon est plus faible et d'autre part, le débit n'a été qu'estimé, augmentant d'autant l'incertitude sur les flux de ces rejets. La fiabilité du débit est pourtant importante dans le cadre de cette action puisqu'elle permet de calculer le flux de chaque substance rejetée.

Les autres types de prélèvements réalisés sont asservis au débit ou au temps sur des durées plus courtes que 24 heures.

La **mesure du débit**, dont la valeur est reprise pour calculer le flux de chaque substance rejetée, est également affectée d'incertitudes non négligeables dans la mesure où plusieurs techniques de mesure peuvent être envisagées (par exemple mesure en continu ou discontinu, avec déversoir...).

Pour 1,9% des prélèvements, **aucun débit n'a été estimé**. Les études sur les flux de substances présentes n'ont donc pas pu être réalisées.

La **contamination de l'échantillon prélevé**, due à un résidu de pollution issu d'une campagne précédente ou à des interactions avec les matériaux du système de prélèvement et de stockage des échantillons, est enfin un facteur à prendre en considération. Outre les procédures de nettoyage et de prévention de la contamination, les blancs de terrain sont les seuls tests permettant de garantir une non-contamination de l'échantillon. Les laboratoires fixent alors eux-mêmes les critères d'acceptabilité pour valider ou non le prélèvement face au risque de contamination.

Les éventuelles contaminations d'échantillons dues au système de prélèvement ou de stockage ont été vérifiées par la réalisation de « blancs de terrain » par les prestataires tous les 5 à 10 prélèvements. Ces données compilées devaient être fournies annuellement au Comité de Pilotage de la région concernée.

Les résultats de blancs disponibles montrent quelques cas de contaminations, en particulier par le DEHP et le zinc. Ces deux substances sont des composantes des matériaux plastiques de type polychlorure de vinyle (PVC), stabilisant du plastique etc...

Ce type de matériau a été fortement déconseillé pour l'échantillonnage des eaux en vue d'analyser les phtalates et les métaux [problèmes de relargage].

Le blanc de terrain correspond dans le cadre de cette action à un blanc du système de prélèvement mis en œuvre pour l'échantillonnage des effluents aqueux. Il permet de contrôler et de vérifier l'absence de contamination liée aux matériels et aux matériaux (flacons, tuyaux) utilisés et de sélectionner les meilleurs matériaux pour atteindre les niveaux de concentration demandés dans l'action 3RSDE.

Le blanc du système de prélèvement est réalisé obligatoirement :

- tous les 10 prélèvements
- sur une durée de 24 heures.

L'analyse du blanc du système de prélèvement porte obligatoirement sur l'ensemble des substances analysées dans le cadre de l'action 3RSDE (DEHP compris).

Les résultats des substances quantifiées dans le blanc du système de prélèvement ne doivent pas être soustraits des résultats concernant l'effluent analysé.

Lors du transport des échantillons, le respect ou non des procédures qualité (température, lumière...) aura également une influence.

En résumé, **l'étape du prélèvement est un facteur prépondérant dans la variabilité du résultat final et l'incertitude associée est considérée comme au moins aussi importante sur celle associée à l'étape d'analyse.**

Les contrôles métrologiques des appareils de prélèvement et de mesure de débit ainsi que les conditions de conservation des échantillons entre le prélèvement et l'analyse constituent un axe de progrès important. Ils n'ont pas pu faire l'objet de vérifications dans le cadre de cette campagne mais, réalisés par des prestataires expérimentés, ils sont supposés conformes à l'état de l'art.

Il est donc difficile d'estimer la part de la variabilité due à cette étape mais le renforcement des conditions d'accréditation des organismes préleveurs, ainsi que des essais d'inter-comparaison devraient permettre à moyen terme d'améliorer cette étape primordiale. Des programmes de recherche, des groupes de travail nationaux et européens se penchent aujourd'hui sur ces questions afin que les améliorations continues observées sur les pratiques des laboratoires prestataires d'analyses suite à cette politique d'assurance qualité soient également appliquées aux préleveurs.

5.4 INCERTITUDES LIEES AUX ANALYSES

L'action exige la recherche systématique des 106 substances ou familles de substances au niveau national. Or certaines d'entre-elles **n'ont jamais ou très rarement été analysées auparavant** (organoétains, chloroalcanes, diphényléthers bromés, nonylphénols, ...) et il n'existe pas encore de méthodes normalisées. Les laboratoires doivent donc développer les méthodes analytiques permettant de mesurer les teneurs dans les rejets industriels.

Par ailleurs, ces substances sont des **micropolluants**, c'est-à-dire qu'elles sont présentes dans l'environnement à des concentrations de l'ordre du microgramme par litre, voire inférieures. C'est une difficulté supplémentaire pour le développement de méthodes analytiques robustes.

Enfin la nature même des effluents industriels impose de travailler sur des **matrices très variables et parfois complexes**, s'opposant à l'obtention de mesures précises.

Dans les sections suivantes, nous tenterons donc de mettre en évidence si les différences de pratiques analytiques entre les prestataires ont pu conduire à obtenir des résultats peu comparables.

5.4.1 AMELIORATION CONTINUE DES LABORATOIRES

5.4.1.1 ASSURANCE QUALITE - ACCREDITATION

En l'absence de méthodes normalisées pour certaines substances, les laboratoires ont dû développer en interne, selon les techniques existantes au sein de leur laboratoire, des méthodes spécifiques.

Des efforts importants ont donc été engagés dans ce sens au début de l'action. Ces efforts constants sont illustrés par la montée en puissance de certains prestataires qui, depuis le début de cette action, ont étendu leur portée d'accréditation aux substances nouvelles.

La répartition des méthodes mises en œuvre par les laboratoires intervenus majoritairement lors de l'action RSDE, est présentée dans le Tableau 3. La majorité des laboratoires met en œuvre des méthodes normalisées à l'exception d'un laboratoire qui travaille en majorité sur des matrices chargées (eau de tannerie, encres, etc...) pour lesquelles peu de méthodes normalisées existent.

Tableau 3 : Type de méthodes mises en œuvre au sein des laboratoires

Laboratoires*	Substances			
	Méthodes analytiques internes	Méthodes Normalisées	Substances non accréditées	Substances accréditées
1	23	82	84	21
2	14	92	27	78
3	26	78	53	51
4	36	70	21	85
5	10	96	27	79
6		106	68	39
7	46	60	65	41
8	94	12	53	53
9	31*	74	66	40
10	4	101*	40	66

* Les différences observées par rapport au nombre total de substances à rechercher sont dues à la non recherche de certaines substances obligatoires par les prestataires

5.4.1.2 EVOLUTION DES LIMITES DE QUANTIFICATION (LQ)

L'intervention de prestataires d'analyses différents introduit une variable supplémentaire. En effet, pour chaque substance les prestataires utilisent des techniques analytiques dont les performances (limites de détection et de quantification) peuvent varier en fonction de la substance et du type de matrice analysée.

En 2004, à partir des premiers résultats de l'action 3RSDE, une étude de la disparité des limites de quantification fournies par 10 prestataires pour les 106 substances, a été réalisée. Au vu des résultats, le comité de pilotage national a décidé de **fixer les LQ à atteindre à minima par tous les prestataires**, selon le critère suivant : il s'agit de la limite de quantification correspondant à la valeur que 70 % des prestataires étaient capables d'atteindre le plus fréquemment. Les LQ à atteindre pour chaque substance et par chaque prestataire sont indiquées en annexe. Lorsqu'il était impossible de départager 2 valeurs de LQ, les 2 valeurs ont été indiquées dans le tableau.

Ces limites de quantification provisoires à atteindre ont été imposées en 2004 dans les régions et chaque prestataire sélectionné pour cette action a alors mis en œuvre les moyens nécessaires. De nombreux efforts ont été engagés dans les laboratoires depuis la fixation de ces valeurs limites et les résultats semblent plus comparables sur ce point.

La même étude a été réalisée en **cours d'action (2005)** et en **fin d'action (2006)**. Elle permet de vérifier si les limites de quantification provisoires déterminées en 2004 sont atteintes et si elles ont évolué. Les nouvelles LQ à atteindre calculées sont également présentées en annexe.

Les améliorations observées au cours de l'action sur les LQ atteintes par 70% des prestataires concernent principalement les substances suivantes :

- **Cuivre** : la LQ atteinte passe de 20 à 10 µg/l
- **Di(2-éthylhexyl)phtalate** : la LQ atteinte passe de 1 à 10µg/L à 1 à 2µg/L
- **Anthracène, acénaphène** : la LQ passe de 0.05 à 0.02µg/l, en revanche, pour les autres HAP, les LQ n'évoluent quasiment pas entre 2004 et 2006.
- **1,2,4,5 tétrachlorobenzène** : la LQ passe de 0.5µg/l à 0.1µg/l
- Pour les **COHV**, on observe une amélioration des LQ pour le chlorure de méthylène, l'hexachloropentadiène et le chloroprène (LQ 5 à 10 fois plus basse)
- Le **pentachlorophénol** : la LQ atteinte passe de 1 à 0.5µg/l
- Pour la famille des **alkylphénols** : La LQ atteinte pour le 4-(para)-nonylphénol et le para tert octylphénol passe de 0.5 à 0.2µg/l
- **Epichlorhydrine** : la LQ atteinte passe de 0.5 à 10µg/L à 0.5 à 5µg/l
- **Pentabromodiphényléther** : la LQ atteinte passe de 0,1 à 2µg/L à 0.05 à 0.5µg/L. En revanche, pour les autres diphényléthers bromés, les LQ semblent plus élevées que celles de 2004.
- Pour la famille des **chloronitrobenzènes** et des **chlorotoluènes** les LQ atteintes sont deux fois plus faibles, elles passent de 1µg/l à 0.5µg/l. Le même constat est observé pour le nitrobenzène et le 2 nitrotoluène.
- Pour la famille des **chloroanilines**, les LQ atteintes sont plus basses par rapport à 2004, elles passent de 1 à 0.3µg/l. Le même constat est observé pour le 4-chloro-2 nitroaniline et le 3,4 dichloroaniline passe de 1 à 0.3 µg/l.

Les différences peuvent provenir d'une amélioration des pratiques des laboratoires qui avaient déjà fourni des résultats lors du 1^{er} bilan de l'action 3RSDE et de la prise en compte dans le bilan final de résultats en provenance d'autres prestataires, dont les LQ peuvent être plus basses.

En revanche, pour les substances ci-dessous, les LQ atteintes par 70% des prestataires sont plus élevées ce qui a certainement pour explication la prise en compte dans le bilan final de résultats en provenance d'autres prestataires par rapport à 2004, dont les LQ peuvent être plus élevées :

- **Chlorure de vinyle** : la LQ atteinte passe de 0.5 à 5 µg/L à 2.5 à 5µg/L – Confirmé également en 2006.
- **Organoétains** : la LQ atteinte passe de 0.02 g/L à 0.02 à 0.05µg/L – Confirmé également en 2006.
- **Chloroalcanes** : la LQ atteinte passe de 10 à 20 µg/L – Confirmé également en 2006
- Pour les COHV, on observe depuis 2004, une dégradation de la LQ pour le **trichloroéthylène**, elle passe de 0.5 à 1 µg/l. le même constat est observé pour l'Hexachlorobutadiène et le Tétrachlorure de carbone – Confirmé en 2006.
- Pour les **BTEX**, on observe à partir des données 2006, une dégradation de la LQ. La LQ atteinte est deux fois plus importante qu'en 2004 ou 2005. La LQ atteinte passe de 1µg/l à 2µg/l.

On n'observe pas de différence notable pour les pesticides.

En conclusion, il est probable que les différences de limites de quantification entre les prestataires d'analyses conduisent à ne pas mettre en évidence certaines substances dans un rejet alors qu'elles sont présentes, en particulier pour les établissements sélectionnés en début de l'action. Toutefois, des **améliorations considérables** par les prestataires sont constatées depuis le début de l'action sur les limites de quantifications atteintes pour l'analyse de certaines substances, conduisant à des résultats plus comparables.

5.4.2 SUBSTANCES NON ANALYSEES

Le cahier des charges technique de l'action exige la recherche **systematique** de 106 substances ou famille de substances. Or certaines substances n'ont pas été recherchées au cours de cette action par certains prestataires.

Les raisons de l'absence de certaines données sont le plus souvent liées au manque de méthodes normalisées, notamment pour les diphényléthers bromés (BDE) et les chloroalcanes.

D'autres substances n'ont pas été analysées **ponctuellement** dans certains échantillons prélevés à cause des caractéristiques de l'échantillon qui ont pu poser des problèmes analytiques par exemple ou à cause de problèmes très ponctuels survenu le jour de l'analyse (interférences, pannes d'appareils).

Une autre cause peut être évoquée, il s'agit d'une mauvaise saisie des résultats dans le fichier Excel lorsque les matrices sont chargées en MES.

Les deux dernières raisons pour lesquelles certains composés n'ont pas été analysés viennent des différentes exigences dans certaines régions. En Champagne-Ardenne en particulier, l'opération de recherche de substances dangereuses dans les eaux a été lancée dès 2001, avant la publication de la circulaire relative à l'action 3RSDE. Ainsi, la liste de substances à rechercher systématiquement est sensiblement différente dans cette région (voir Annexe 2).

La Figure 12 présente la répartition des 106 substances en fonction de leur fréquence de recherche. Il faut souligner qu'aucune substance n'a été recherchée dans 100% des échantillons analysés pour une ou plusieurs des raisons exposées ci-dessus.

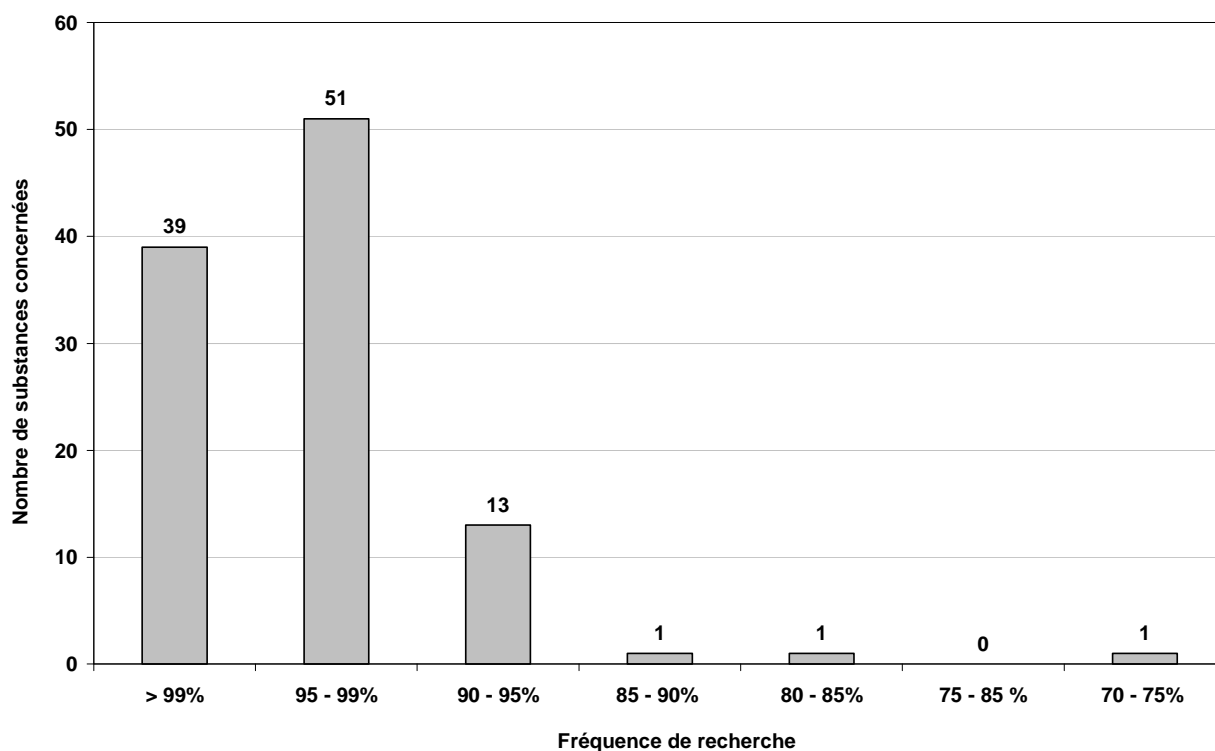


Figure 12 : Distribution des 106 substances en fonction de leur fréquence de recherche

- **39 substances ont été recherchées dans plus de 99% des échantillons** analysés. Il s'agit des BTEX, des phtalates, de la majorité des métaux, des HAP, des COHV, de certains chlorobenzènes et de pesticides.
- **51 substances ont été recherchées dans 95 à 99% des échantillons** analysés. Il s'agit des chloroalcanes, du biphenyle, du tributylphosphate, de l'acide chloroacétique, des organoétains, des octylphénols, des PCB, de la majorité des chlorophénols, des pesticides etc...
- **13 substances ont été recherchées dans 90 à 95% des échantillons** analysés. Il s'agit du 4-(para)-nonylphénol, du 4-tert-butylphénol, du pentabromodiphényléther, de l'épichlorhydrine et des nitroaromatiques.
- **3 substances ont été recherchées dans moins de 85% des échantillons** analysés.
 - Les diphenyléthers bromés (octa et décabromodiphényléthers) font partie de ces substances. La cause possible est qu'en l'absence de méthode normalisée en début de l'action, la recherche de ces substances n'était pas obligatoire.
 - La 3^{ème} substance concernée est **l'hexachloropentadiène**. En effet, un des laboratoires n'a pas recherché cette substance pendant les 1ères années de l'action, faute de technique analytique validée en interne. Depuis, à la demande des DRIRE, ce laboratoire a développé une méthode interne spécifique.

La liste des substances et leur fréquence de recherche figure en Annexe 1.

5.4.3 DISPARITE DES LIMITES DE QUANTIFICATION (LQ)

Les concentrations des substances organiques mesurées dans les effluents industriels sont souvent à l'état de traces donc proches des limites de quantification voire de détection.

Les méthodes mises en œuvre pour la recherche de ces substances sont des méthodes reconnues au niveau national (AFNOR), européen (CEN) ou international (ISO) lorsqu'elles existent. Mais les techniques analytiques évoluent sans cesse et le mode de détection mis en œuvre dans les laboratoires concernés varie d'un laboratoire prestataire à l'autre. Cette variation est essentiellement due aux appareillages utilisés et à l'âge de ceux-ci.

Par exemple, la limite de détection obtenue pour les métaux par un appareil ICP MS sur une eau non polluée est de 0,1µg/L alors que pour ces mêmes métaux analysés par ICP optique, la limite de détection est d'environ 10µg/L.

Le problème dû à l'hétérogénéité des limites de quantification entre plusieurs laboratoires sélectionnés est le suivant : si deux laboratoires réalisaient l'analyse d'une substance dans un même échantillon dont la concentration dans l'échantillon serait comprise entre les deux limites de quantification proposées par ces prestataires, la substance ne serait quantifiée que par l'un des deux laboratoires.

Dans ce contexte, il est apparu indispensable de réaliser une **étude sur la disparité des valeurs de limite de quantification fournies par les laboratoires pour chaque substance** à partir des valeurs issues des fichiers de résultats d'analyses exploités dans ce rapport.

Dans un premier temps, cette étude a consisté à comparer, entre les prestataires, les limites de quantification qu'ils proposent le plus fréquemment (LQ_{labo}) pour chacune des substances analysées. La LQ_{labo} correspond à la limite de quantification qui a été la plus souvent proposée par le laboratoire au cours des analyses des rejets industriels et urbains dans le cadre de cette action²⁶.

Puis, dans un deuxième temps, ces LQ_{labo} ont été comparées, pour chaque substance, aux limites de quantification qui ont été les plus fréquemment annoncées par les laboratoires au niveau national ($LQ_{recommandée}$). Ces $LQ_{recommandée}$ ont été déterminées par l'INERIS sur la base des résultats issus de 2797 fichiers transmis par 20 laboratoires sélectionnés en France dans le cadre de cette action : elles correspondent aux limites de quantification que 70% de ces prestataires sont capables d'atteindre le plus fréquemment.

L'étude a été réalisée sur les 106 substances du cahier des charges technique national. La Figure 13 présente en fonction des 21 prestataires ayant travaillé sur cette action, le nombre de substances pour lesquelles les LQ sont comparables voir plus performantes que celles recommandées.

²⁶ La notion de « LQ la plus fréquente » a été retenue afin de s'affranchir du nombre d'analyses réalisées par chacun des laboratoires ainsi que des problèmes occasionnels rencontrés pour certains échantillons qui ont pu conduire à des LQ plus élevées (par exemple, la complexité des matrices de certains effluents, un problème d'appareillage...).

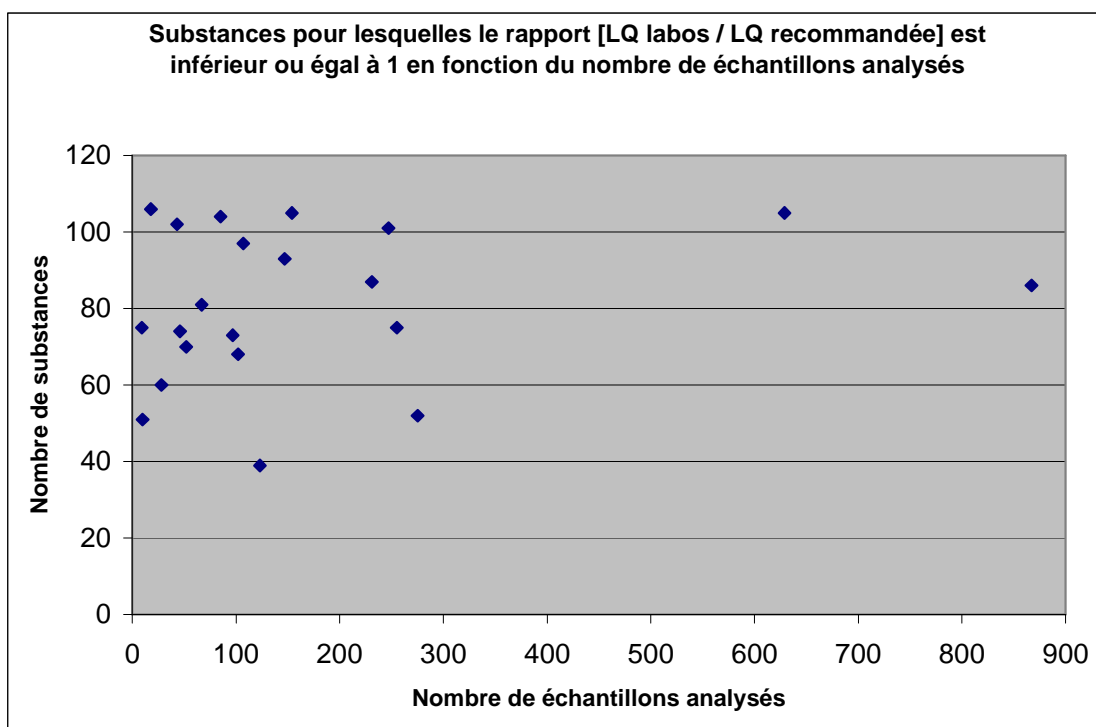


Figure 13 : Répartition des substances pour lesquelles les laboratoires ont des LQ comparables à celles recommandées au niveau national.

Les 2 laboratoires intervenant majoritairement au niveau national ont des pratiques homogènes, des LQ comparables entre eux et des LQ plus performantes que celles recommandées au niveau national pour 86 à 105 substances. Les autres laboratoires, quant à eux, peuvent être divisés en deux populations :

- Les prestataires pour lesquels le nombre de substances est supérieur à 80. Ces prestataires, même faiblement représentés au cours de cette action, ont su se positionner par rapport aux recommandations nationales. Ils fournissent pour 86 à 106 des substances des LQ comparables à celles recommandées.
- Les prestataires pour lesquels le nombre de substances est inférieur à 80. Ces prestataires présentent des difficultés pour atteindre les LQ recommandées. Cela concerne 29 à 63% des substances. Ce constat **pourra avoir une incidence sur les résultats finaux**, compte tenu du nombre d'analyses effectué par ces prestataires (au total 997 échantillons analysés).

➤ Cas des composées organiques

Les substances organiques pour lesquelles les LQ ne sont pas comparables entre prestataires ou aux LQ recommandées et pour lesquelles une incidence sur les résultats finaux est à prendre en considération dans cette étude sont essentiellement :

- les mono et dibutylétain cation, le diuron, l'isoproturon, le fluoranthène, l'indeno(1,2,3-cd)Pyrène, le lindane, l'hexachlorobenzène et l'hexachloropentadiène pour lesquels un ou plusieurs prestataire(s) présente(nt) des **LQ 200 fois supérieures** aux LQ recommandées et non comparables aux autres prestataires pour **7 à 10,5% des rejets analysés**.
- La famille des chloronitrobenzènes, des anilines, des diphenyléthers bromés, le biphenyle et le 4-tert-butylphénol pour lesquels un ou plusieurs prestataire(s) présente(nt) des **LQ 20 à 50 fois supérieures** aux LQ recommandées et non comparables aux autres prestataires pour **7,9 à 14% des rejets analysés**.

Pour ces substances, une **sous estimation** des quantités rejetées au niveau national est possible.

➤ Cas des métaux

Pour les métaux, l'hétérogénéité des LQ est moins marquée.

On observe toutefois que l'un des prestataires majoritairement représentés dans cette action présente des LQ de 10 à 25 fois plus élevées que les autres prestataires. Ceci est en particulier important pour le **cadmium** où la LQ est 25 fois plus élevées que les recommandations nationales et que les autres laboratoires.

Au niveau national, l'exploitation des résultats concernant le **cadmium** pourra être sous estimée du fait que 24% des échantillons ont été analysés par un prestataire ayant des difficultés en terme de LQ sur cette substance.

5.4.4 RENDU DE RESULTATS

La totalité des prestataires fournit une valeur de limite de détection (LD) pour chaque substance analysée comme le demandait le cahier des charges technique national. Le cahier des charges précisait également d'indiquer la mention <LQ pour les substances détectées mais non quantifiables et <LD pour les substances non détectées. De nombreux laboratoires se sont fortement opposés à ce rendu mais dans la mesure où il s'agissait d'une exigence du cahier des charges, un certain nombre sont revenus sur leur décision initiale.

Toutefois, certains prestataires n'apportent pas d'information en deçà de la limite de quantification. Ils argumentent qu'entre la LD et la LQ, dans des matrices complexes, les substances peuvent être difficilement identifiables. En conséquence, la probabilité de présence de la molécule à analyser est donc très faible et peu compatibles avec les exigences qualité habituellement pratiquées par les laboratoires.

Il faut rappeler que cette demande initiale n'avait pour objectif que de vérifier les capacités des laboratoires afin de mieux appréhender les efforts à faire pour la surveillance de ces substances dans les eaux.

De ce fait, l'information sur les substances détectées mais non quantifiées n'est pas exploitable et les **résultats présentés dans ce rapport concernent uniquement les substances quantifiées.**

5.4.5 RENDEMENTS D'EXTRACTION, INCERTITUDE DE MESURE

Depuis les réunions laboratoires spécifiques dans certains bassins²⁷ et la diffusion des consignes nationales à l'attention des laboratoires prestataires de l'action du 10 novembre 2005²⁸, la qualité des rapports d'analyses s'est nettement améliorée par rapport aux premiers constats réalisés en 2004.

Des données liées à l'assurance qualité du résultat sont apparues dans les rapports d'opération à partir de mi 2005.

²⁷ Réunions Laboratoires Bassins RMC, AP, RM

²⁸ http://rsde.ineris.fr/document/Consignes%20laboratoires%2010emeCOPIL%2024_.pdf

5.5 PRECAUTIONS A PRENDRE LORS DE L'INTERPRETATION DES RESULTATS POUR CERTAINES SUBSTANCES

5.5.1 CAS DU DI(2-ETHYLHEXYL)PHTALATE (DEHP)

Des conditions particulières ont été définies pour le blanc de terrain relatif aux phtalates. Suite aux constatations observées en 2004 sur cette substance - c'est à dire la présence de DEHP dans les blancs du système de prélèvement de quelques prestataires - une enquête a été menée auprès des prestataires. Une note de synthèse est proposée sur le site Internet dédié à l'action 3RSDE²⁹.

L'enquête réalisée par l'INERIS a d'abord mis en évidence une disparité entre les limites de quantification (LQ) du DEHP dans les blancs de terrain. L'origine de cette disparité provient essentiellement de la nature du matériau utilisé lors du prélèvement (tuyau d'aspiration) et de l'absence de procédure de vérification du système de prélèvement (du fait du remplacement systématique de tuyau). Selon la nature du matériau utilisé, le blanc du système de prélèvement pourra relarguer des phtalates et des métaux traces. *Les matériaux plastiques de type polychlorure de vinyle (PVC) sont reconnus comme pouvant relarguer des phtalates et des métaux traces.*

Toutefois, le problème de pollution lié à cette substance n'est pas généralisé pour l'ensemble des données disponibles. La quasi-totalité des prestataires obtiennent des blancs de leur système de prélèvement exempt de DEHP (DEHP non quantifié < 1µg/L). Seuls quelques prestataires ont rencontré ce type de contamination en début d'action. Suite à l'enquête, aux consignes³⁰ et aux différents échanges, ces prestataires, ont depuis 2004, modifié la nature des matériaux utilisés lors du prélèvement et vérifiés par des procédures internes l'absence de relarguage.

Les synthèses annuelles reçues en 2005 sur les blancs de terrain montrent clairement qu'à ce jour, les blancs de systèmes de prélèvement sont satisfaisants (concentration en DEHP inférieures à la LQ).

En outre, une étude réalisée par le COPIL national sur les concentrations en DEHP quantifiées dans les blancs de terrain a montré **qu'à partir de 10 µg/L, la présence de DEHP n'était en aucun cas due à une contamination** de l'échantillon par le système de prélèvement³¹.

La Figure 14 ci-dessous, représentant les concentrations en DEHP mesurées dans les 3599 échantillons analysés, montre que pour 1126 rejets, la concentration est inférieure à 10µg/L et que dans 1199 cas, le DEHP n'a pas été quantifié.

²⁹ http://rsde.ineris.fr/document/Note_phtalates_aout_05pdf

³⁰ Rappel des consignes à l'attention des laboratoires prestataires de l'action en novembre 2005, disponible sur le site de l'action RSDE (<http://rsde.ineris.fr>)

³¹ Réf : Consignes à l'attention des laboratoires prestataires de l'action, <http://rsde.ineris.fr>, rubrique « FAQ »

Occurrence sur les 3599
mesures

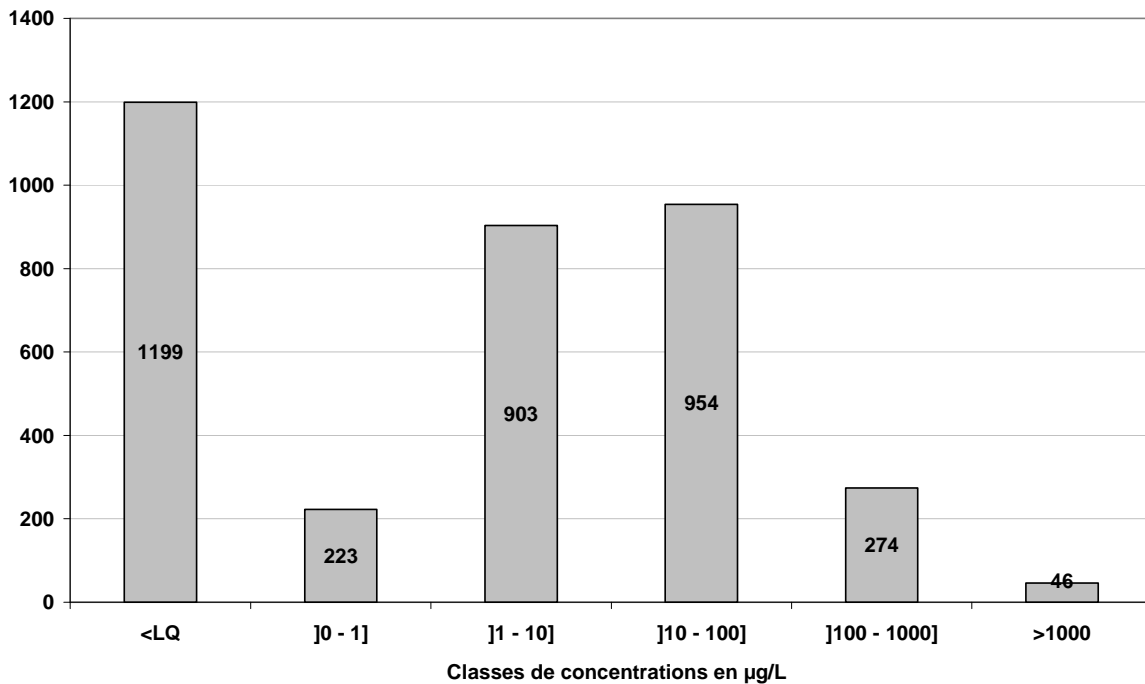


Figure 14 : Distribution des concentrations en DEHP mesurées dans les 3600 échantillons analysés

La mise en exergue d'un problème au niveau d'une opération nationale a permis d'améliorer considérablement les pratiques des prestataires. Ils ont dû engager des efforts pour déterminer l'origine de la contamination et atteindre les mêmes caractéristiques que les prestataires qui atteignaient les plus basses limites de quantification. A ce jour, le bruit de fond considéré comme une contamination liée au prélèvement pourrait être abaissé à 1µg/L.

Cependant, en raison des contaminations des blancs de terrain observées en début d'opération, le COPIL national a convenu que **seuls les résultats supérieurs à 10µg/L seraient pris en compte** pour l'exploitation des résultats concernant le DEHP.

5.5.2 CAS DES NONYLPHENOLS

Les nonylphénols, de la famille des alkylphénols, sont fabriqués en grandes quantités, et servent d'intermédiaires dans la fabrication des agents tensioactifs, des résines phénoliques, etc.... Dans le cadre de l'action RSDE, Il était demandé dans le cahier des charges de l'action de rechercher les substances de la famille des nonylphénols et spécifiquement la substance « 4-(para)-nonylphénol ».

- Les **4-(para)-nonylphénols** sont des isomères se présentant sous forme de mélange, le groupement "nonyl" (9 atomes de carbone) pouvant être ramifié de différentes façons ou être linéaire. Ils représentent la majorité des nonylphénols présents dans les mélanges commerciaux (80%).
- Le **4-n-nonylphénol** représente une seule molécule. Dans ce cas le groupement « nonyl » est en position 4 (ou para) et n signifie que ce groupement est linéaire.

- Le terme « **nonylphénols** » (sans les préfixes para ou 4) et dont le numéro CAS est 25154-52-3 est un mélange où le groupement « nonyl », ramifié ou non, peut se situer en position 2, 3 ou 4 sur le noyau.

Au regard des premiers résultats fournis par les laboratoires pour les 4-(para)-nonylphénols, il est apparu au niveau national des flux de nonylphénols très différents d'une région à l'autre. L'enquête préliminaire initiée par l'Agence de l'Eau Seine Normandie auprès des laboratoires sélectionnés montre une confusion pour beaucoup de laboratoires sur les substances à analyser. En effet, les résultats remis pour la substance « 4-(para)-nonylphénol » peuvent correspondre soit :

- à la concentration en 4-n-nonylphénol (linéaire),
- à la concentration de l'ensemble des nonylphénols,
- à la concentration des 4-(para)-nonylphénols (ramifiés).

Quant aux résultats correspondant à la famille des nonylphénols, soit, ils n'ont pas été remis, soit, il s'agit des résultats relatifs au 4-para-nonylphénol uniquement, et dans certains cas seulement, il s'agit bien de la concentration totale en nonylphénols dans l'échantillon.

A la demande du MEDD, l'INERIS a poursuivi l'enquête initiée par l'Agence de l'eau Seine Normandie auprès de l'ensemble des prestataires intervenant dans l'action 3RSDE afin de connaître les pratiques de chacun sur cette famille de substances. Les retours d'information issus de l'enquête (8 prestataires) confirment la confusion entre les différentes substances. Cette confusion est due en partie à la difficulté de trouver sur le marché un fournisseur garantissant un produit correspondant au **4-(para)-nonylphénols** pour l'étalonnage.

En résumé, il apparaît que l'information sur la concentration en 4-para-nonylphénols pouvait correspondre à 3 résultats différents mais que seule cette concentration était systématiquement renseignée dans les fichiers de rendu des résultats.

Dans le cadre de ce bilan, il a donc été décidé de prendre en compte uniquement les résultats remis pour les **4-para-nonylphénols**, bien que le résultat puisse être **sous-estimé dans certains cas (analyse de l'isomère linéaire uniquement ou résultat non fourni) ou surestimé dans d'autres (analyses des nonylphénols totaux).**

5.5.3 CAS DES CHLOROALCANES

Les chloroalcanes C10-C13 représentent un mélange complexe d'isomères à analyser. En l'absence actuelle de méthode officielle sur les chloroalcanes, certains laboratoires prestataires remettent des résultats obtenus à l'aide de méthodes internes. Ces méthodes s'appuient sur des modes de détection dont la nature même rend la comparabilité des résultats des plus aléatoires.

La diversité des choix techniques possibles et les divergences qui en résultent ont en particulier retardé considérablement les travaux de normalisation qui auraient pu être envisagés. Toutefois, cette famille de substance fait l'objet de travaux de recherche.

L'INERIS a réalisé en 2004 une étude rappelant les principales difficultés liées à l'analyse de cette famille et des travaux expérimentaux ont été effectués par spectrométrie de masse³². En 2005, une seconde étude a été conduite en comparant

³² Réf : INERIS-DRC-04-59501-CHEN-RNg-05.0111

les méthodes que certains prestataires utilisent comme méthode interne³³. Ces travaux comparatifs montrent clairement que les résultats peuvent varier de manière significative pour un même échantillon. C'est pourquoi, les résultats fournis pour la famille « chloroalcanes » par les prestataires doivent être considérés avec la plus grande prudence. Cette recommandation a d'ailleurs été également faite par le groupe d'expert du comité de normalisation CEN TC 230 à la commission européenne de manière à ce que les résultats transmis à l'Europe pour cette famille de substances soient étudiés en connaissance de cause.

Dans le cadre de ce bilan, les résultats concernant les chloroalcanes sont rapportés à titre indicatif mais ils sont assortis de trop grandes incertitudes pour être exploités de manière quantitative. Cette opération constitue justement un exercice primordial en terme de connaissance des possibilités et des pratiques des prestataires.

5.5.4 AUTRES SUBSTANCES

5.5.4.1 LES ORGANO-ETAINS

Il est apparu suite à une analyse plus approfondie des résultats pour ces composés, que les valeurs fournies par les laboratoires ne l'étaient pas toujours dans la même unité. En effet, les résultats pour les organo-étains peuvent être donnés en cation, ce qui était demandé, ou en équivalent étain.

Ainsi, une **sous estimation** de ce composés est possible.

5.5.4.2 LE 2,4 DICHLOROPHENOL

Certains prestataires précisent dans les fichiers de rendu des résultats que la somme des isomères 2,4 et 2,5 dichlorophénol est analysée et non pas chaque isomère séparément. Une **surestimation des quantités de 2,4-dichlorophénol** rejetées est possible.

5.5.4.3 Le 3 chloroaniline ET 4 CHLOROANILINE

Certains prestataires précisent dans les fichiers de rendu des résultats que la somme des isomères 3 chloroaniline et 4 chloroaniline est analysée et non pas chaque isomère séparément.

Le résultat saisi dans les fichiers de rendu des résultats pour :

- le 3 chloroaniline correspond à la somme des isomères 3 et 4 chloroaniline
- le 4 chloroaniline correspond à la somme des isomères 3 et 4 chloroaniline

Ainsi, une **surestimation des quantités de 3 chloroaniline ou de 4 chloroaniline** rejetées est possible.

5.6 APPORTS DE LA CAMPAGNE DE PRELEVEMENT ET D'ANALYSES COMPLEMENTAIRES

La campagne d'analyses complémentaires qui a porté sur les rejets de 89 sites en 2007 a permis de statuer sur certains points et de mettre en exergue des biais systématiques spécifiques à un prestataire.

³³ Réf : INERIS-DRC-CHEN-66011-RNg/CLE-06.0081

Les points statués portent essentiellement sur :

- Les métaux : quantification beaucoup plus fréquente de métaux dans des rejets pour lesquels ceux-ci n'avaient pas été quantifiés initialement. Ceci s'explique par le fait que le prestataire sélectionné pour cette campagne complémentaire dispose de techniques analytiques plus performantes par rapport aux prestataires initiaux. Ainsi, les sous-estimations sur les quantités de métaux mesurées sont confirmées.
- Le DEHP : les teneurs en DEHP quantifiées lors de cette campagne sont dans plusieurs cas plus basses que celles retrouvées lors de la campagne 3RSDE. Ceci confirme le problème de contamination des échantillons lors du prélèvement chez quelques prestataires.

Les biais systématiques spécifiques soulevés sont :

- des erreurs d'unités sur les résultats remis sur la phase particulière par un prestataire (un facteur 1000 est observé).
- que certaines substances sont analysées sur phase particulière alors que le cahier des charges techniques ne le spécifiait pas. Ceci conduit à un manque de comparabilité par rapport aux autres prestataires.
- la quantification systématique de diphényléthers bromés par un prestataire à des teneurs de l'ordre du nanogramme du fait de l'utilisation d'une technique haute résolution de « recherche ». Ceci engendre un manque de comparabilité des données sur certains secteurs ou régions où le prestataire est intervenu en majorité.

De façon plus anecdotique, des erreurs d'unité sur quelques résultats ont été mises en évidence, ce qui a conduit au choix du résultat obtenu dans le cadre de la campagne complémentaire.

5.7 CONCLUSION SUR LES INCERTITUDES

Pour conclure, on peut dire qu'il est difficile de donner un ordre de grandeur au lecteur sur les valeurs d'incertitudes associées à ces mesures. En effet, une incertitude de mesure varie en particulier en fonction de la concentration présente dans l'échantillon et de la technique analytique mise en œuvre. Elle est donc différente d'un laboratoire à un autre pour l'analyse du même composé et d'un composé à l'autre. En principe, **plus la concentration mesurée est basse et proche de la limite de quantification, plus l'incertitude associée sera importante.**

A titre d'exemple, on peut citer les incertitudes calculées dans le cadre des essais inter laboratoires AGLAE sur des eaux résiduaires. Ces incertitudes, par substance et en fonction d'une concentration, sont des incertitudes inter laboratoires calculées à partir des résultats de l'ensemble des laboratoires et des différents essais.

Pour des gammes de concentrations de 10µg/L à 3mg/L, les incertitudes associées aux résultats d'analyses du plomb et du chrome varient respectivement de 30 à 10%. Dans le cas du mercure, pour des concentrations de 0.3 à 5.4 µg/L, les incertitudes varient respectivement de 40 à 23%.

Dans le cas de métaux comme le zinc et le cuivre, généralement présents à des concentrations plus élevées, l'incertitude peut varier de 30 à 5% pour des concentrations de 10µg/L à 10mg/L.

Les substances organiques suivies dans le cadre de ces essais AGLAE sont essentiellement des HAP, PCB, des COHV et des BTEX.

Les incertitudes calculées sont supérieures à 20% pour la plupart des composés et peuvent atteindre 45% pour le benzène dans des concentrations de l'ordre de 5µg/L.

Ces niveaux d'incertitudes sont classiques pour des micropolluants, en particulier pour des concentrations inférieures au µg/L. Il faut donc resituer ces valeurs en prenant l'exemple d'une concentration de 0.3µg/L de mercure. Une incertitude de 40% indique que le résultat se situe entre 0.18 et 0.42µg/L ce qui ne remet nullement en cause la présence de mercure dans le rejet à des teneurs de l'ordre du µg/L.




L'incertitude liée au prélèvement des échantillons, beaucoup plus difficile à estimer, est admise comme étant **au moins aussi importante que l'incertitude liée à l'étape analytique.**

De plus, il faut souligner les efforts engagés par les prestataires depuis le début de l'action sur des points importants tels que le **développement en interne de méthode**, **l'atteinte progressive des LQ recommandées**, la **réalisation de blancs de terrain**, **l'indication des détections en plus des résultats quantifiés**. Tous ces efforts ont conduit à une amélioration de la comparabilité des données au niveau national et à une montée en puissance des laboratoires français sur ces 106 substances.

6. SYNTHÈSE DES RESULTATS

L'objectif de cette partie du bilan 3RSDE est de présenter une synthèse des principaux résultats par substance, illustrés par des graphiques. Les substances présentes dans une majorité de rejets industriels et urbains et les substances émises avec des flux importants seront mises en évidence. Les résultats détaillés pour chaque substance et pour chacun des secteurs d'activité sont présentés dans les parties 2 et 3 de ce rapport.

6.1 TRAITEMENT ET MISE EN FORME DES RESULTATS

- Les synthèses de résultats présentées dans ce rapport concernent uniquement les **substances quantifiées** (résultats supérieurs à la LQ).
- Pour le **DEHP**, seuls les résultats supérieurs à 10µg/L sont pris en compte.
- Les résultats concernant les rejets **raccordés** à une station d'épuration comme les **rejets directs ou indirects** vers le milieu naturel sont traités.
- Les **rejets « 0 »** sont considérés comme **raccordés** car ils ne sont pas rejetés vers le milieu naturel. Les **rejets directs et indirects** vers le milieu naturel sont traités comme **rejets non raccordés**.
- **Les résultats relatifs aux stations d'épuration urbaines et mixtes ou industrielles sont traités séparément.** Bien que concernant des rejets strictement industriels, les résultats relatifs aux stations d'épuration industrielles n'ont pas été intégrés aux résultats concernant les industries car certains des rejets industriels analysés ont pour exutoire une de ces STEP industrielles. Ainsi, il ne serait pas correct de cumuler les flux en sortie des STEP aux flux en sortie de ces industries au risque de prendre en compte deux fois une émission.
- Pour chaque substance, un **flux journalier par point de rejet** est automatiquement calculé en g/j lors de l'intégration dans la base de données. Le flux est fonction du débit du rejet industriel considéré (exprimé en m³/j) et de la concentration de la substance toxique mesurée dans ce rejet (exprimée en mg/L ou en µg/L). Les résultats sur les flux émis ne prennent pas en compte les substances présentes dans **60 rejets analysés**, car aucun débit n'a pu être estimé.
- Les **concentrations quantifiées dans les eaux « amont » n'ont pas été soustraites** des concentrations mesurées dans les rejets car l'information n'est disponible que pour un nombre limité d'établissements. Des traitements spécifiques ont toutefois été réalisés dans la partie 3 de ce rapport dans le cas des secteurs industriels pour lesquels on dispose de données sur un nombre significatif d'établissements (**centrales nucléaires et thermiques, papeterie, pâte à papier**).
- Le **code couleur** suivant est utilisé dans les tableaux et graphiques :
 -  Substances dangereuses prioritaires (SDP-DCE) et substances Liste I (19 substances individuelles analysées en comptabilisant chaque isomère)
 -  Substance prioritaire ou SP-DCE (27 substances individuelles en comptabilisant chaque isomère)
 -  Substances de la Liste II n'appartenant pas à la liste des substances prioritaires ou dangereuses prioritaires et autres substances (60 substances individuelles en comptabilisant chaque isomère)

6.2 PRESENCE DES SUBSTANCES DANS LES REJETS

6.2.1 TYPE DE SUBSTANCES QUANTIFIEES DANS LES REJETS

Toutes les substances recherchées ont été quantifiées dans au moins deux des 3328 rejets analysés.

Le Tableau 4 ci-dessous dresse un bilan du nombre de substances retrouvées dans l'ensemble des rejets (raccordés et non raccordés) des 2876 sites analysés dans le cadre de cette action, en fonction de la classification des substances selon les différentes listes issues des directives européennes sur l'eau.

Il faut garder en mémoire que les 106 substances n'ont pas été systématiquement recherchées dans chacun des rejets.

Tableau 4 : Bilan par type de rejet et par type de substance des substances quantifiées dans au moins un des 3328 rejets analysés

TYPE DE SUBSTANCE	Industries			STEP ICPE (40 rejets)	STEP urbaines (173 rejets)	CPE (32 rejets)
	Tous rejets (3082)	Rejets raccordés ou « 0 » (1349)	Rejets non raccordés (1733)			
SDP-DCE et Liste I	19	19	19	10	16	11
SP-DCE	27	27	27	19	25	13
Autres	60	60	59	34	40	12
Total	106	106	105	63	81	36

Seul le 3-chlorotoluène n'a jamais été quantifié dans les rejets industriels non raccordés et a été quantifié dans seulement 2 rejets raccordés. Cette substance utilisée comme herbicide, est interdite aux usages non agricoles. Son utilisation est par ailleurs en nette régression.

L'hexachloroéthane, qui était apparu comme le seul élément non quantifié lors du bilan intermédiaire, n'est quantifié que dans 2 rejets industriels.

L'hexachloroéthane est une substance volatile lorsqu'elle est en contact avec l'air. Elle est principalement utilisée pour la purification de différents métaux non ferreux. À l'échelle de l'UE, l'utilisation de l'hexachloroéthane a été limitée pour la première fois en 1997. Cette première limitation ne s'appliquait qu'à certains procédés industriels pour lesquels des produits de remplacement moins dangereux pouvaient être utilisés. L'utilisation de cette substance pour cet usage est interdite depuis le 30 juin 2003³⁴, ce qui peut expliquer son absence dans la quasi-totalité des rejets analysés.

³⁴ Décision PARCOM 96/1 sur l'abandon de l'utilisation de l'hexachloroéthane (HCE) dans l'industrie des métaux non ferreux. Journal officiel n°L 096 du 28/03/1998 p. 0042 – 0044.

59,4% des substances recherchées sont quantifiées en sortie de station d'épuration mixte ou industrielle. Pour rappel, certains rejets industriels analysés ont pour exutoire une de ces STEP.

Dans les rejets urbains, 76,4% substances sur les 106 recherchées sont quantifiées au moins une fois, dont la majorité des substances classées prioritaires ou dangereuses prioritaires selon la DCE ou Liste I selon la directive 76/464/CEE.

La différence de nature entre les rejets industriels et urbains peut bien entendu contribuer à expliquer les différences constatées au regard de la contamination en micropolluants entre ces deux types de rejets, mais ce facteur ne peut être précisé à partir des seuls résultats de l'action 3RSDE. En revanche, un facteur explicatif pourrait tenir aux différences entre les débits de ces 2 types d'effluents (la majorité des rejets industriels a des débits entre 100 et 500 m³/j alors que les débits des rejets urbains sont bien supérieurs à 1.000m³/j) ; cela induit des niveaux de dilution des polluants beaucoup plus forts dans les rejets des stations d'épuration urbaines conduisant à des teneurs inférieures aux limites de quantification atteintes dans ce type de rejet.

Un autre facteur à ne pas négliger est la capacité des stations urbaines (et dans une moindre mesure des réseaux d'assainissement) à abattre les concentrations dans l'eau d'un certain nombre des micropolluants recherchés, soit par adsorption sur les matières en suspension décantées (métaux, HAP,...), soit par volatilisation (benzène, toluène, chloroforme, trichlorobenzène, ...), soit encore par dégradation biologique plus ou moins complète (avec apparition éventuelle de produits de dégradation plus ou moins toxiques).

Seulement **36 substances ont été quantifiées dans un ou plus des rejets des centrales de production d'électricité (CPE)**, soit 34% des substances recherchées. Il s'agit essentiellement de métaux, de HAP, de pesticides et de tributylphosphate.

Ceci s'explique par la nature même des rejets de CPE. Comme expliqué précédemment, les eaux rejetées sont principalement des eaux prélevées dans le milieu naturel qui transitent dans ces installations pour le refroidissement des réacteurs.

Par ailleurs, comme dans le cas des STEP, les débits mis en jeu peuvent contribuer à la non quantification de certains composés potentiellement présents dans les installations par effet de dilution.

6.2.2 STATISTIQUES PAR REJET

- **9 substances sont quantifiées en moyenne par rejet industriel.** Cette moyenne est de 10 pour les rejets raccordés et de 8 pour les rejets directs. Un **maximum de 45 substances** a été quantifié dans un rejet industriel et pour **15 des rejets, aucune substance n'a été quantifiée.**
- Pour les **rejets urbains, la moyenne est de 6,7.** Au moins une substance a été quantifiée dans tous les rejets mesurés. On peut faire la même observation pour les rejets des STEP ICPE.
- Le nombre moyen de substances quantifiées par rejet tombe à **5 pour les rejets des CPE.** Aucune substance n'a été quantifiée pour 2 rejets seulement.

Tableau 5 : Données statistiques sur le nombre de substances quantifiées par rejet

Type de rejet	Nombre de rejets analysés	Nombre de rejets où au moins une quantification	Nombre de substances quantifiées		
			Maximum	Moyenne	Médiane
<i>Industriels non raccordés</i>	1733	1720	40	8,0	7
<i>Industriels raccordés</i>	1349	1347	45	10,3	9
Total Industriels	3082	3067	45	9,0	8
STEP ICPE	40	40	27	7,4	6,5
STEP urbaines	173	173	21	6,7	6
CPE (nucléaire et thermique)	33	31	19	5,1	4
Total échantillon	3328	3311	45	8,8	8

Les figures suivantes représentent la **distribution des rejets en fonction du nombre de substances quantifiées** pour les rejets industriels (raccordés et non raccordés), pour les STEP et pour les centrales.

- De **2 à 15 substances ont été quantifiées dans 88% des rejets industriels** analysés. Le nombre le plus fréquent de substances quantifiées est compris entre 5 et 10 (39% des rejets concernés).
- **Entre 1 et 10 substances sont quantifiées dans plus de 85% des rejets urbains** analysés.
- Le nombre de quantifications le plus fréquent est compris **entre 5 et 10 substances (52,5%) pour les rejets de STEP industrielles ou mixtes,**
- **Pour les CPE, entre 1 et 5 substances sont quantifiées** dans la majorité des rejets analysés (61%).

Les données sur les débits des rejets ont été mises en relation avec les données sur le nombre de substances quantifiées par rejet. Aucune corrélation n'a pu être établie entre ces 2 facteurs. Ainsi, un rejet avec un faible débit ne contient pas forcément moins de substances qu'un rejet à fort débit ou inversement.

Par exemple, le débit du rejet dans lequel 45 substances ont été quantifiées est de $186,85\text{m}^3/\text{j}$ et pour un autre rejet dans lequel 40 substances ont été quantifiées, le débit est de $125.458,55\text{m}^3/\text{j}$.

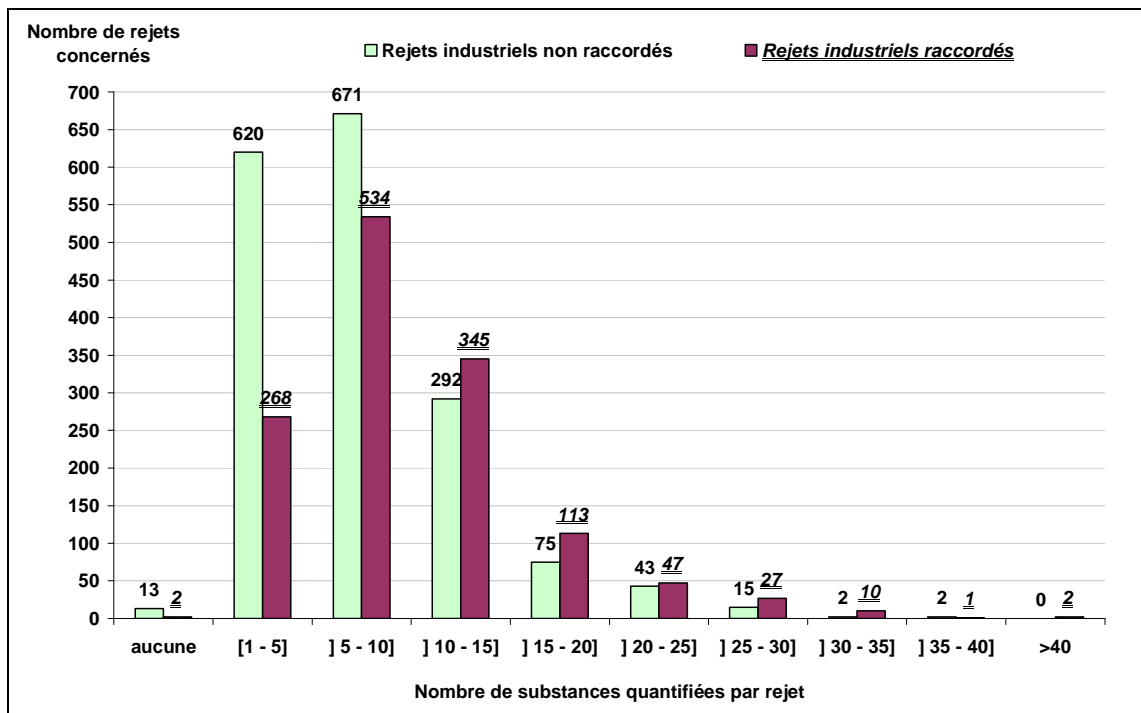


Figure 15 : Distribution des rejets industriels en fonction du nombre de substances quantifiées

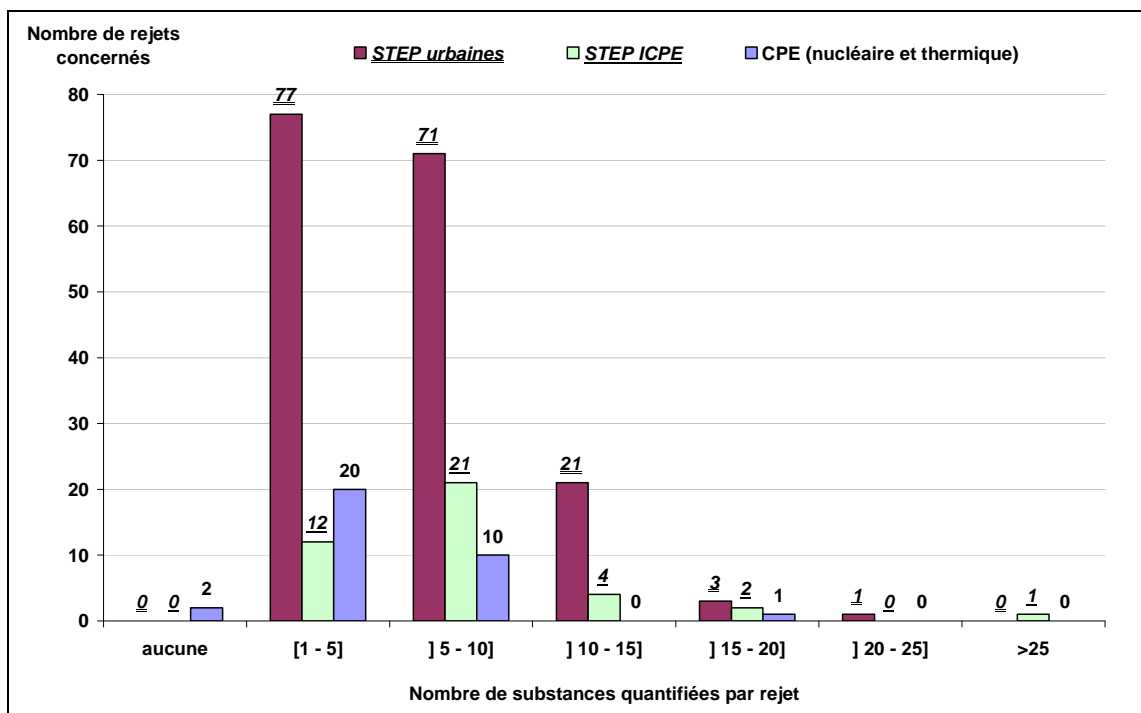


Figure 16 : Distribution des rejets des STEP urbaines, des STEP ICPE et des CPE (nucléaire et thermique) en fonction du nombre de substances quantifiées

Concernant la présence en teneurs quantifiables de substances prioritaires, dangereuses prioritaires et Liste I, on notera que :

- De 1 à 11 substances dangereuses prioritaires ou Liste I sont quantifiées dans 55,8% des rejets industriels analysés ;
- De 1 à 15 substances prioritaires sont quantifiées dans 94% des rejets analysés.
- 114 rejets industriels dont 102 non raccordés ne contiennent aucune substance prioritaire ou dangereuse prioritaire ou Liste I à des teneurs quantifiables.
- Seulement 6 rejets urbains, 2 rejets de STEP ICPE et 4 rejets de CPE ne contiennent aucune de ces substances.

La distribution des rejets en fonction du nombre de substances prioritaires ou dangereuses prioritaires et Liste I quantifiées est présentée ci-dessous.

Le nombre de ces substances est dans la majorité des cas compris entre 1 et 5 dans les rejets industriels. Les rejets non raccordés semblent moins concernés que les rejets raccordés.

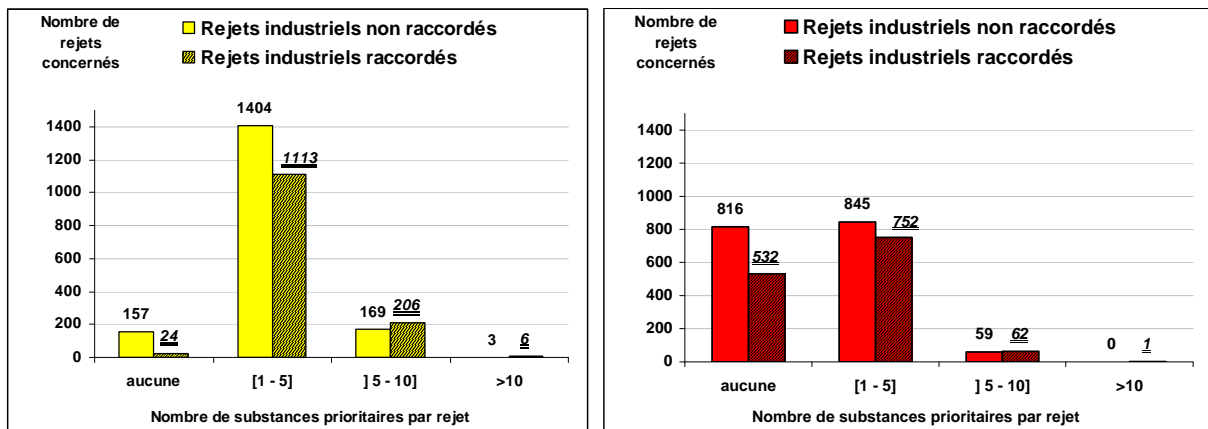


Figure 17 : Distribution des rejets industriels en fonction du nombre de substances prioritaires et dangereuses prioritaires ou Liste I quantifiées

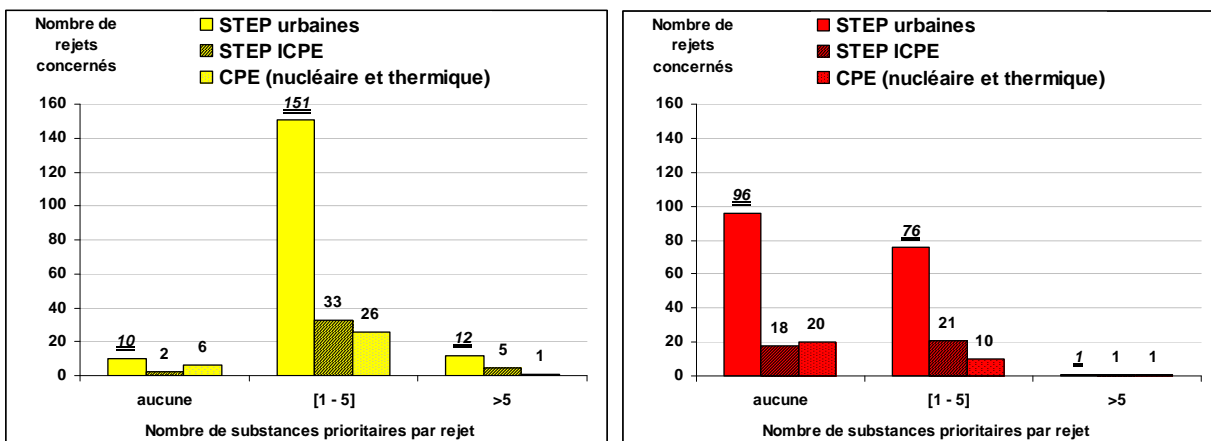


Figure 18 : Distribution des rejets des STEP urbaines, des STEP ICPE et des CPE (nucléaire et thermique) en fonction du nombre de substances prioritaires et dangereuses prioritaires ou Liste I quantifiées

6.3 SUBSTANCES LES PLUS FREQUEMMENT QUANTIFIEES

6.3.1 SUBSTANCES LES PLUS FREQUEMMENT QUANTIFIEES DANS LES REJETS INDUSTRIELS

La Figure 19 représente, par ordre décroissant, les 25 substances quantifiées dans **10% ou plus des sites industriels, soit au minimum 265 sites sur 2648.**

- Les 8 métaux recherchés figurent parmi ces 25 substances.
- Le zinc, le cuivre et le nickel sont quantifiés dans plus de 50% des sites.
- 5 substances sont des substances dangereuses prioritaires ou Liste I (4-(para)-nonylphénols, mercure, cadmium, trichloréthylène, benzo(a)fluoranthène) et 8 sont des substances prioritaires dont 2 COHV (chloroforme et chlorure de méthylène) et les 3 HAP prioritaires (anthracène, naphtalène, fluoranthène).
- 3 autres substances sont quantifiées dans plus de 30% des établissements dont 2 métaux et le DEHP.
- On notera la présence du tributylphosphate, des mono et dibutylétain, de BTEX (xylènes et toluène), du 2,4,6-trichlorophénol et du 4-tert-butylphénol parmi ces 25 substances.

Parmi les 25 substances, certaines n'ont pas été recherchées dans la totalité des rejets analysés : le tributylphosphate n'a été recherché que dans 96,7% des rejets et l'acénaphène et le 4-tert-butylphénol n'ont été recherchés que dans 95,7% des rejets. Ceci vient du fait qu'en région Champagne-Ardenne lors de la première campagne de mesures qui s'est déroulée à partir de 2001, ces 2 substances n'étaient pas à rechercher systématiquement.

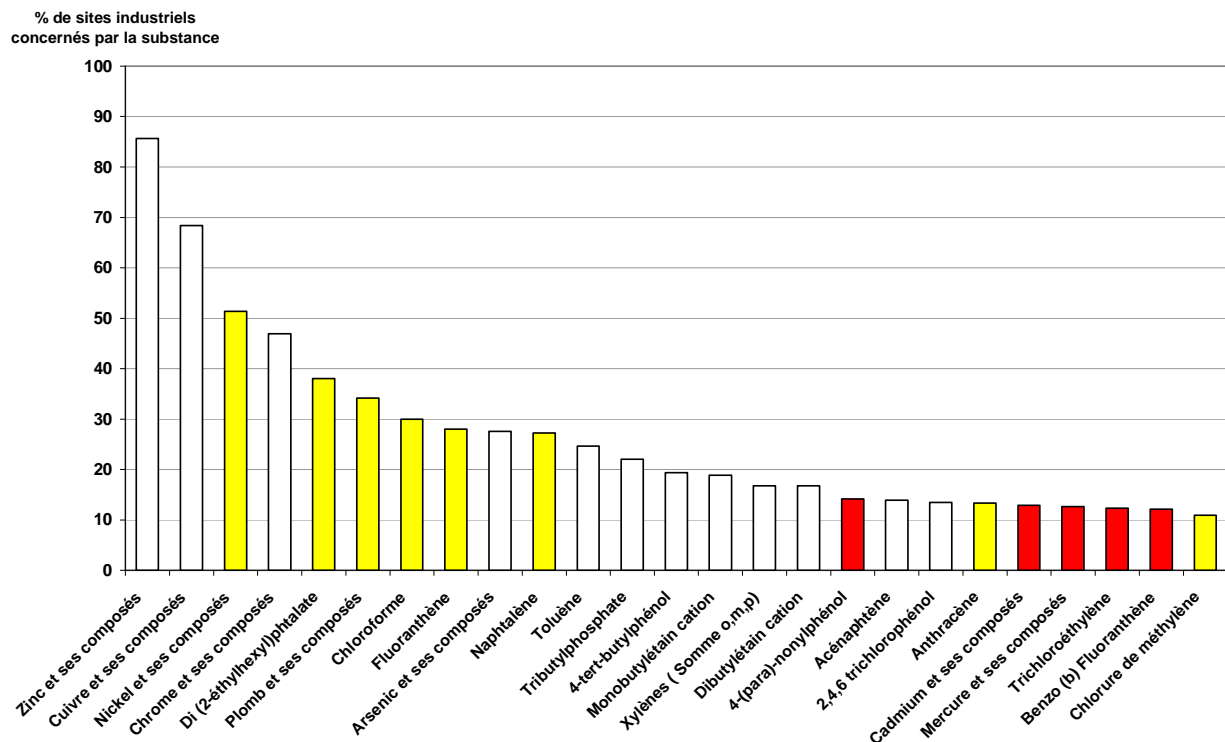


Figure 19 : Substances quantifiées dans les rejets de 10% ou plus des sites industriels*

* seuls les résultats d'analyse supérieurs à 10µg/L ont été pris en compte pour le DEHP.

6.3.1.1 DIFFERENCE ENTRE REJETS RACCORDES ET NON RACCORDES

Les mêmes figures ont été établies pour les sites qui ont un rejet raccordé et pour ceux qui ont un rejet non raccordé.

NB : un site peut avoir un rejet raccordé et un rejet non raccordé.

Les principales différences sont observées pour l'éthylbenzène, des COHV (chlorure de méthylène et tétrachloroéthylène), les biphényles et le para-tert-octylphénol, composé quantifiés dans plus de 10% des sites raccordés et dans moins de 10% des sites non raccordés.

Le diuron est en revanche quantifié dans 10% des sites non raccordés et dans moins de 10% des sites raccordés.

Dans l'ensemble, les fréquences de quantification sont supérieures dans les rejets raccordés, en particulier pour les COHV et les BTEX,

Les rejets non raccordés sont caractérisés par la plus fréquente quantification de pesticides.

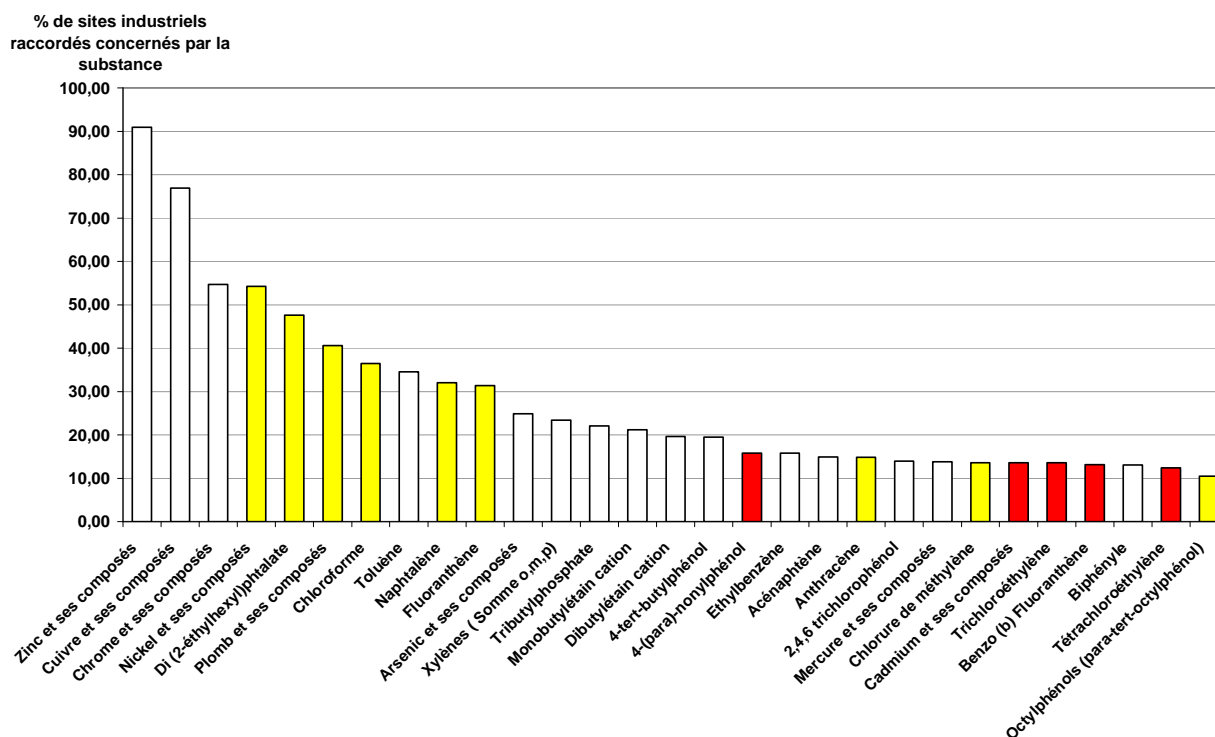


Figure 20 : Substances quantifiées dans les rejets de 10% ou plus des sites industriels raccordés*

* seuls les résultats d'analyse supérieurs à 10µg/L ont été pris en compte pour le DEHP.

% de sites industriels non raccordés concernés par la substance

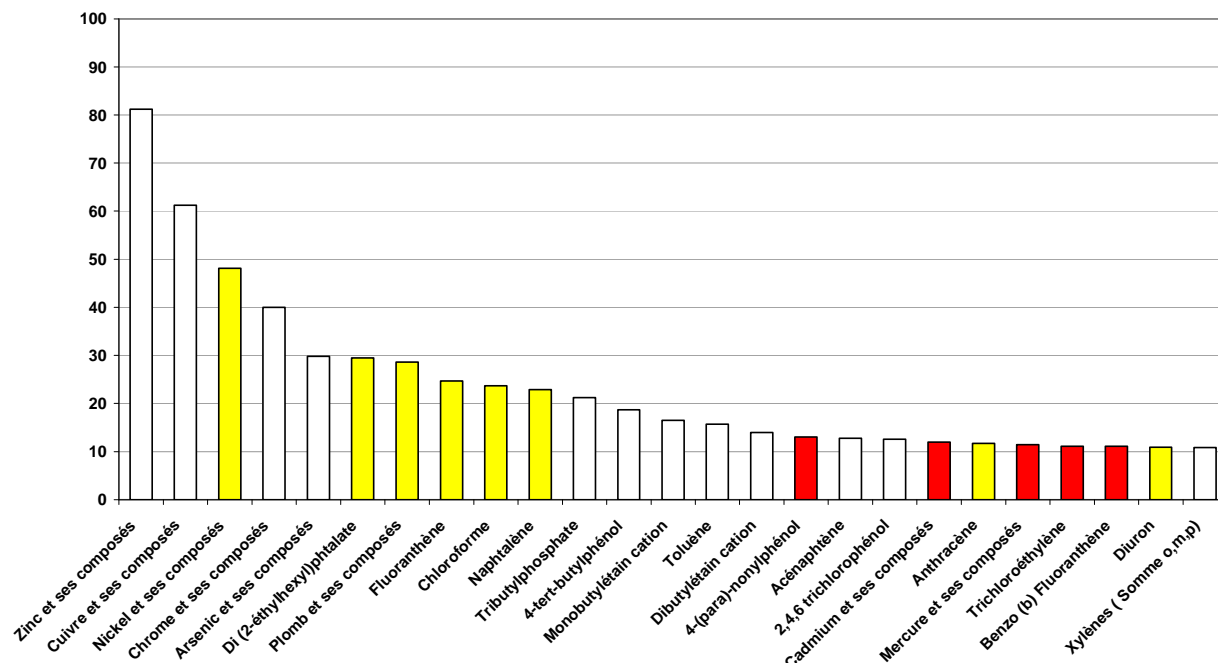


Figure 21 : Substances quantifiées les rejets de 10% ou plus des sites industriels non raccordés *

* seuls les résultats d'analyse supérieurs à 10µg/L ont été pris en compte pour le DEHP.

6.3.2 SUBSTANCES LES PLUS FREQUEMMENT QUANTIFIEES DANS LES REJETS DES STATIONS D'EPURATION INDUSTRIELLES

La Figure 19 représente, par ordre décroissant, les 25 substances quantifiées dans **10% ou plus des STEP mixtes ou industrielles ICPE, soit au minimum 4 sites sur 39.**

- 6 métaux sur les 8 recherchés figurent parmi ces 25 substances (métaux dangereux prioritaires cadmium et mercure quantifiés dans 5,1 à 2,6% des STEP).
- Le zinc et le cuivre en particulier sont quantifiés dans plus de 50% des sites.
- Toutes les autres substances sont quantifiées dans les rejets de moins de 40% des sites.
- 4 substances sont des substances dangereuses prioritaires ou Liste I (pentabromodiphényléther, 4-(para)-nonylphénols, trichloréthylène et tétrachloroéthylène) et 11 sont des substances prioritaires, dont le para-tert-octylphénol, 2 COHV (chloroforme, chlorure de méthylène), le benzène, 2 pesticides (diuron et atrazine) et le naphthalène.
- On notera la présence du tributylphosphate, du monobutylétain, du 2,4,6-trichlorophénol et du 4-tert-butylphénol parmi ces 25 substances.

Certaines substances n'ont pas été recherchées dans la totalité des rejets analysés, en particulier le 4-tert-butylphénol (95% des rejets).

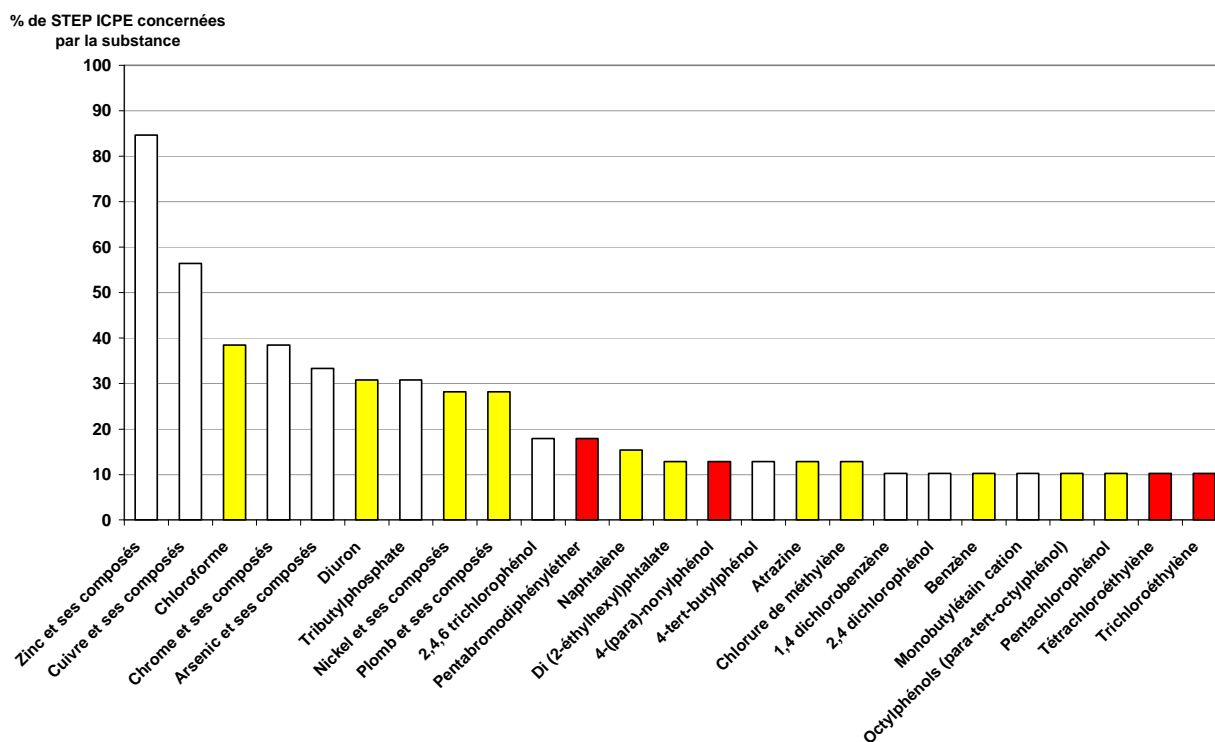


Figure 22 : Substances quantifiées dans les rejets de 10% ou plus des STEP mixtes ou industrielles ICPE*

* seuls les résultats d'analyse supérieurs à 10µg/L ont été pris en compte pour le DEHP.

6.3.3 SUBSTANCES LES PLUS FREQUEMMENT QUANTIFIEES DANS LES REJETS URBAINS

La Figure 23 représente, par ordre décroissant, les 17 substances quantifiées dans **10% ou plus des STEP urbaines, soit au minimum 17 sites sur 167.**

- 6 métaux sur les 8 recherchés figurent parmi ces 17 substances (métaux dangereux prioritaires cadmium et mercure quantifiés dans 3,6 à 5,7% des STEP).
- Le zinc en particulier est quantifié dans près de 90% des STEP urbaines.
- Le cuivre, le diuron et le tributylphosphate sont quantifiés dans les rejets de 30% à 50% des STEP.
- Une substance Liste I concerne 10% des sites : le tétrachloroéthylène. 9 substances prioritaires sont également quantifiées dans les rejets de plus de 10% des STEP dont le DEHP, 2 pesticides (diuron et atrazine), le naphthalène et le para-tert-octylphénol.
- On notera la présence du tributylphosphate, du monobutylétain et du 4-tert-butylphénol parmi ces 17 substances.

Certaines substances n'ont pas été recherchées dans la totalité des rejets analysés, en particulier le 4-tert-butylphénol (85,5% des rejets) et le monobutylétain (86% des rejets).

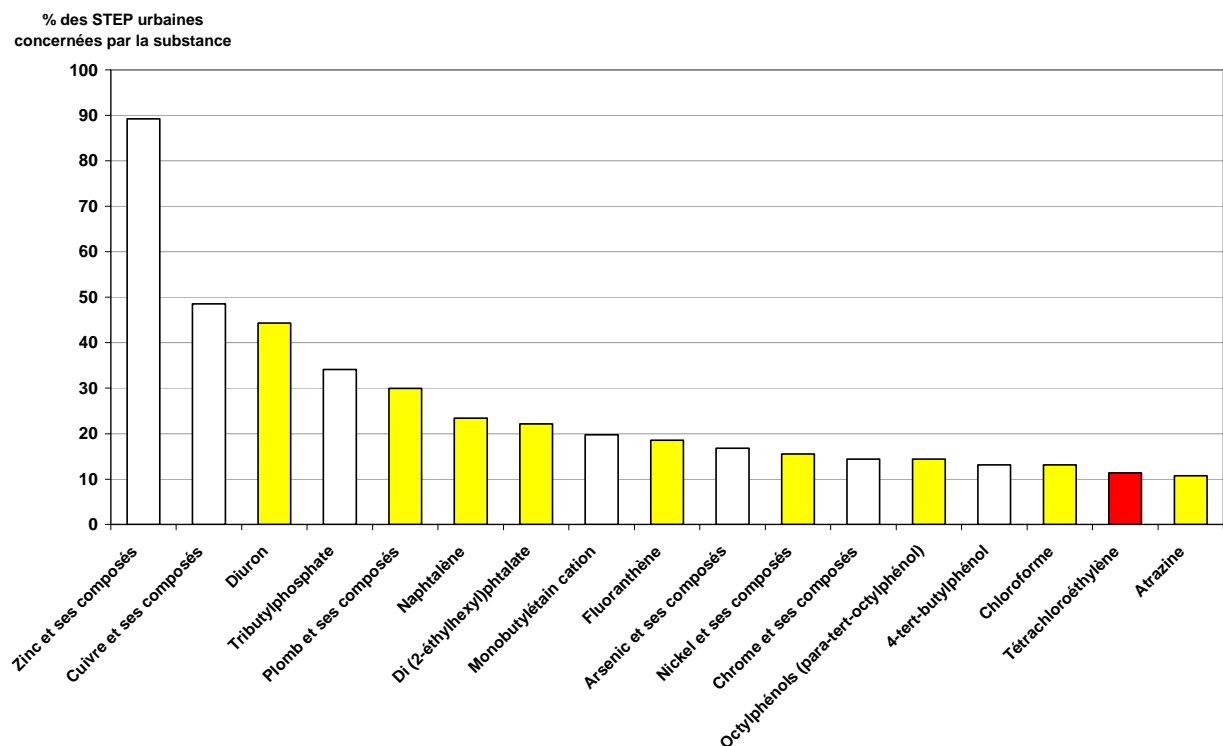


Figure 23 : Substances quantifiées dans les rejets de 10% ou plus des STEP urbaines*

* seuls les résultats d'analyse supérieurs à 10µg/L ont été pris en compte pour le DEHP.

6.3.4 SUBSTANCES LES PLUS FREQUEMMENT QUANTIFIEES DANS LES REJETS DES CPE

La Figure 24 représente, par ordre décroissant, les 16 substances quantifiées dans **10% ou plus des CPE nucléaires et thermiques, soit au minimum 3 sites sur 22.**

- 6 métaux sur les 8 recherchés figurent parmi ces 16 substances.
- Le zinc et le cuivre en particulier sont quantifiés dans plus de 50% des sites. On notera également la présence d'arsenic dans les rejets de plus de 40% des sites.
- Une substance dangereuse prioritaire concerne près de 20% des sites : le pentabromodiphényléther. 9 substances prioritaires sont également quantifiées dans les rejets de plus de 10% des sites.
- 3 pesticides prioritaires sont concernés. Ceci s'explique, de même que la présence d'arsenic, par la nature des eaux issues des CPE : il s'agit d'eau prélevée dans le milieu naturel qui est donc susceptible d'être contaminée par des pesticides ou par de l'arsenic (fond géochimique).
- On notera également que les 3 BDE recherchés figurent parmi les substances les plus fréquemment quantifiées. Ceci est souligné par le fait que l'octabromodiphényléther n'a été recherché que dans 84,8% des rejets analysés (les problèmes analytiques liés à ce composé en sont la raison).

Attention toutefois à ces résultats. En effet, les 4 centrales concernées par les rejets de BDE ont fait analysé leurs rejets par le même prestataire, qui s'avère être le seul capable de quantifier les BDE à des teneurs de l'ordre du nanogramme.

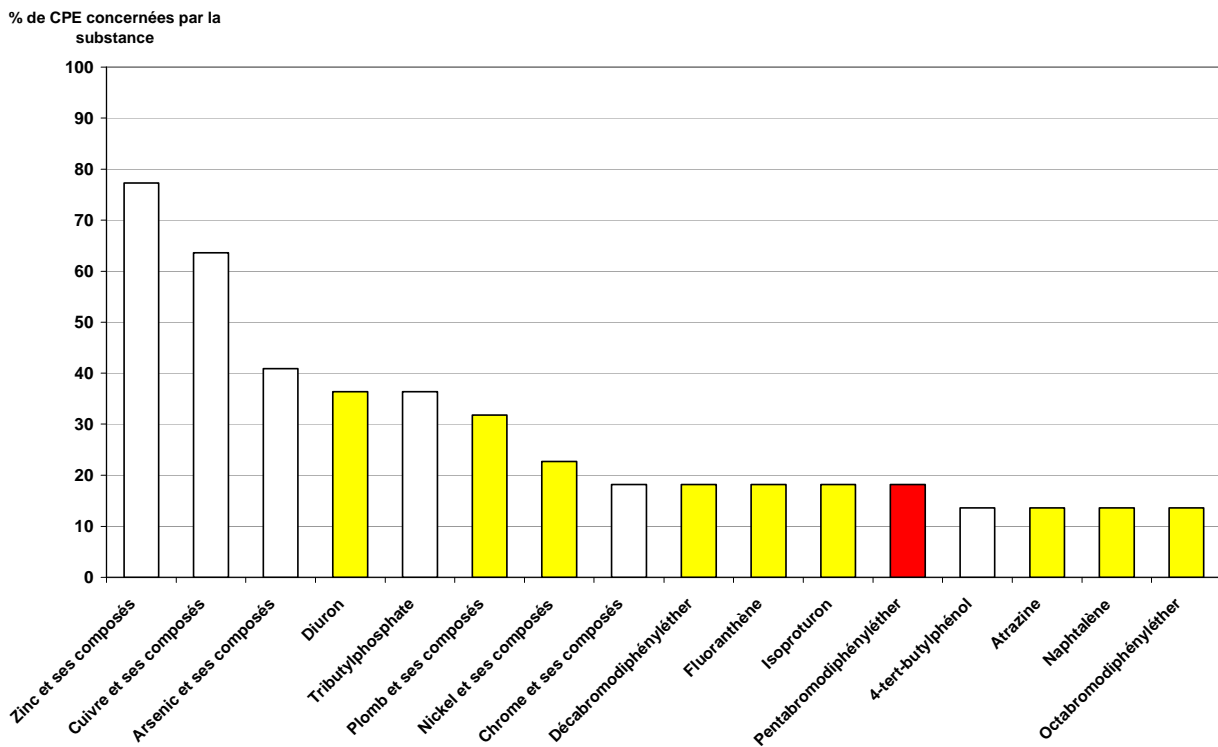


Figure 24 : Substances quantifiées dans les rejets de 10% ou plus des CPE*

* seuls les résultats d'analyse supérieurs à 10µg/L ont été pris en compte pour le DEHP.

6.3.5 COMPARAISON ENTRE LES SUBSTANCES PRESENTES DANS LES REJETS INDUSTRIELS ET LES REJETS DES STEP

Comme indiqué précédemment, le nombre de substances retrouvées dans les effluents de stations d'épuration est moins important que le nombre de substances retrouvées dans les effluents industriels. Dans ce contexte, il paraît intéressant de réaliser un tableau de comparaison des substances fréquemment quantifiées dans ces 2 types de rejets (Tableau 6).

NB : Les résultats sont indiqués en nombre de sites concernés.

20 substances sont quantifiées dans les rejets de plus de 10% des stations d'épuration et des industries.

Les substances supplémentaires fréquemment quantifiées dans les rejets industriels sont des composés de la famille des HAP, des BTEX, les biphényles et les 2 métaux dangereux prioritaires, le cadmium et le mercure.

L'atrazine, en revanche, est quantifiée dans plus de 10% des rejets de STEP et dans moins de 10% des rejets industriels.

On peut noter que 2 substances sur les 4 retrouvées dans plus de 30% des effluents urbains sont également quantifiées dans plus de 30% des effluents industriels (zinc, cuivre).

Concernant les substances quantifiées dans moins de 10% des effluents industriels et urbains, les différences concernent essentiellement des composés de la famille de **COHV** et des **organochlorés** (chlorophénols, chlorobenzènes).

L'absence de COHV et de BTEX en sortie de station peut s'expliquer par les caractéristiques chimiques de ces composés qui sont pour la plupart très volatils et ont tendance à se volatiliser lors du passage en réseau d'assainissement puis en station d'épuration (en particulier dans les bassins d'aération).

Tableau 6 : Substances les plus fréquemment quantifiées (dans plus de 10% des établissements) dans les rejets industriels et en sortie de station d'épuration*

Substance	≥10 à 30% des sites				>30 à 60% des sites				>60% des sites			
	INR	IR	STEP IC	STEP URB	INR	IR	STEP IC	STEP URB	INR	IR	STEP IC	STEP URB
4-(para)-nonylphénol	x	x	x									
4-tert-butylphénol	x	x	x	x								
2,4,6 trichlorophénol	x	x	x									
Trichloroéthylène	x	x	x									
Monobutylétain cation	x	x	x	x								
Xylènes (Somme o,m,p)	x	x										
Acénaphène	x	x										
Anthracène	x	x										
Benzo (b) Fluoranthène	x	x										
Dibutylétain cation	x	x										
Mercure et composés	x	x										
Cadmium et composés	x	x										
Para-tert-octylphénol		x	x	x								
Chlorure de méthylène		x	x									
Tétrachloroéthylène		x	x	x								
Biphényle		x										
Ethylbenzène		x										
Benzène			x									
1,4 dichlorobenzène			x									
2,4 dichlorophénol			x									
Pentachlorophénol			x									
Pentabromodiphényléther			x									
Atrazine			x	x								
Toluène	x					x						
Fluoranthène	x			x		x						
Naphtalène	x		x	x		x						
Plomb et composés	x		x	x		x						
Di(2-éthylhexyl)phtalate**	x		x	x		x						
Nickel et composés			x	x	x	x						
Arsenic et composés	x	x		x			x					
Chloroforme	x			x		x	x					
Chrome et composés				x	x	x	x					
Diuron	x						x	x				
Tributylphosphate	x	x					x	x				
Cuivre et composés							x	x	x	x		
Zinc et composés									x	x	x	x

(*) INR : industries non raccordées – IR : industries raccordées – STEP IC : station d'épuration mixte ou industrielle ICPE – STEP URB : station d'épuration urbaine

(**) seuls les résultats d'analyse supérieurs à 10µg/L ont été pris en compte pour le DEHP.

A retenir

Tous rejets confondus, le **zinc** est la seule substance quantifiée dans les rejets de plus de 50% des sites. Le **cuivre** est quantifié dans les rejets de plus de 50% des sites, à l'exception des rejets urbains.

Pour les rejets industriels, le **nickel** est également quantifié dans la majorité des sites alors qu'environ 20% des STEP et CPE sont concernées.

On observe également la présence des **métaux** prioritaires dans les rejets de 10 à 30% des sites. Les métaux dangereux prioritaires (cadmium et mercure) en revanche sont plus rarement quantifiés mais ils concernent tout de même 10% des sites industriels et environ 5% des STEP urbaines, mixtes ou industrielles ICPE. Les CPE ne sont jamais concernées par le mercure et très rarement par le cadmium.

Pour les organiques, les 3 composés de la famille des alkyphénols recherchés, les 3 HAP prioritaires et plusieurs COHV Liste I ou prioritaires sont fréquemment quantifiés. Les rejets de type industriels sont particulièrement concernés par les COHV.

On notera la présence de pesticides parmi les substances les plus quantifiées dans les rejets des STEP et des CPE. L'origine diffuse de ces composés peut expliquer leur présence dans ce type de rejet alors qu'elle est moins marquée dans les rejets strictement industriels.

Enfin, certaines substances non prioritaires apparaissent toujours parmi les substances les plus fréquemment quantifiées alors que certaines d'entre elles n'ont pas été recherchées dans tous les rejets analysés. Il s'agit du tributylphosphate, des organoétains (di- et monobutyl) et du 2,4,6 trichlorophénol.

Pour les rejets strictement industriels, on notera aussi la présence de BTEX (benzène, toluène et xylènes).

Les composés de familles organiques telles que PCB, chlorotoluènes, chlorobenzènes, chlorophénols, nitroaromatiques, anilines, sont plus rarement quantifiés.

Le pourcentage de sites industriels, de STEP ou de CPE concernés par une substance est présenté en Annexe 10 pour les 106 substances recherchées.

6.4 FLUX REJETES

6.4.1 PRINCIPAUX FLUX DE SUBSTANCES DANGEREUSES DANS LES REJETS INDUSTRIELS

Les concentrations mesurées dans les rejets industriels ainsi que les débits des effluents ont permis de calculer pour chaque substance dangereuse l'ensemble des flux rejetés par jour vers une station d'épuration urbaine ou industrielle ou vers le milieu naturel, par les 2648 sites industriels concernés par l'action.

Les flux sont répartis de la façon suivante (Figure 25) : **près de 31% des flux sont des métaux** (notamment zinc et chrome) et **70% sont des composés organiques**.

Les flux organiques sont composés à 50% d'acide chloroacétique, puis, on trouve des BTEX, des chlorobenzènes et des COHV. On notera que les chlorobenzènes n'ont pas été mis en évidence par l'étude des fréquences de quantification des substances dans les rejets industriels.

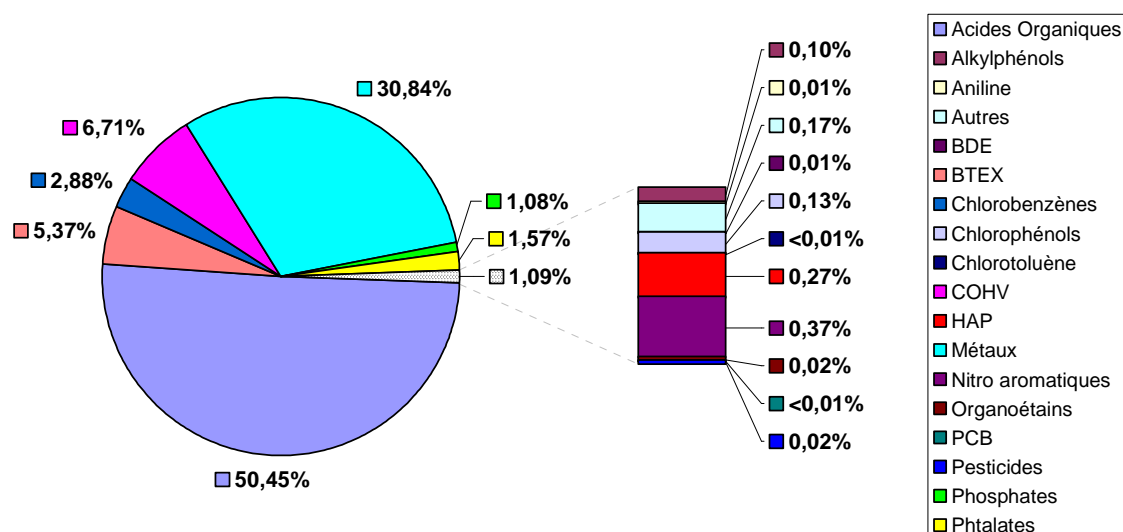


Figure 25 : Répartition par famille chimique des flux rejetés par les industries

La figure ci-dessous montre que le cumul des émissions mesurées pour chaque substance est compris entre 10g et 1kg/j pour la majorité des substances.

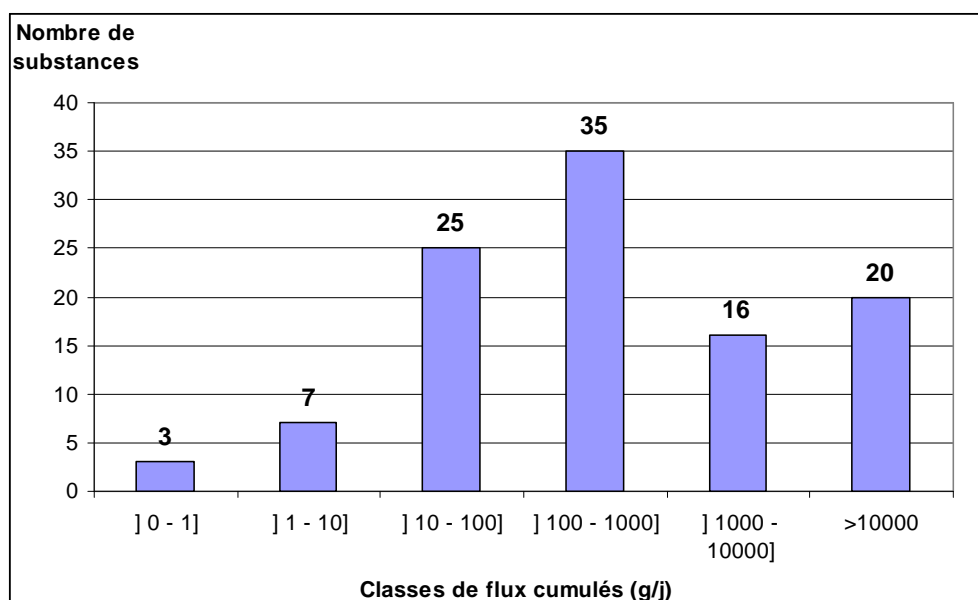


Figure 26 : Distribution des 106 substances quantifiées en fonction du flux total mesuré dans les industries

Le Tableau 7 présente les 36 substances pour lesquelles le cumul des flux rejetés par les 2876 sites est supérieur à 1kg par jour. Les substances sont classées par ordre de flux cumulé décroissant. La part du flux raccordée à une station d'épuration ainsi que la contribution de l'émetteur principal (flux maximum rejeté par un seul établissement) sont indiqués pour chaque substance en pourcentage.

La part de l'industrie sur le total des émissions mesurées dans le cadre de cette action (industrie, STEP, CPE) est précisée.

Ces informations permettent d'identifier si le rejet d'une substance est **dispersé** (plusieurs établissements concernés) ou **localisé** (principalement dû à un seul établissement).

- Parmi les **36 substances rejetées à plus de 1kg/j par les 2648 industries**, **8 substances** sont rejetées avec des **flux supérieurs à 100 kg/j** dont l'acide chloroacétique qui présente le rejet le plus important avec 2,3t déversées par jour. Il apparaît cependant qu'il existe un émetteur dominant (54% du flux cumulé) et que 90% des flux sont inférieurs à 2kg/j (valeur du centile 90)..
- 5 substances sont des substances dangereuses prioritaires ou Liste I et 8 substances sont prioritaires.
- **Pour 15 substances, un seul établissement** contribue à 50% ou plus du flux total. Dans le cas de 3 substances (1,2 dichlorobenzène, chloroprène, 2-nitrotoluène), la contribution est proche de 100%. Ce constat, qui peut paraître surprenant, doit conduire à une analyse plus poussée des résultats d'analyses obtenus pour ces émetteurs principaux.
- Les rejets de zinc, nickel, cuivre, plomb et DEHP sont les plus dispersés car ils concernent plus de 30% des sites et aucun émetteur majoritaire n'est identifié.

- D'autres flux sont relativement dispersés, notamment le chrome, les 4-para-nonylphénols et le 4-tert-butylphénol, quelques COHV dont le chlorure de méthylène et le trichloroéthylène, le toluène, le tributylphosphate, le naphtalène et le cadmium.
- On constate que la part de flux raccordée à un réseau urbain est majoritaire pour 12 des 36 substances rejetées à plus de 1kg/j. sur l'ensemble des rejets, les flux de BTEX sont majoritairement raccordés et les flux de COHV se font essentiellement vers le milieu naturel. On notera le flux de cadmium qui est majoritairement non raccordé.
- L'indication de la contribution de l'industrie au flux total mesuré dans le cadre de cette action RSDE permet de mettre en évidence que certaines substances ont essentiellement une origine industrielle (xylènes, byphényles...).

Tableau 7 : Flux cumulés de substances dangereuses rejetées par 2876 établissements industriels supérieurs à 1kg par jour*

Famille	Substance	% recherche	% >LQ	% sites correspondants	Flux (g/j)				Part flux raccordé (%)	Part émetteur principal (%)	Part de l'industrie sur le flux total RSDE (%)
					cumulé	moyen	médian	P90 ¹			
Acides Organiques	Acide chloroacétique	96,69	4,84	5,42	2 290 398,89	14 226,08	3,19	2 356,80	72,24	53,99	100,00
Métaux	Zinc et ses composés	100	78,03	78,91	838 619,89	322,92	18,74	369,36	31,74	12,20	27,41
Métaux	Chrome et composés	100	40,72	43,19	223 373,77	164,85	2,82	83,79	29,81	40,77	31,08
COHV	Chlorure de méthylène	100	9,31	10,08	217 912,41	702,94	2,37	364,80	35,21	30,09	65,42
Métaux	Nickel et composés	100	44,35	47,32	169 872,47	115,09	3,85	116,85	37,50	15,22	48,69
BTEX	Toluène	100	20,58	22,65	152 585,07	222,75	0,34	22,75	96,14	24,53	72,66
Métaux	Cuivre et composés	100	61,99	62,96	122 193,88	59,23	5,06	93,86	39,90	6,13	26,10
Chlorobenzènes	1,2 dichlorobenzène	100	2,16	2,47	105 564,87	1 466,18	0,56	58,90	98,05	97,73	97,71
Phtalates	DEHP*	100	35,98	38,04	71 385,73	67,88	4,87	89,73	22,12	6,71	48,56
BTEX	Xylènes (Somme o,m,p)	100	14,06	15,46	71 052,87	151,82	0,50	27,06	65,87	61,48	97,82
Phosphates	Tributylphosphate	96,72	18,99	20,26	48 990,78	77,52	0,11	12,01	52,45	44,99	71,56
Métaux	Plomb et composés	100	30,14	31,45	28 927,67	28,84	1,21	39,52	32,98	6,42	10,40
COHV	Chloroforme	100	25,48	27,59	26 266,55	30,97	1,08	33,00	40,52	13,16	84,36
Chlorobenzènes	Chlorobenzène	100	2,94	3,34	20 902,19	213,29	0,48	142,34	92,78	78,67	40,14
COHV	Chloroprène	95,79	0,33	0,35	20 601,20	1 872,84	0,11	13,78	0,00	99,91	55,52
Nitro aromatiques	2-nitrotoluène	95,79	1,41	1,60	16 502,15	351,11	0,02	4,82	99,89	99,73	59,56
COHV	Tétrachloroéthylène	99,97	8,80	9,56	13 230,63	45,16	0,42	26,68	61,64	30,22	73,34
Métaux	Arsenic et composés	100	25,27	25,36	12 695,94	15,10	0,76	28,39	17,92	6,99	9,64
HAP	Naphtalène	100	23,53	25,12	10 601,70	13,54	0,02	0,95	61,47	49,88	98,66
COHV	Chlorure de vinyle	100	1,62	1,74	10 127,34	187,54	1,37	32,38	11,05	59,69	100,00
BTEX	Ethylbenzène	100	8,50	9,59	9 869,03	34,87	0,20	7,16	90,04	84,30	99,82
BTEX	Benzène	100	5,74	6,39	9 509,54	49,79	0,14	9,07	88,19	66,22	90,40
Autres	Biphényle	95,97	9,22	9,97	4 798,29	15,63	0,03	2,63	3,30	64,78	99,77
Métaux	Cadmium et composés	100	10,97	11,88	3 967,99	10,87	0,19	7,77	8,23	44,01	94,98
COHV	1,2 dichloroéthane	100	1,92	2,05	3 533,36	55,21	1,62	74,92	27,35	35,51	95,10
COHV	1,1,2 trichloroéthane	100	0,87	1,01	3 043,10	104,93	3,81	208,10	6,35	58,96	65,34
COHV	Trichloroéthylène	100	10,25	11,36	2 912,95	8,54	0,23	10,00	14,62	48,54	74,42

Famille	Substance	% recherche	% >LQ	% sites correspondants	Flux (g/j)				Part flux raccordé (%)	Part émetteur principal (%)	Part de l'industrie sur le flux total RSDE (%)
					cumulé	moyen	médian	P90 ¹			
Chlorobenzènes	1,4 dichlorobenzène	100	2,55	2,71	2 895,93	34,07	0,21	9,58	10,97	79,04	69,00
Alkylphénols	4-tert-butylphénol	95,79	16,95	17,86	2 140,49	3,80	0,09	2,79	34,61	24,37	89,40
COHV	1,1,1 trichloroéthane	100	2,34	2,61	1 795,50	23,02	0,18	17,33	1,26	47,23	97,31
COHV	1,2 dichloroéthylène	100	3,55	4,03	1 782,00	15,10	1,02	34,45	18,83	20,85	71,07
Chlorophénols	2,4 dichlorophénol	100	6,85	7,05	1 737,79	7,62	0,03	1,19	6,88	84,40	99,12
Autres	Chloroalcanes C ₁₀ -C ₁₃	95,85	0,39	0,45	1 638,25	126,02	9,60	98,20	96,09	84,08	100,00
Autres	Epichlorhydrine	95,76	0,99	1,15	1 409,55	42,71	0,56	32,96	0,63	61,88	100,00
Alkylphénols	4-(para)-nonylphénol	99,22	12,74	13,06	1 303,72	3,07	0,20	5,54	38,95	16,07	66,08
COHV	1,1 dichloroéthylène	100	1,17	1,25	1 120,31	28,73	0,34	143,60	1,85	27,48	100,00

¹ P90 : centile 90%

(*) seuls les résultats d'analyse supérieurs à 10µg/L ont été pris en compte pour le DEHP.

6.4.2 FLUX DES SUBSTANCES QUANTIFIEES DANS LES REJETS DE STATIONS D'EPURATION MIXTES OU INDUSTRIELLES ICPE

De la même façon que pour les rejets industriels, les concentrations mesurées dans les rejets urbains ainsi que les débits des effluents en sortie de station d'épuration ont permis de calculer pour chaque substance dangereuse l'ensemble des flux rejetés par jour vers le milieu naturel, par les 39 STEP ICPE concernées par l'action.

Les flux sont répartis de la façon suivante (Figure 27) : **près de 80% des flux sont des composés organiques**. Les flux de métaux sont essentiellement composés de zinc.

Les flux organiques sont composés de BTEX, de chlorobenzènes, des COHV et de nitroaromatiques. On notera que les nitroaromatiques n'ont pas été mis en évidence par l'étude des fréquences de quantification des substances dans les rejets des STEP ICPE.

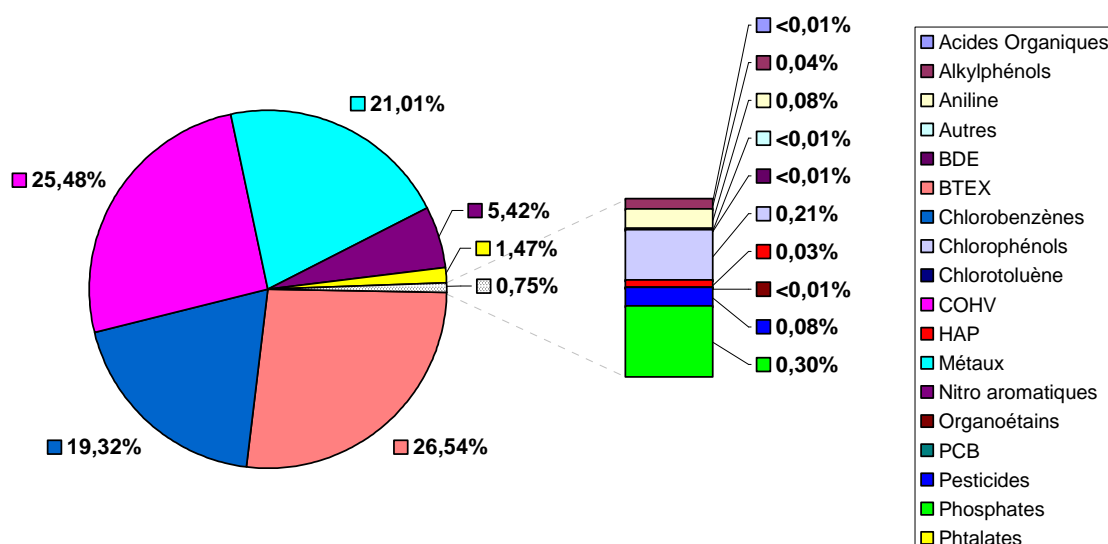


Figure 27 : Répartition par famille chimique des flux rejetés par les STEP mixtes ou industrielles ICPE

La figure ci-dessous montre que pour 27 substances le cumul des émissions mesurées est supérieur à 100g/j.

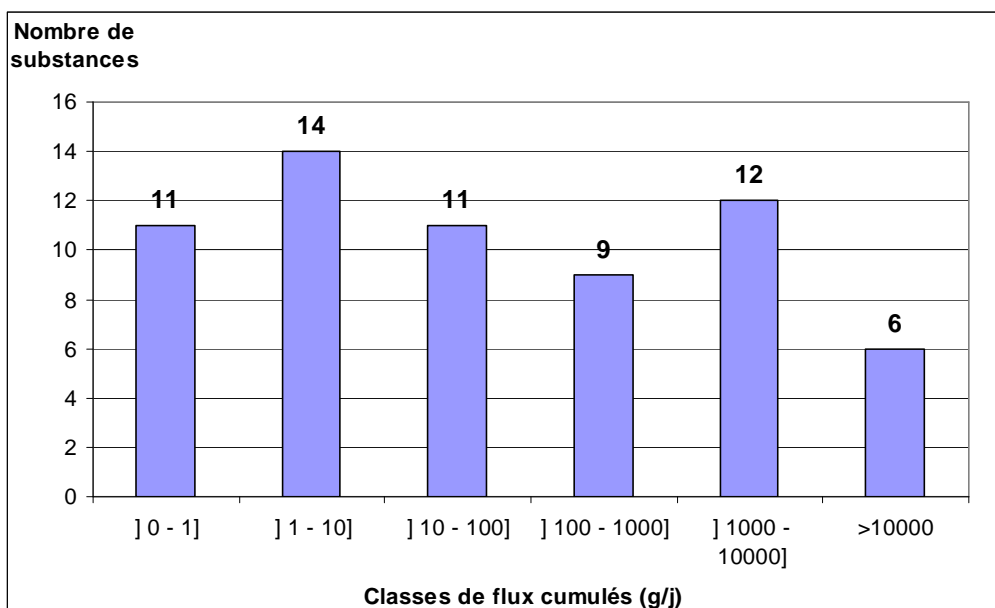


Figure 28 : Distribution des 63 substances quantifiées en fonction du flux total mesuré dans les STEP mixtes ou industrielles ICPE

Le Tableau 8 présente les flux cumulés des substances quantifiées dans les rejets des stations d'épuration industrielles à plus de 100g/j, classés par ordre décroissant. La contribution de l'émetteur principal (flux maximum rejeté par un seul établissement) est indiquée pour chaque substance en pourcentage.

Les informations permettent d'identifier si le rejet d'une substance est **dispersé** (plusieurs établissements concernés) ou **localisé** (principalement dû à un seul établissement).

Les rejets de ces stations d'épuration ICPE se font vers le milieu naturel

- Parmi les **27 substances rejetées à plus de 100g/j par les 39 STEP ICPE**, **6 substances** sont rejetées avec des **flux supérieurs à 10 kg/j** dont le toluène qui présente le rejet le plus important avec 53kg déversés par jour. Il apparaît cependant qu'il existe un émetteur dominant (proche de 100% du flux cumulé).
- Les 3 substances Liste I sont rejetées à plus de 100g/j. 9 substances sont des substances prioritaires.
- **Pour 23 substances sur les 27, un seul établissement** contribue à 50% ou plus du flux total. Dans le cas de plusieurs substances, la contribution d'une des STEP est proche de 100%. La majorité des substances quantifiées (56 sur 63) ont également un émetteur majoritaire à hauteur de 50% ou plus du flux total.
- Les rejets de zinc, nickel, cuivre et DEHP semblent les plus dispersés.

Tableau 8 : Flux cumulés des substances rejetées par 39 stations d'épuration mixtes ou industrielles ICPE*

Famille	Substance	% recherche	% >LQ	% sites correspondants	Flux (g/j)				Part émetteur principal (%)	Part des STEP ICPE sur le flux total RSDE (%)
					cumulé	moyen	médian	P90 ¹		
BTEX	Toluène	100	7,50	7,69	53 612,14	17 870,71	1,87	53 609,76	100	25,53
COHV	Chlorure de méthylène	97,5	12,50	12,82	32 967,20	6 593,44	16,44	32 905,34	99,81	9,90
Chlorobenzènes	Chlorobenzène	100	5,00	5,13	31 164,63	15 582,32	31 045,20	31 045,20	99,62	59,84
Métaux	Zinc et composés	97,5	85,00	84,62	25 364,18	746,01	272,16	788,36	38,60	0,83
COHV	Chloroprène	97,5	2,50	2,56	16 506,96	16 506,96	16 506,96	16 506,96	100	44,48
Nitro aromatiques	2-nitrotoluène	95	2,50	2,56	11 206,56	11 206,56	11 206,56	11 206,56	100	40,44
Métaux	Cuivre et composés	97,5	55,00	56,41	7 398,44	336,29	80,42	756,34	37,06	1,58
Métaux	Chrome et composés	97,5	37,50	38,46	5 506,20	367,08	66,57	666,34	51,90	0,77
Chlorobenzènes	1,2,4 trichlorobenzène	100	2,50	2,56	3 483,12	3 483,12	3 483,12	3 483,12	100	81,13
Phtalates	DEHP*	97,5	15	12,8	1359,70	271,94	123,44	284,07	66,8	0,92
COHV	Chloroforme	100	37,50	38,46	2 266,21	151,08	6,61	69,47	93,56	7,28
Métaux	Arsenic et ses composés	100	32,50	33,33	2 203,06	169,47	15,78	454,32	61,46	1,67
Chlorobenzènes	1,2 dichlorobenzène	100	5,00	5,13	1 951,65	975,83	1 544,69	1 544,69	79,15	1,81
Métaux	Nickel et composés	97,5	27,50	28,21	1 753,30	159,39	104,89	278,00	39,73	0,50
Chlorobenzènes	1,2,3 trichlorobenzène	97,5	2,50	2,56	1 499,26	1 499,26	1 499,26	1 499,26	100	82,79
Chlorobenzènes	1,4 dichlorobenzène	100	10,00	10,26	1 299,55	324,89	159,25	1 135,80	87,40	30,96
Métaux	Plomb et composés	97,5	30,00	28,21	1 191,54	99,30	11,68	74,19	79,11	0,43
BTEX	Benzène	100	10,00	10,26	1 009,16	252,29	37,86	959,74	95,10	9,59
Phosphates	Tributylphosphate	100	30,00	30,77	611,47	50,96	1,68	42,85	86,20	0,89
Chlorobenzènes	1,3 dichlorobenzène	100	2,50	2,56	499,75	499,75	499,75	499,75	100	70,52
Chlorophénols	4 chlorophénol	100	5,00	5,13	359,97	179,98	359,90	359,90	99,98	34,66
COHV	Tétrachloroéthylène	100	10,00	10,26	312,62	78,16	52,26	242,30	77,51	1,73
BTEX	Isopropylbenzène	100	2,50	2,56	222,80	222,80	222,80	222,80	100	26,45
COHV	Trichloroéthylène	100	10,00	10,26	204,36	51,09	80,26	117,48	57,49	5,22
COHV	Tétrachlorure de carbone	100	7,50	7,69	197,53	65,84	0,56	196,87	99,67	23,46
COHV	1,2 dichloroéthane	100	5,00	5,13	181,98	90,99	181,73	181,73	99,86	4,90
Aniline	2 chloroaniline	100	2,50	2,56	119,43	119,43	119,43	119,43	100	3,40

--	--	--	--	--	--

¹ P90 : centile 90%

(*) seuls les résultats d'analyse supérieurs à 10µg/L ont été pris en compte pour le DEHP.

6.4.3 PRINCIPAUX FLUX DE SUBSTANCES DANGEREUSES DANS LES REJETS URBAINS

De la même façon que pour les rejets industriels, les concentrations mesurées dans les rejets urbains ainsi que les débits des effluents en sortie de station d'épuration ont permis de calculer pour chaque substance dangereuse l'ensemble des flux rejetés par jour vers le milieu naturel, par les 167 STEP urbaines concernées par l'action.

Les flux sont répartis de la façon suivante (Figure 27) : **environ 70% des flux sont des métaux**. Les flux de métaux sont essentiellement composés de zinc.

Les flux organiques sont majoritairement composés de COHV et de DEHP.

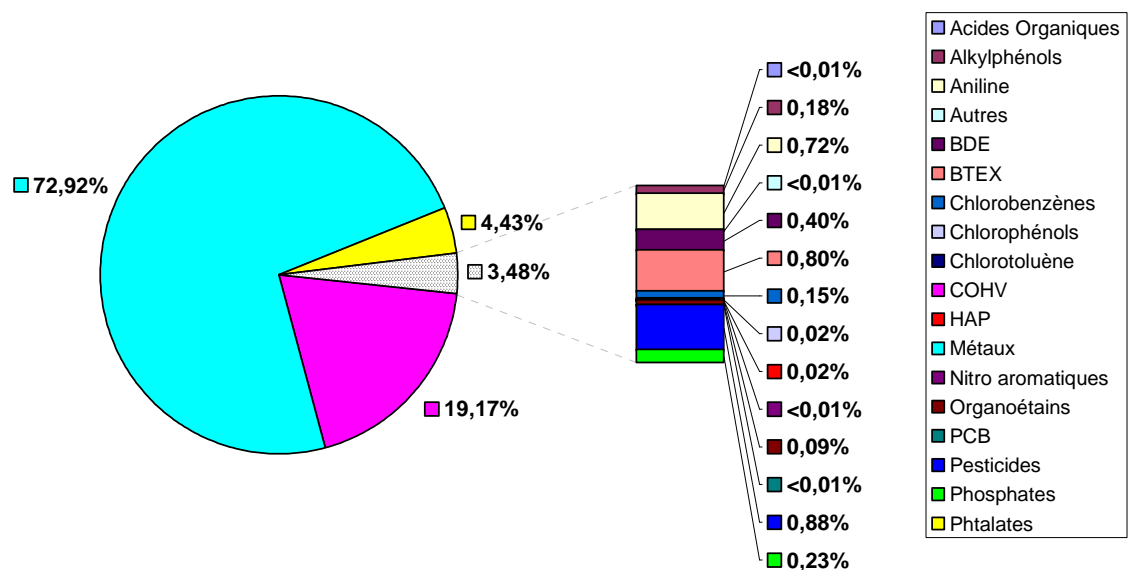


Figure 29 : Répartition par famille chimique des flux rejetés par les STEP urbaines

La figure ci-dessous montre que pour 26 substances le cumul des émissions mesurées est supérieur à 100g/j.

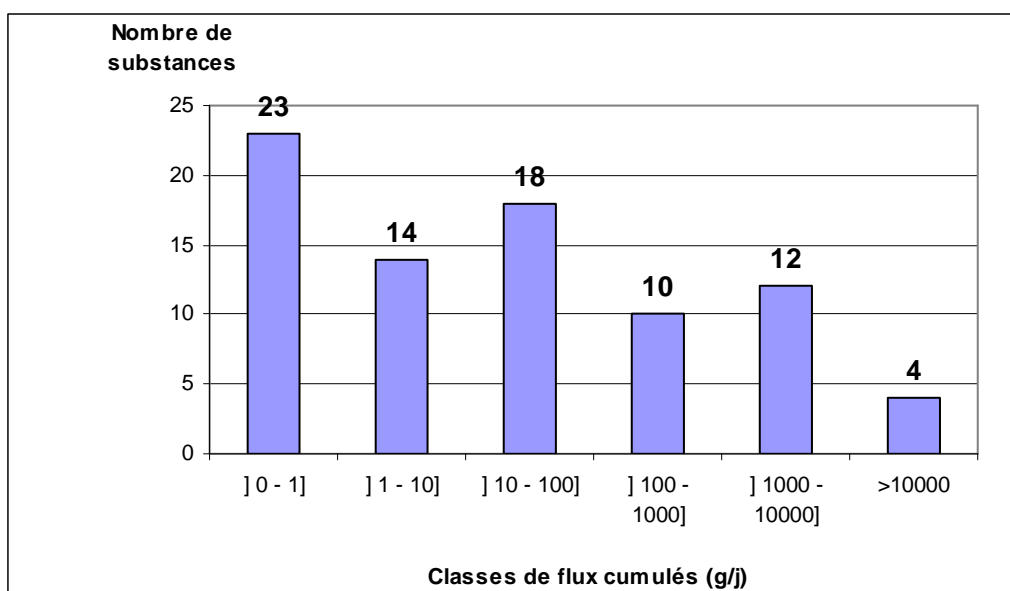


Figure 30 : Distribution des 63 substances quantifiées en fonction du flux total mesuré dans les STEP urbaines

Le Tableau 9 présente les flux cumulés des substances quantifiées dans les rejets des stations d'épuration urbaines à plus de 100g/j, classés par ordre décroissant. La contribution de l'émetteur principal (flux maximum rejeté par un seul établissement) est indiquée pour chaque substance en pourcentage.

Les informations permettent d'identifier si le rejet d'une substance est **dispersé** (plusieurs établissements concernés) ou **localisé** (principalement dû à un seul établissement).

Les rejets de ces stations d'épuration se font vers le milieu naturel

- Parmi les **26 substances rejetées à plus de 100g/j par les 167 STEP urbaines**, **4 substances** sont rejetées avec des **flux supérieurs à 10 kg/j** dont le chlorure de méthylène qui présente le rejet organique le plus important avec 82kg déversés par jour. Il apparaît cependant qu'il existe un émetteur dominant (contribution au flux total de l'ordre de 50%).
- 2 substances Liste I et 2 substances dangereuses prioritaires ainsi que 8 substances prioritaires sont rejetées à plus de 100g/j. on notera en particulier les 4-para-nonylphénols et le cadmium parmi ces substances.
- Les rejets de métaux et de DEHP semblent les plus dispersés.
- La part des STEP urbaines sur le flux total mesuré dans le cadre de cette action est indiqué. On remarque qu'à elles seules, les STEP urbaines contribuent notamment à un quart ou plus du flux de chlorure de méthylène, tétrachloroéthylène, diuron, 4-para-nonylphénols.

Dans le cas des rejets urbains, le critère du flux cumulé émis par l'ensemble des stations est beaucoup moins significatif que pour les rejets industriels. En effet, le flux dépend des débits des rejets et l'étude sur les débits des rejets urbains montre que certaines stations ont des débits d'effluents jusqu'à 1000 fois supérieurs aux débits de la majorité des stations. Cette différence de débits accentue donc les écarts dans les flux rejetés.

Ainsi, le tableau présentant les flux cumulés de substances rejetées par les stations d'épuration met en évidence que la part de l'émetteur principal dans le flux total est souvent proche des 100%, même lorsque la substance est quantifiée dans plusieurs rejets urbains. En effet, pour **16 substances sur les 26, une seule STEP** contribue à 50% ou plus du flux total. Dans le cas de plusieurs substances, la contribution d'une des STEP est proche de 100%. La majorité des substances quantifiées (59 sur 81) ont également un émetteur majoritaire à hauteur de 50% ou plus du flux total.

Tableau 9 : Flux cumulés des substances rejetées par 24 stations d'épuration urbaines*

Famille	Substance	% recherche	% >LQ	% sites correspondants	Flux (g/j)				Part émetteur principal (%)	Part des STEP ICPE sur le flux total RSDE (%)
					cumulé	moyen	médian	P90 ¹		
Métaux	Zinc et composés	100	88,44	89,22	280 538,64	1 833,59	207,48	2 792,86	21,26	9,17
COHV	Chlorure de méthylène	100	8,67	7,78	82 202,93	5 480,20	189,86	32 048,35	56,60	24,68
Métaux	Cuivre et composés	100	49,13	48,50	52 022,35	612,03	48,86	970,79	22,93	11,11
Phtalates	Di (2-éthylhexyl)phtalate	100	22,17	22,16	21 375,12	214,27	19,33	444,41	24,62	14,54
Métaux	Nickel et composés	100	15,61	15,57	7 307,75	270,66	53,85	755,22	26,32	2,09
Métaux	Plomb et composés	100	29,48	29,94	7 134,68	139,90	5,05	238,32	36,29	2,56
COHV	Tétrachloroéthylène	100	12,72	11,38	4 494,21	204,28	12,56	523,24	50,44	24,91
Pesticides	Diuron	100	43,93	44,31	4 159,75	54,73	0,68	16,50	91,76	25,91
BTEX	Toluène	100	6,94	7,19	3 725,61	310,47	4,30	15,19	98,61	1,77
Métaux	Chrome et composés	100	13,87	14,37	3 562,03	148,42	31,76	462,67	27,32	0,50
Aniline	2 chloroaniline	100	1,73	1,80	3 229,69	1 076,56	59,98	3 149,75	97,53	92,00
COHV	Chloroforme	100	13,87	13,17	2 604,22	108,51	8,32	155,33	45,81	8,36
BDE	Décabromodiphényléther	84,97	4,05	4,19	1 906,98	272,43	0,35	1 894,07	99,32	59,28
COHV	1,1,2 trichloroéthane	100	1,16	1,20	1 614,00	807,00	1 527,41	1 527,41	94,64	34,66
Métaux	Arsenic et composés	100	16,18	16,77	1 150,14	41,08	2,59	300,95	33,25	0,87
Phosphates	Tributylphosphate	97,69	33,53	34,13	1 127,25	19,44	0,69	19,66	77,76	1,65
COHV	Trichloroéthylène	100	1,73	0,60	796,93	265,64	196,21	596,54	74,85	20,36
COHV	1,2 dichloroéthylène	100	0,58	0,60	698,97	698,97	698,97	698,97	100,00	27,87
Alkylphénols	4-(para)-nonylphénol	97,69	9,83	9,58	598,86	35,23	8,73	175,09	34,28	30,35
Chlorobenzènes	1,2 dichlorobenzène	100	1,16	1,20	517,22	258,61	504,82	504,82	97,60	0,48
Organoétains	Monobutylétain cation	86,13	19,65	19,76	399,28	11,74	0,50	6,03	82,67	51,91
Alkylphénols	4-tert-butylphénol	85,55	13,29	13,17	206,49	8,98	0,83	6,52	63,70	8,62
Métaux	Cadmium et composés	100	3,47	3,59	204,13	34,02	51,47	70,18	34,38	4,89
BTEX	Xylènes (Somme o,m,p)	100	3,47	3,59	136,26	22,71	6,30	75,32	55,27	0,19
Chlorobenzènes	1,2,4 trichlorobenzène	100	1,16	1,20	134,47	67,23	134,45	134,45	99,99	3,13
Aniline	3 chloroaniline	100	1,73	1,20	121,95	40,65	11,36	99,24	81,37	31,81

¹ P90 : centile 90%

(*) seuls les résultats d'analyse supérieurs à 10µg/L ont été pris en compte pour le DEHP.

6.4.4 PRINCIPAUX FLUX DE SUBSTANCES DANGEREUSES DANS LES REJETS DES CPE

Ces données font l'objet d'une fiche spécifique dans la partie 3 du présent rapport.

6.5 MISE EN EVIDENCE DE SUBSTANCES D'INTERET

Cette section sera complétée après finalisation de l'étude détaillée sectorielle et par substance.

7. CONCLUSION

La conclusion sera complétée après finalisation des parties 2 et 3.

GLOSSAIRE

REFERENCES

« Cahier des charges technique des opérations de prélèvements et d'analyses des rejets de substances dangereuses dans l'eau. En application de la circulaire du MATE (NOR : ATE C0210066C) du 4 février 2002, relative à l'action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées. » ; INERIS-DRC-CHEN-25580-P06-MCo/02.0603, Version 1.4 – 25 juillet 2002.

ADDENDUM AU CAHIER DES CHARGES TECHNIQUES, « Opérations de prélèvements et d'analyses des rejets de substances dangereuses dans l'eau » version 1.4- 25 juillet 2002, applicable pour toute commande passée après le 1er septembre 2003

Décision N°2455/2001/CE du 20 nov. 2001 établissant la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau et modifiant la directive 2000/60/CE (Directive cadre eau)

Circulaire du MATE du 4 février 2002 (NOR : ATE C0210066C)

« Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau : fiches de données technico-économiques » (N° INERIS-DCR-MECO-2004-480088-Rapportsubstancesprojet-JBg).

« Les substances dangereuses prioritaires de la directive cadre sur l'eau : fiches de données technico-économiques » (N° INERIS-DRC-MECO-2004-59520/rapport-substances-dce-2004).

« Substances du Programme National d'Action contre la Pollution des Milieux Aquatiques par certaines substances dangereuses » : Fiches technico-économiques (N° INERIS-DRC-06-63523-MECO-JBg-n°21)

« Analyse des chloroalcanes », Convention DE n° CV04000107 - Thème n°1 (N° INERIS DRC-04-59501-CHEN-RNg-05.0111)

« Dosage des chloroalcanes à chaînes courtes. Etat de l'art dans les laboratoires français - influence sur la comparabilité des données », Convention DE n°CV05000061 – Thème n°1 (N°INERIS – DRC – CHEN – 66011 – RNg/CLE – 06.008 1)

« DEHP : Etude des services de contamination et impact sur le dosage du Di(ethylhexyl) phtalate », Convention DE n° CV05000 061 – Thème n° 1 (N° INERIS - DRC - CHEN - 66011 - HA/CLE - 06.0084)

LIENS UTILES

<http://www.ecologie.gouv.fr/>

Site du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable.

<http://rsde.ineris.fr>

Site du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable sur le suivi de l'action 3 RSDE.

<http://www.ineris.fr> Rubrique : La directive Cadre sur l'Eau et l'INERIS

De nombreux documents portant sur les substances difficiles à analyser (alkylphénols, chloroalcanes), les seuils de qualité, les enjeux économiques, sujets en lien direct avec la Directive Cadre Eau sont consultables.

<http://chimie.ineris.fr>

Portail Substances Chimiques : Mise à disposition des données toxicologiques et écotoxicologiques pour les experts en évaluation des risques. La rubrique "Environnement" propose des fiches synthétiques regroupant toutes les informations disponibles pour une substance donnée.

<http://aida.ineris.fr/>

AIDA (Réglementation des installations classées pour la protection de l'environnement)

<http://www.afnor.fr/portail.asp>

AFNOR (Association Française de Normalisation)

<http://www.iso.ch/iso/fr/ISOOnline.frontpage>

ISO (Organisation Internationale de Normalisation)

LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation	Numéro de page
Annexe 1	Liste des 106 substances à rechercher dans le cadre de l'action 3RSDE et leur fréquence de recherche	95
Annexe 2	Substances de la liste nationale non recherchées lors de la 1ère phase de l'action 3RSDE dans la région Champagne-Ardenne	98
Annexe 3	Répartition des prélèvements réalisés par activité	99
Annexe 4	Répartition des rejets industriels analysé par nature d'exutoire et selon l'activité des sites concernés	100
Annexe 5	Evolution des limites de quantification au cours de l'action RSDE	101
Annexe 6	Répartition des établissements de l'échantillon au sein des activités RSDE en fonction des activités GIDIC	105
Annexe 7	Répartition des établissements de l'échantillon au sein des activités GIDIC en fonction des activités RSDE	106
Annexe 8	Nombre de flux corrigés à partir des résultats de la campagne d'analyses complémentaires de 2007	107
Annexe 9	Répartition des 814 sites participant à l'action RSDE n'ayant pas déclaré leurs émissions dans l'eau en 2005	109
Annexe 10	Fréquences de quantification des 106 substances recherchées dans les rejets des sites industriels, des stations d'épuration et des centrales de production d'électricité	110

Annexe 1 : Liste des 106 substances à rechercher dans le cadre de l'action 3RSDE et leur fréquence de recherche

Famille chimique	Substance ou groupe de substances	N° CAS	N°DCE ¹	N°76/464 ²	Fréquence de recherche ³
Substances dangereuses prioritaires et Liste I					
BDE	Pentabromodiphényléther	32534-81-9	5		94%
Métaux	Cadmium et ses composés	7440-43-9	6	12	99%
Autres	Chloroalcane C ₁₀ -C ₁₃	85535-84-8	7		96%
Chlorobenzènes	Hexachlorobenzène	118-74-1	16	83	99%
COHV	Hexachlorobutadiène	87-68-3	17	84	100%
Pesticides	Hexachlorocyclohexane (total)	608-73-1	18	85	
Pesticides	gamma isomère - Lindane	58-89-9	18	85	99%
Pesticides	alpha Hexachlorocyclohexane	319-86-4	18	85	98%
Métaux	Mercure et ses composés	7439-97-8	21	92	99%
Alkylphénols	4-(para)-nonylphénol	84852-15-3	24		95%
Chlorobenzènes	Pentachlorobenzène	608-93-5	26		99%
HAP	Benzo (a) Pyrène	50-32-8	28		99%
HAP	Benzo (b) Fluoranthène	205-99-2	28		99%
HAP	Benzo (g,h,i) Pérylène	191-24-2	28		99%
HAP	Benzo (k) Fluoranthène	207-08-9	28		99%
HAP	Indeno (1,2,3-cd) Pyrène	193-39-5	28		99%
Organoétains	Tributylétain cation	36643-28-4	30	115	99%
COHV	Tétrachlorure de carbone	56-23-5		13	100%
COHV	Tétrachloroéthylène	127-18-4		111	97%
COHV	Trichloroéthylène	79-01-6		121	100%
Substances prioritaires					
Pesticides	Alachlore	15972-60-8	1		99%
HAP	Anthracène	120-12-7	2	3	99%
Pesticides	Atrazine	1912-24-9	3	131	99%
BTEX	Benzène	71-43-2	4	7	100%
BDE	Octabromodiphényléther	32536-52-0	5		70%
BDE	Décabromodiphényléther	1163-19-5	5		89%
Pesticides	Chlorfenvinphos	470-90-6	8		99%
Pesticides	Chlorpyrifos	2921-88-2	9		99%
COHV	1,2 dichloroéthane	107-06-2	10	59	100%
COHV	Chlorure de méthylène	75-09-2	11	62	100%
Phtalates	Di (2-éthylhexyl)phtalate	117-81-7	12		100%
Pesticides	Diuron	330-54-1	13		99%
Pesticides	Endosulfan (total)	115-29-7	14	76	
Pesticides	alpha Endosulfan	959-98-8	14		99%
Pesticides	béta Endosulfan	33213-65-9	14		98%
HAP	Fluoranthène	206-44-0	15		99%
Pesticides	Isoproturon	34123-59-6	19		99%
Métaux	Plomb et ses composés	7439-92-1	20	x	99%
HAP	Naphtalène	91-20-3	22	96	99%
Métaux	Nickel et ses composés	7440-02-0	23	x	99%
Alkylphénols	Para-tert-octylphénol	140-66-9	25		99%

Famille chimique	Substance ou groupe de substances	N° CAS	N°DCE ¹	N°76/464 ²	Fréquence de recherche ³
Substances prioritaires (suite)					
Chlorophénols	Pentachlorophénol	87-86-5	27	102	99%
Pesticides	Simazine	122-34-9	29		99%
Chlorobenzènes	1,2,3 trichlorobenzène	87-61-6	31	117	99%
Chlorobenzènes	1,3,5 trichlorobenzène	108-70-3	31	117	99%
Chlorobenzènes	1,2,4 trichlorobenzène	120-82-1	31	118	99%
COHV	Chloroforme	67-66-3	32	23	100%
Pesticides	Trifluraline	1582-09-8	33	124	99%
Substances dangereuses Liste II non prioritaires					
Métaux	Arsenic et ses composés	7440-38-2		4	99%
Autres	Biphényle	92-52-4		11	95%
Acides Organiques	Acide chloroacétique	79-11-8		16	96%
Aniline	2 chloroaniline	95-51-2		17	99%
Aniline	3 chloroaniline	108-42-9		18	99%
Aniline	4 chloroaniline	106-47-8		19	99%
Chlorobenzènes	Chlorobenzène	108-90-7		20	99%
Chlorophénols	4-chloro-3-méthylphénol	59-50-7		24	99%
Aniline	4-chloro-2 nitroaniline	89-63-4		27	95%
Chlorobenzènes	1-chloro-2-nitrobenzène	88-73-3		28	95%
Chlorobenzènes	1-chloro-3-nitrobenzène	121-73-3		29	95%
Chlorobenzènes	1-chloro-4-nitrobenzène	100-00-05		30	95%
Chlorophénols	2 chlorophénol	95-57-8		33	99%
Chlorophénols	3 chlorophénol	108-43-0		34	99%
Chlorophénols	4 chlorophénol	106-48-9		35	99%
COHV	Chloroprène	126-99-8		36	95%
COHV	3-chloropropène (chlorure d'allyle)	107-05-1		37	95%
Chlorotoluène	2-chlorotoluène	95-49-8		38	95%
Chlorotoluène	3-chlorotoluène	108-41-8		39	95%
Chlorotoluène	4-chlorotoluène	106-43-4		40	95%
Aniline	3,4 dichloroaniline	95-76-1		52	99%
Chlorobenzènes	1,2 dichlorobenzène	95-50-1		53	99%
Chlorobenzènes	1,3 dichlorobenzène	541-73-1		54	99%
Chlorobenzènes	1,4 dichlorobenzène	106-46-7		55	99%
COHV	1,1 dichloroéthane	75-34-3		58	100%
COHV	1,1 dichloroéthylène	75-35-4		60	100%
COHV	1,2 dichloroéthylène	540-59-0		61	100%
Chlorophénols	2,4 dichlorophénol	120-83-2		64	99%
Autres	Epichlorhydrine	106-89-8		78	95%
BTEX	Ethylbenzène	100-41-4		79	100%
COHV	Hexachloroéthane	67-72-1		86	95%
BTEX	Isopropylbenzène	98-82-8		87	100%
PCB	Somme des congénères	1336-36-3		101	99%
Chlorobenzènes	1,2,4,5 tétrachlorobenzène	95-94-3		109	99%
COHV	1,1,2,2 tétrachloroéthane	79-34-5		110	95%
BTEX	Toluène	108-88-3		112	100%
Phosphates	Tributylphosphate	126-73-8		114	95%

Famille chimique	Substance ou groupe de substances	N° CAS	N°DCE ¹	N°76/464 ²	Fréquence de recherche ³
Substances dangereuses Liste II non prioritaires					
COHV	1,1,1 trichloroéthane	71-55-6		119	100%
COHV	1,1,2 trichloroéthane	79-00-5		120	100%
Chlorophénols	2,4,5 trichlorophénol	95-95-4		122	99%
Chlorophénols	2,4,6 trichlorophénol	88-06-2		122	99%
COHV	Chlorure de vinyle	75-01-4		128	100%
BTEX	Xylènes (Somme o,m,p)	1330-20-7		129	100%
Métaux	Zinc et ses composés	7440-66-6		133	100%
Métaux	Cuivre et ses composés	7440-50-8		134	100%
Métaux	Chrome et ses composés	7440-47-3		136	99%
Organoétains	Triphénylétain cation	668-34-8		125,126,127	98%
Organoétains	Dibutylétain cation	1002-53-5		49,50,51	98%
Organoétains	Monobutylétain cation	78763-54-9		x	98%
Autres substances					
HAP	Acénaphène	83-32-9			95%
Nitro aromatiques	Nitrobenzène	98-95-3			95%
Nitro aromatiques	2-nitrotoluène	88-72-2			95%
COHV	Hexachloropentadiène	77-47-4			83%
Alkylphénols	4-tert-butylphénol	98-54-4			94%

¹ Liste des 33 substances prioritaires de la DCE (Directive 2000/60/CE)

² Liste des substances dangereuses pour le milieu aquatique selon la Directive 76/464/CEE.

³ Pourcentage d'échantillons où la substance a été recherchée sur les 3600 échantillons prélevés et analysés.

Annexe 2 : Substances de la liste nationale non recherchées lors de la 1ère phase de l'action 3RSDE dans la région Champagne-Ardenne

Famille	Paramètre	N° CAS
HAP	Acénaphène	83-32-9
Chlorobenzènes	1-chloro-2-nitrobenzène	89-21-4
Chlorobenzènes	1-chloro-3-nitrobenzène	88-73-3
Chlorobenzènes	1-chloro-4-nitrobenzène	121-73-3
Chlorotoluène	2-chlorotoluène	95-49-8
Chlorotoluène	3-chlorotoluène	108-41-8
Chlorotoluène	4-chlorotoluène	106-43-4
Nitro aromatiques	Nitrobenzène	98-95-3
Nitro aromatiques	2-nitrotoluène	88-72-2
COHV	Hexachloropentadiène	77-47-4
COHV	Chloropropène	126-99-8
COHV	3-chloroprène	107-05-1
COHV	Hexachloroéthane	67-72-1
COHV	1,1,2,2 tétrachloroéthane	79-34-5
Chlorophénols	2,4,6 trichlorophénol	88-06-2
Alkylphénols	4-tert-butylphénol	98-54-4
Aniline	4-chloro-2-nitroaniline	89-63-4
Autres	Biphényle	92-52-4
Autres	Epichlorhydrine	106-89-8

Annexe 3 : Répartition des prélèvements réalisés par type de matrice et selon l'activité des sites concernés

Activité	Rejets	Eaux « amont » ¹	Nombre total de prélèvements réalisés
Abattoir	37	1	38
Autre	153	4	157
Centrale nucléaire	11	5	16
Centrale thermique	22	6	28
Chimie et parachimie	384	35	419
Cimenterie	7		7
Etablissement Hospitalier	45		45
Fabrication de peintures, de pigments, de colorants, de plastiques	58	2	60
Industrie agroalimentaire (produits d'origine animale)	143	10	153
Industrie agroalimentaire (produits d'origine végétale)	333	11	344
Industrie pétrolière	47	3	50
Industrie pharmaceutique et phytosanitaire	89	7	96
Installations nucléaires	10		10
Métallurgie	246	16	262
Papeterie et pâte à papier	135	43	178
Station d'épuration mixte ou industrielle ICPE	40	11	51
Station d'épuration urbaine	173	92	265
Traitement de surface, revêtement de surface	734	11	745
Traitement des cuirs et peaux	43	2	45
Traitement des textiles	161	2	163
Traitement et stockage des déchets	271	7	278
Travail mécanique des métaux	120	1	121
Verrerie, cristallerie	66	2	68
Total	3328	271	3599

¹ Il s'agit de prélèvements réalisés dans le milieu naturel (eaux de rivières ou de forage), sur le réseau d'eau potable, ou, pour les stations d'épuration en particulier, sur l'effluent entrant avant traitement.

Annexe 4 : Répartition des rejets industriels analysé par nature d'exutoire et selon l'activité des sites concernés

Activité	Rejets non raccordés	Nb sites correspondant	Rejets raccordés	Nb sites correspondant	Total
Abattoir	18		19		37
Autre	77		76		153
Chimie et parachimie	236		148		384
Cimenterie	7				7
Etablissement Hospitalier			45		45
Fabrication de peintures, de pigments, de colorants, de plastiques	33		25		58
Industrie agroalimentaire (produits d'origine animale)	87		56		143
Industrie agroalimentaire (produits d'origine végétale)	173		160		333
Industrie pétrolière	44		3		47
Industrie pharmaceutique et phytosanitaire	30		59		89
Installations nucléaires	9		1		10
Métallurgie	195		51		246
Papeterie et pâte à papier	126		9		135
Traitement de surface, revêtement de surface	411		323		734
Traitement des cuirs et peaux	10		33		43
Traitement des textiles	46		115		161
Traitement et stockage des déchets	135		136		271
Travail mécanique des métaux	53		67		120
Verrerie, cristallerie	43		23		66
Total	1733		1349		3082

Annexe 5 : Evolution des limites de quantification au cours de l'action RSDE

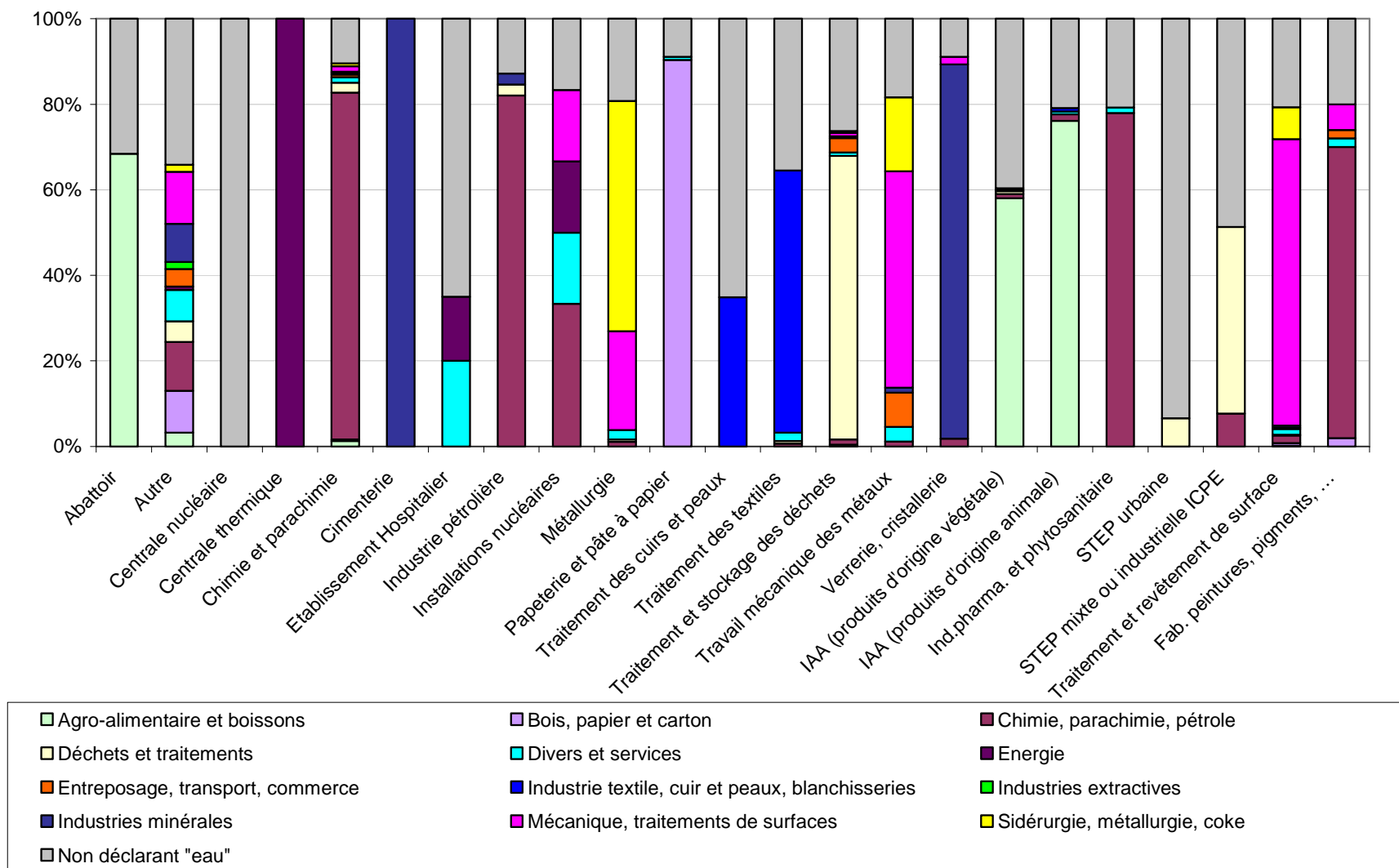
Substances	Numéro CAS	LQ provisoire proposée par INERIS en 2004 (µg/l) [valeur LQ obtenue par 50% des labos à valeur obtenue par 70% des labos] issue de 157 fichiers	Bilan LQ 2005 (µg/l) [valeur LQ obtenue par 50% des labos à valeur obtenue par 70% des labos] issu de 927 fichiers	Bilan LQ en 2007 (µg/l) [valeur LQ obtenue par 50% des labos à valeur obtenue par 70% des labos] issu de 2797 fichiers
Tributylétain cation	36643-28-4	0,02	0.02 à 0.05	0.02 à 0.05
Dibutylétain cation	1002-53-5	0,02	0.02 à 0.05	0.02 à 0.05
Monobutylétain cation	78763-54-9	0,02	0.02 à 0.05	0.02 à 0.05
Triphénylétain cation	668-34-8	0,01 à 0,02	0.02 à 0.05	0.02 à 0.05
Cadmium et ses composés	7440-43-9	2	1 à 2	2
Plomb et ses composés	7439-92-1	5 à 10	5	5 à 10
Mercure et ses composés	7439-97-8	0,1 à 1	0.05	0.5 à 1
Nickel et ses composés	7440-02-0	10	10	10
Arsenic et ses composés	7440-38-2	1 à 5	1 à 5	5
Chrome et ses composés	7440-47-3	5 à 10	5 à 10	5 à 10
Cuivre et ses composés	7440-50-8	5 à 20	5 à 20	10
Zinc et ses composés	7440-66-6	10 à 20	10 à 20	10
HAP total		0,01	s.o	s.o
Benzo (a) Pyrène	50-32-8	0,01	0.01 à 0.02	0.01
Benzo (b) Fluoranthène	205-99-2	0,01	0.01 à 0.02	0.01
Benzo (g,h,i) Pérylène	191-24-2	0,01	0.01 à 0.03	0.01 à 0.02
Benzo (k) Fluoranthène	207-08-9	0,01	0.01 à 0.02	0.01
Indeno (1,2,3-cd) Pyrène	193-39-5	0,01	0.01 à 0.03	0.01 à 0.025
Anthracène	120-12-7	0,01 à 0,05	0.01 à 0.05	0.01 à 0.02
Naphtalène	91-20-3	0,05	0.05	0.05
Fluoranthène	206-44-0	0,01	0.01 à 0.02	0.01 à 0.02
Acénaphène	83-32-9	0,01 à 0,05	0.01 à 0.05	0.01 à 0.02
PCB (somme des congénères)	1336-36-3	s.o	s.o	s.o
PCB 28		0,02	0.02 à 0.03	0.01 à 0.02
PCB 52		0,02	0.02 à 0.03	0.01 à 0.02
PCB 101		0,02	0.02 à 0.03	0.01 à 0.02
PCB 118		0,02	0.02 à 0.03	0.01 à 0.02
PCB 138		0,02	0.02 à 0.03	0.01 à 0.02
PCB 153		0,02	0.02 à 0.03	0.01 à 0.02
PCB 180		0,02	0.02 à 0.03	0.01 à 0.02
Hexachlorobenzène	118-74-1	0,02	0.01 à 0.03	0.01 à 0.02

Substances	Numéro CAS	LQ provisoire proposée par INERIS en 2004 (µg/l) [valeur LQ obtenue par 50% des labos à valeur obtenue par 70% des labos] issue de 157 fichiers	Bilan LQ 2005 (µg/l) [valeur LQ obtenue par 50% des labos à valeur obtenue par 70% des labos] issu de 927 fichiers	Bilan LQ en 2007 (µg/l) [valeur LQ obtenue par 50% des labos à valeur obtenue par 70% des labos] issu de 2797 fichiers
Pentachlorobenzène	608-93-5	0,02 à 0,05	0.03 à 1	0.02 à 0.05
Trichlorobenzènes (mélange technique)	12002-48-1	s.o	s.o	s.o
1,2,4 trichlorobenzène	120-82-1	0,1 à 1	0.25 à 1	1
1,2,3 trichlorobenzène	87-61-6	0,1 à 1	0.25 à 1	1
1,3,5 trichlorobenzène	108-70-3	0,01 à 1	0.25 à 1	1
Chlorobenzène	108-90-7	1	0.5 à 2	1
Dichlorobenzènes (sommes des isomères)	25321-22-6	s.o	s.o	s.o
1,2 dichlorobenzène	95-50-1	1	0.5 à 1	1
1,3 dichlorobenzène	541-73-1	1	0.5 à 1	1
1,4 dichlorobenzène	106-46-7	1	1	1
Tétrachlorobenzènes (somme des isomères)	12408-10-5	s.o	s.o	s.o
1,2,4,5 tétrachlorobenzène	95-94-3	0,01 à 0,5	0.05 à 0.5	0.05 à 0.1
1-chloro-2-nitrobenzène	88-73-3	0,05 à 1	0.1 à 0.5	0.1 à 0.5
1-chloro-3-nitrobenzène	121-73-3	0,03 à 1	0.1 à 0.5	0.1 à 0.5
1-chloro-4-nitrobenzène	100-00-05	0,03 à 1	0.1 à 0.5	0.1 à 0.5
Chlorotoluène (somme des 3 isomères)		s.o	s.o	s.o
2-chlorotoluène	95-49-8	0,5 à 2	1 à 2	1
3-chlorotoluène	108-41-8	0,5 à 2	0.5 à 2	1
4-chlorotoluène	106-43-4	0,5 à 2	0.5 à 1	1
Nitrobenzène	98-95-3	1 à 10	1 à 5	0.2 à 1
2-nitrotoluène	88-72-2	2,5 à 10	1 à 2.5	0.2 à 1
Benzène	71-43-2	1	1 à 2	2
Ethylbenzène	100-41-4	1	1	1 à 2
Isopropylbenzène	98-82-8	1 à 2,5	1 à 2.5	1 à 2
Toluène	108-88-3	1	1	1 à 2
Xylènes (Somme o,m,p)	1330-20-7	1 à 3	1 à 2	2 à 3
Hexachloropentadiène	77-47-4	0,2 à 5	0.1 à 0.5	0.1 à 1
1,2 dichloroéthane	107-06-2	2 à 10	1 à 5	2 à 10
Chlorure de méthylène	75-09-2	10	5 à 10	5 à 10
Hexachlorobutadiène	87-68-3	0,5	0.5 à 1	0.5 à 1

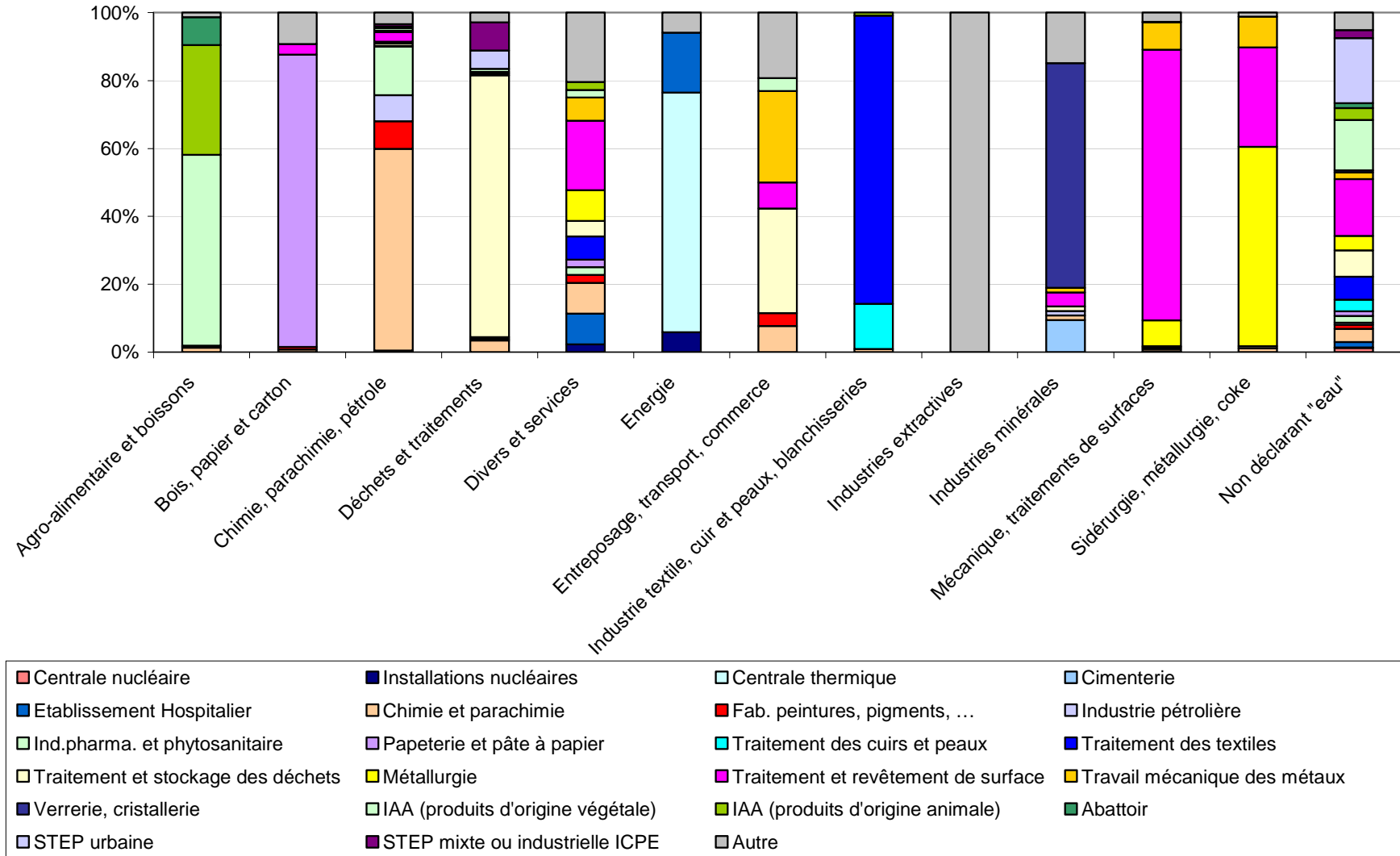
Substances	Numéro CAS	LQ provisoire proposée par INERIS en 2004 (µg/l) [valeur LQ obtenue par 50% des labos à valeur obtenue par 70% des labos] issue de 157 fichiers	Bilan LQ 2005 (µg/l) [valeur LQ obtenue par 50% des labos à valeur obtenue par 70% des labos] issu de 927 fichiers	Bilan LQ en 2007 (µg/l) [valeur LQ obtenue par 50% des labos à valeur obtenue par 70% des labos] issu de 2797 fichiers
Chloroforme	67-66-3	1	0.5 à 1	1
Tétrachlorure de carbone	56-23-5	0,1 à 0,5	0.5	0.5 à 1
Chloroprène	126-99-8	1 à 10	1 à 5	1 à 5
3-chloroprène (chlorure d'allyle)	107-05-1	1 à 5	1 à 5	1 à 5
1,1 dichloroéthane	75-34-3	2 à 10	2.5 à 10	2 à 10
1,1 dichloroéthylène	75-35-4	1 à 5	1 à 5	2 à 5
1,2 dichloroéthylène	540-59-0	10	2 à 10	2 à 10
Hexachloroéthane	67-72-1	1	1	1
1,1,2,2 tétrachloroéthane	79-34-5	0,5 à 5	0.5 à 5	1 à 5
Tétrachloroéthylène	127-18-4	0,5 à 1	0.5 à 1	0.5 à 1
1,1,1 trichloroéthane	71-55-6	0,5 à 1	0.5 à 1	0.5 à 1
1,1,2 trichloroéthane	79-00-5	1 à 5	1 à 5	1 à 5
Trichloroéthylène	79-01-6	0,5	0.5	0.5 à 1
Chlorure de vinyle	75-01-4	0,5 à 5	2.5 à 5	1 à 5
Pentachlorophénol	87-86-5	1	0.1 à 0.5	0.1 à 0.5
4-chloro-3-méthylphénol	59-50-7	0,1 à 0,5	0.1 à 0.5	0.1 à 0.5
Chlorophénols (somme des 3 isomères)	25167-80-0	s.o	s.o	s.o
2 chlorophénol	95-57-8	0,05 à 0,5	0.1 à 0.5	0.1 à 0.5
3 chlorophénol	108-43-0	0,1 à 0,5	0.1 à 0.5	0.1 à 0.5
4 chlorophénol	106-48-9	0,1 à 0,5	0.1 à 0.5	0.1 à 0.5
Dichlorophénols (somme des 6 isomères)		s.o	s.o	s.o
2,4 dichlorophénol	120-83-2	0,05 à 0,5	0.1 à 0.5	0.1 à 0.5
Trichlorophénols (somme des isomères)	25167-82-2	s.o	s.o	s.o
2,4,5 trichlorophénol	95-95-4	0,05 à 0,5	0.1 à 0.5	0.1 à 0.5
2,4,6 trichlorophénol	88-06-2	0,05 à 0,5	0.1 à 0.5	0.1 à 0.5
Nonylphénols	25154-52-3	s.o	s.o	s.o
4-(para)-nonylphénol	84852-15-3	0,1 à 0,5	0.1 à 0.5	0.1 à 0.2
Octylphénols (para-tert-octylphénol)	140-66-9	0,2 à 0,5	0.1 à 0.2	0.1 à 0.2
4-tert-butylphénol	98-54-4	0,2	0.1 à 0.2	0.1 à 0.2

Substances	Numéro CAS	LQ provisoire proposée par INERIS en 2004 (µg/l) [valeur LQ obtenue par 50% des labos à valeur obtenue par 70% des labos] issue de 157 fichiers	Bilan LQ 2005 (µg/l) [valeur LQ obtenue par 50% des labos à valeur obtenue par 70% des labos] issu de 927 fichiers	Bilan LQ en 2007 (µg/l) [valeur LQ obtenue par 50% des labos à valeur obtenue par 70% des labos] issu de 2797 fichiers
Chloroanilines (somme des 3 isomères)		s.o	s.o	s.o
2 chloroaniline	95-51-2	0,1 à 1	0.1 à 0.3	0.1 à 0.3
3 chloroaniline	108-42-9	0,2 à 1	0.2 à 0.5	0.1 à 0.3
4 chloroaniline	106-47-8	0,1 à 1	0.2 à 0.5	0.1 à 0.3
4-chloro-2 nitroaniline	89-63-4	0,1 à 2	0.1 à 0.3	0.1 à 0.3
3,4 dichloroaniline	95-76-1	0,1 à 1	0.2 à 0.5	0.1 à 0.3
Diphényléthers bromés (total)		s.o	s.o	s.o
Pentabromodiphényléther	32534-81-9	0,1 à 2	0.05 à 0.5	0.05 à 0.5
Octabromodiphényléther	32536-52-0	0,1	0.5 à 1	0.1 à 0.5
Décabromodiphényléther	1163-19-5	0,1	0.1 à 1	0.1 à 0.5
Alachlore	15972-60-8	0,05	0.02 à 0.05	0.05
Atrazine	1912-24-9	0,02 à 0,05	0.03 à 0.05	0.03 à 0.05
Chlorfenvinphos	470-90-6	0,1	0.05 à 0.1	0.05 à 0.1
Chlorpyrifos	2921-88-2	0,1	0.02 à 0.1	0.05 à 0.1
Diuron	330-54-1	0,02 à 0,05	0.05	0.05
Endosulfan (total)	115-29-7	s.o	s.o	s.o
alpha Endosulfan	959-98-8	0,02	0.02 à 0.04	0.02
béta Endosulfan		0,02	0.02 à 0.04	0.02
Hexachlorocyclohexane (total)	608-73-1	s.o	s.o	s.o
gamma isomère - Lindane	58-89-9	0,02	0.02	0.02
alpha Hexachlorocyclohexane		0,02	0.02 à 0.03	0.02
Isoproturon	34123-59-6	0,05	0.05	0.05
Simazine	122-34-9	0,02 à 0,05	0.03 à 0.05	0.03 à 0.05
Trifluraline	1582-09-8	0,05 à 0,1	0.05	0.05 à 0.1
Chloroalcanes C10-C13	85535-84-8	1 à 10	10 à 20	10 à 20
Biphényle	92-52-4	0,2	0.05 à 0.02	0.05 à 0.2
Acide chloroacétique	79-11-8	10 à 500	10 à 50	25 à 500
Epichlorhydrine	106-89-8	0,5 à 10	0.5 à 2	0.5 à 5
Tributylphosphate	126-73-8	0,2	0.1 à 0.2	0.1 à 0.2
Di (2-éthylhexyl)phtalate	117-81-7	1 à 10	1 à 2	0.5 à 2

Annexe 6 : Répartition des établissements de l'échantillon au sein des activités RSDE en fonction des activités GIDIC



Annexe 7 : Répartition des établissements de l'échantillon au sein des activités GIDIC en fonction des activités RSDE



Annexe 8 : Nombre de flux corrigés à partir des résultats de la campagne d'analyses complémentaires de 2007

Famille	Nombre de flux moyens calculés	Nombre de cas où flux de la campagne 2 pris en compte		Nombre de cas où flux uniquement en campagne 2	Nombre de flux de la campagne 1 supprimés
		Flux 2> flux 1	Flux 2< flux1		
Métaux	79	60		178	
Acides Organiques	1			12	
Alkylphénols	5	3		30	
Aniline	1			3	
Autres		1		7	
Benzène Toluène Ethylbenzène Xylène (BTEX)	12	8	1	48	
Chlorobenzènes	2	3		16	3
Chlorophénols	10	7	1	85	
Chlorotoluène	1			1	
Composés organiques Halogénés Volatils (COHV)	37	22	1	35	
Diphényléthers bromés					
Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)	9	12		66	
Nitro aromatiques	1			3	
Organoétains		1		5	
Pesticides	2	1		13	
Phosphates		1		4	
Phtalates	4		38		13
PolyChloro Biphényles (PCB)	2				
Total	166	119	41	506	16

Annexe 9 : Répartition des 813 sites participant à l'action RSDE n'ayant pas déclaré leurs émissions dans l'eau en 2005

Secteur d'activité RSDE	Nombre de sites
STEP urbaine	156
Traitement et revêtement de surface	136
IAA (produits d'origine végétale)	121
Traitement et stockage des déchets	63
Traitement des textiles	55
Autre	42
Métallurgie	35
Chimie et parachimie	32
IAA (produits d'origine animale)	28
Traitement des cuirs et peaux	28
STEP mixte ou industrielle ICPE	19
Travail mécanique des métaux	16
Ind.pharma. et phytosanitaire	16
Etablissement Hospitalier	13
Abattoir	11
Fab. peintures, pigments, ...	10
Centrale nucléaire	10
Papeterie et pâte à papier	11
Industrie pétrolière	5
Verrerie, cristallerie	5
Installations nucléaires	1
Total	813

Annexe 10 : Fréquences de quantification des 106 substances recherchées dans les rejets des sites industriels, des stations d'épuration et des centres de production d'électricité¹

Famille	Substance	Pourcentage de sites concernés par la présence de la substance à des teneurs quantifiables ²				
		Industries non raccordées (1488)	Industries raccordées (1224)	STEP ICPE (39)	STEP urbaines (167)	CPE (32)
Acides Organiques	Acide chloroacétique	4,64	7,11	2,56	1,20	nq
Alkylphénols	4-(para)-nonylphénol	13,04	15,85	12,82	9,58	4,55
Alkylphénols	4-tert-butylphénol	18,68	19,53	12,82	13,17	13,64
Alkylphénols	Para-tert-octylphénol	8,27	10,54	10,26	14,37	4,55
Aniline	2 chloroaniline	1,01	3,02	2,56	1,80	nq
Aniline	3 chloroaniline	1,01	1,63	5,13	1,20	nq
Aniline	3,4 dichloroaniline	2,42	2,37	nq	4,19	nq
Aniline	4 chloroaniline	0,87	1,72	nq	1,20	nq
Aniline	4-chloro-2 nitroaniline	0,40	0,98	2,56	1,20	nq
Autres	Biphényle	8,60	13,07	2,56	2,40	nq
Autres	Chloroalcanes C₁₀-C₁₃	0,27	0,74	nq	nq	nq
Autres	Epichlorhydrine	1,28	1,14	nq	nq	nq
BTEX	Benzène	4,70	9,40	10,26	0,60	nq
BTEX	Ethylbenzène	5,51	15,85	5,13	1,20	nq
BTEX	Isopropylbenzène	2,15	7,35	2,56	nq	nq
BTEX	Toluène	15,66	34,56	7,69	7,19	4,55
BTEX	Xylènes (Somme o,m,p)	10,82	23,45	5,13	3,59	9,09
Chlorobenzènes	1,2 dichlorobenzène	1,81	3,59	5,13	1,20	nq
Chlorobenzènes	1,2,3 trichlorobenzène	1,14	1,23	2,56	0,60	nq
Chlorobenzènes	1,2,4 trichlorobenzène	1,28	2,21	2,56	1,20	nq
Chlorobenzènes	1,2,4,5 tétrachlorobenzène	1,08	0,41	nq	nq	nq
Chlorobenzènes	1,3 dichlorobenzène	1,08	2,61	2,56	nq	nq
Chlorobenzènes	1,3,5 trichlorobenzène	0,40	0,33	2,56	nq	nq
Chlorobenzènes	1,4 dichlorobenzène	1,34	4,82	10,26	0,60	nq
Chlorobenzènes	1-chloro-2-nitrobenzène	0,60	1,14	2,56	1,20	nq
Chlorobenzènes	1-chloro-3-nitrobenzène	0,34	0,98	nq	0,60	nq
Chlorobenzènes	1-chloro-4-nitrobenzène	0,60	1,80	nq	1,80	nq
Chlorobenzènes	Chlorobenzène	2,22	5,15	5,13	0,60	nq
Chlorobenzènes	Hexachlorobenzène	1,14	1,31	nq	1,20	4,55
Chlorobenzènes	Pentachlorobenzène	1,01	0,90	nq	nq	nq

Famille	Substance	Pourcentage de sites concernés par la présence de la substance à des teneurs quantifiables ²				
		Industries non raccordées (1488)	Industries raccordées (1224)	STEP ICPE (39)	STEP urbaines (167)	CPE (32)
Chlorophénols	2 chlorophénol	3,02	4,25	2,56	1,20	nq
Chlorophénols	2,4 dichlorophénol	6,12	9,56	10,26	7,19	nq
Chlorophénols	2,4,5 trichlorophénol	3,90	2,86	2,56	1,20	nq
Chlorophénols	2,4,6 trichlorophénol	12,57	13,97	17,95	8,38	4,55
Chlorophénols	3 chlorophénol	1,34	1,14	nq	nq	nq
Chlorophénols	4 chlorophénol	2,15	4,17	5,13	7,19	nq
Chlorophénols	4-chloro-3-méthylphénol	2,55	7,27	5,13	2,40	nq
Chlorophénols	Pentachlorophénol	9,27	7,68	10,26	6,59	nq
Chlorotoluène	2-chlorotoluène	0,67	0,90	nq	nq	nq
Chlorotoluène	3-chlorotoluène	nq	0,16	nq	nq	nq
Chlorotoluène	4-chlorotoluène	0,13	0,41	nq	nq	nq
COHV	1,1 dichloroéthane	1,28	1,14	nq	nq	nq
COHV	1,1 dichloroéthylène	1,14	1,55	nq	nq	nq
COHV	1,1,1 trichloroéthane	2,42	3,27	2,56	0,60	nq
COHV	1,1,2 trichloroéthane	0,67	1,55	nq	1,20	nq
COHV	1,1,2,2 tétrachloroéthane	0,20	0,33	nq	nq	nq
COHV	1,2 dichloroéthane	2,08	2,29	5,13	nq	nq
COHV	1,2 dichloroéthylène	3,36	5,39	2,56	0,60	nq
COHV	3-chloropropène (chlorure d'allyle)	0,20	0,25	nq	nq	nq
COHV	Chloroforme	23,66	36,52	38,46	13,17	nq
COHV	Chloroprène	0,40	0,33	2,56	nq	nq
COHV	Chlorure de méthylène	8,40	13,64	12,82	7,78	nq
COHV	Chlorure de vinyle	2,15	1,47	nq	nq	nq
COHV	Hexachlorobutadiène	0,27	0,25	nq	nq	nq
COHV	Hexachloroéthane	0,07	0,08	nq	nq	nq
COHV	Hexachloropentadiène	0,60	0,90	nq	nq	nq
COHV	Tétrachloroéthylène	8,47	12,42	10,26	11,38	9,09
COHV	Tétrachlorure de carbone	1,75	3,27	7,69	0,60	nq
COHV	Trichloroéthylène	11,09	13,56	10,26	0,60	nq
BDE	Décabromodiphényléther	7,12	7,19	7,69	4,19	18,18
BDE	Octabromodiphényléther	3,97	5,56	2,56	2,40	13,64
BDE	Pentabromodiphényléther	8,40	8,82	17,95	4,19	18,18
HAP	Acénaphène	12,77	14,95	7,69	7,78	4,55

Familie	Substance	Pourcentage de sites concernés par la présence de la substance à des teneurs quantifiables ²				
		Industries non raccordées (1488)	Industries raccordées (1224)	STEP ICPE (39)	STEP urbaines (167)	CPE (32)
HAP	Anthracène	11,69	14,87	nq	2,40	9,09
HAP	Benzo (a) Pyrène	8,00	9,89	nq	7,78	4,55
HAP	Benzo (b) Fluoranthène	11,09	13,15	nq	8,38	9,09
HAP	Benzo (g,h,i) Pérylène	7,86	8,50	nq	4,19	4,55
HAP	Benzo (k) Fluoranthène	6,18	7,35	nq	0,60	4,55
HAP	Fluoranthène	24,66	31,37	2,56	18,56	18,18
HAP	Indeno (1,2,3-cd) Pyrène	6,18	6,78	2,56	5,39	4,55
HAP	Naphtalène	22,85	32,03	15,38	23,35	13,64
Métaux	Arsenic et ses composés	29,77	24,84	33,33	16,77	40,91
Métaux	Cadmium et ses composés	11,96	13,56	5,13	3,59	4,55
Métaux	Chrome et ses composés	39,99	54,74	38,46	14,37	18,18
Métaux	Cuivre et ses composés	61,22	76,88	56,41	48,50	63,64
Métaux	Mercure et ses composés	11,42	13,81	2,56	5,39	nq
Métaux	Nickel et ses composés	48,12	54,25	28,21	15,57	22,73
Métaux	Plomb et ses composés	28,63	40,60	28,21	29,94	31,82
Métaux	Zinc et ses composés	81,18	90,93	84,62	89,22	77,27
Nitro aromatiques	2-nitrotoluène	1,21	2,29	2,56	nq	nq
Nitro aromatiques	Nitrobenzène	1,55	2,78	2,56	0,60	nq
Organoétains	Dibutylétain cation	13,98	19,61	2,56	5,99	4,55
Organoétains	Monobutylétain cation	16,47	21,24	10,26	19,76	4,55
Organoétains	Tributylétain cation	3,83	7,35	nq	0,60	nq
Organoétains	Triphénylétain cation	2,08	3,51	nq	nq	nq
Pesticides	Alachlore	1,95	0,90	nq	1,80	nq
Pesticides	alpha Endosulfan	0,40	0,25	nq	0,60	nq
Pesticides	alpha Hexachlorocyclohexane	1,81	0,98	2,56	1,20	nq
Pesticides	Atrazine	8,47	4,25	12,82	10,78	13,64
Pesticides	béta Endosulfan	1,08	0,41	nq	1,20	nq
Pesticides	Chlorfenvinphos	0,74	0,90	nq	0,60	nq
Pesticides	Chlorpyrifos	1,14	1,55	nq	2,99	nq
Pesticides	Diuron	10,89	6,86	30,77	44,31	36,36
Pesticides	gamma isomère - Lindane	2,42	2,29	5,13	9,58	4,55
Pesticides	Isoproturon	2,62	1,96	nq	6,59	18,18

Famille	Substance	Pourcentage de sites concernés par la présence de la substance à des teneurs quantifiables ²				
		Industries non raccordées (1488)	Industries raccordées (1224)	STEP ICPE (39)	STEP urbaines (167)	CPE (32)
Pesticides	Simazine	4,44	3,43	5,13	4,19	4,55
Pesticides	Trifluraline	0,34	0,33	nq	0,60	nq
Phosphates	Tributylphosphate	21,24	22,06	30,77	34,13	36,36
Phtalates	Di (2-éthylhexyl)phtalate ³	29,44	47,63	12,82	22,16	9,09
PCB	PCB 101	1,81	3,19	nq	0,60	nq
PCB	PCB 118	1,95	2,53	nq	0,60	nq
PCB	PCB 138	2,15	2,94	nq	1,20	nq
PCB	PCB 153	2,22	3,10	nq	0,60	nq
PCB	PCB 180	1,61	2,29	nq	nq	nq
PCB	PCB 28	1,55	2,04	nq	0,60	nq
PCB	PCB 52	1,48	1,80	nq	nq	nq

⁽¹⁾ en nombre d'établissements

⁽²⁾ nq : non quantifiée

⁽³⁾ seules les teneurs supérieures à 10µg/L sont prises en compte

