

**ACTION NATIONALE DE RECHERCHE ET DE REDUCTION DES
REJETS DE SUBSTANCES DANGEREUSES DANS L'EAU PAR
LES INSTALLATIONS CLASSEES
ET LES STATIONS D'EPURATION URBAINES**

RAPPORT D'ETAPE

**REGION PROVENCE, ALPES, COTE D'AZUR
2002 - 2006**

RESULTATS FACTUELS DE LA CAMPAGNE

DECEMBRE 2007

TABLE DES MATIERES

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUCTION..... | 5 |
| 2. CADRE DE LA CAMPAGNE..... | 6 |
| 2.1 CADRE RÉGLEMENTAIRE | 6 |
| 2.2 ORGANISATION | 6 |
| 2.2.1 AU NIVEAU NATIONAL..... | 6 |
| 2.2.2 AU NIVEAU DE LA RÉGION PACA..... | 7 |
| 2.3 SÉLECTION DES LABORATOIRES PRESTATAIRES | 7 |
| 2.4 LES SUBSTANCES RECHERCHÉES | 7 |
| 2.5 DÉROULEMENT DE LA CAMPAGNE DE MESURE | 8 |
| 2.6 ÉTABLISSEMENTS CONCERNÉS..... | 9 |
| 2.7 CARACTÉRISTIQUES DU POINT DE REJETS | 9 |
| 3. INCERTITUDES SUR LES RESULTATS | 11 |
| 3.1 AVERTISSEMENT | 11 |
| 3.2 INCERTITUDES LIÉES AUX PRÉLÈVEMENTS | 11 |
| 3.3 INCERTITUDES LIÉES AUX ANALYSES | 11 |
| 3.4 LIMITES DE L'APPROCHE FLUX TOTAL / FLUX ADMISSIBLE POUR L'ÉVALUATION DES RISQUES | 11 |
| 4. SYNTHÈSE GÉNÉRALE..... | 13 |
| 4.1 SUBSTANCES PRÉSENTES DANS LES REJETS..... | 13 |
| 4.2 SUBSTANCES QUANTIFIÉES DANS LES « EAUX AMONT » | 14 |
| 4.3 SUBSTANCES NON DÉTECTÉES | 15 |
| 4.4 FRÉQUENCE DE QUANTIFICATION DES SUBSTANCES..... | 15 |
| 4.5 FLUX TOTAUX ET PRINCIPAUX FLUX REJETÉS PAR SUBSTANCE | 16 |
| 5. EVALUATION DES RISQUES | 18 |
| 5.1.1 MÉTHODOLOGIE | 18 |
| 5.1.2 CAS PARTICULIERS DES REJETS EN MER OU VERS DES ÉTANGS..... | 18 |
| 5.1.3 RÉSULTATS..... | 19 |
| 5.2 TESTS ÉCOTOXICOLOGIQUES | 22 |
| 5.3 DIAGNOSTIC « MILIEU » POUR LES EAUX DE SURFACE..... | 22 |
| 5.4 DÉPASSEMENT DES NQE | 22 |
| 5.4.1 DIAGNOSTIC « MILIEU » POUR LES MÉTAUX (AS, CD, CR, CU, PB, ME, NI ET ZN)..... | 23 |
| 5.4.2 DIAGNOSTIC « MILIEU » POUR LES REJETS EN MER..... | 24 |
| 6. CONCLUSION..... | 26 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Figure 1 : Répartition des points de prélèvement réalisés au cours de la campagne en PACA..... | 10 |
| Figure 2 : Substances quantifiées dans plus de 25% des rejets des 182 établissements de PACA | 16 |
| Figure 3 : Principaux flux de substances dangereuses rejetées (flux total par substance > 5 kg/j)..... | 17 |
| Figure 4 : Principaux flux de substances dangereuses rejetées (flux total par substance compris entre 1 et 5 kg/j) | 17 |
| Figure 5 : Substances responsables du déclassement de certaines masses d'eau (dépassement de la NQE) | 23 |
| Figure 6 : Evaluation des pressions engendrées par les établissements de la campagne sur le milieu pour les métaux . | 24 |
| Figure 7 : Evaluation des pressions engendrées par les rejets en mer sur le milieu..... | 25 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|--|----|
| Tableau 1 : Synthèse des substances quantifiées dans les rejets mesurés en PACA..... | 13 |
| Tableau 2 : Substances quantifiées en entrée et en sortie des 25 stations d'épuration..... | 14 |
| Tableau 3 : Substances organiques responsables d'un impact potentiel..... | 19 |
| Tableau 4 : Métaux responsables d'un impact potentiel | 20 |
| Tableau 5 : Impacts identifiées pour les rejets en mer, vers des étangs ou des canaux..... | 21 |

LISTE DES ABREVIATIONS

| | |
|-------------------|---|
| AE RM&C | Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée & Corse |
| CSD | Campagne Substances Dangereuses |
| DCE | Directive Cadre sur l'Eau |
| DE | Direction de l'Eau |
| DEHP | Di (2-éthylhexyl)phtalates |
| DPPR | Direction de la Prévention des Pollutions et des Risques |
| DRIRE | Directions Régionales de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement |
| EC | Etat Chimique |
| HAP | Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques |
| INERIS | Institut National de l'Environnement et des Risques industriels |
| ICPE ¹ | Installations classées pour la protection de l'environnement (Cf. code de l'environnement) |
| LD | Limite de détection |
| LQ | Limite de quantification |
| MEDD | Ministère de l'écologie et du développement durable (actuellement MEDAD : Ministère de l'Ecologie, du Développement et de l'Aménagement Durable) |
| n. q. | Substance non quantifiée |
| NQ | Norme de qualité |
| NQE | Norme de qualité environnementale |
| PACA | Provence Alpes Côte d'Azur |
| PNAR | Programme national de prévention et de réduction de la pollution des eaux par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique |
| PVC | Chlorure de PolyVinyle |
| RNB | Réseau National de Bassin |
| RCB | Réseau Complémentaire de Bassin |
| SDP | Substances Dangereuses Prioritaires |
| SP | Substances Prioritaires |
| TTS | Traitement de surface |
| VLE | Valeurs limites d'émissions |

¹ Selon l'article 511-1 du Code de l'Environnement, les installations classées sont les usines, les ateliers, les dépôts, les chantiers, et d'une manière générale toutes les installations exploitées ou détenues par toute personne physique ou morale, publique ou privée, pouvant présenter des dangers ou des inconvénients pour la commodité, la santé, la sécurité, la salubrité publique, l'agriculture, l'environnement, la conservation des sites et des monuments, ainsi que des éléments du patrimoine archéologique.

1. INTRODUCTION

Les **pollutions toxiques des milieux aquatiques** sont à l'origine d'**impacts environnementaux** dont les effets peuvent être irréversibles pour les écosystèmes : disparition des espèces, contamination de la chaîne trophique... Outre l'aspect patrimonial (appauvrissement de la biodiversité), les **conséquences sanitaires** peuvent également être importantes, voire même mortelles.

La préservation de la qualité de l'eau et des milieux aquatiques est donc un **enjeu majeur** pour notre société ainsi que pour les générations futures. Elle est cependant rendue particulièrement difficile par la **diversité des sources de pollution** : agricoles, industrielles (ICPE,..), urbaines...

L'**industrie** a entrepris depuis de nombreuses années des efforts importants afin de réduire et de surveiller les volumes de polluants rejetés dans le milieu aquatique. Ces actions, aux résultats probants, ont porté jusqu'à présent sur les polluants les mieux connus (matières en suspension, oxydables, azotées,...). Des polluants moins connus, présents en faibles quantités mais toxiques pour les organismes aquatiques ou la santé humaine à faibles ou très faibles concentrations, doivent faire l'objet d'investigations plus approfondies dans le but d'identifier les émetteurs et de mettre en œuvre les mesures de réduction des rejets nécessaires.

La **Directive 76/464/CEE du 4 mai 1976**, codifiée par la **Directive européenne 2006/11/CE**, concernant la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique, et la **Directive Cadre sur l'Eau** du 23 octobre 2000 (2000/60/CE) établissent des listes de substances à contrôler et dont les rejets (de toutes origines) doivent être **réduits**, voire, pour certaines substances, totalement **supprimés**.

Par la **circulaire du 4 février 2002** le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD) a lancé l'Action Nationale de Recherche et de Réduction des Rejets de Substances Dangereuses dans l'Eau par les installations classées.

L'objectif de cette action est, sur une durée de 5 ans, de rechercher les rejets de 106 substances dangereuses dans les effluents aqueux d'environ 5000 installations classées au niveau national puis de définir les mesures nécessaires pour réduire voire supprimer les rejets identifiés comme présentant un risque pour l'eau : l'action a été déclinée par région.

Concernant le bassin Rhône-Méditerranée et Corse, près de 1200 installations classées ont été sélectionnées pour cette action. Une fois la phase d'acquisition des données terminée, les exploitations régionales et bassin permettront de dégager les actions de réduction ou de suppression à mener aux différentes échelles d'action ; site industriel, agglomération, territoire, bassin...

En PACA, Environnement-Industrie a été maître d'ouvrage de cette opération par délégation de l'Agence de l'Eau et sous l'autorité du Comité de Pilotage régional.

Le présent document est un point d'étape de cette campagne réalisée sur la région **Provence, Alpes, Côte d'Azur** entre 2003 et 2006. Il concerne l'exploitation globale des résultats d'analyses des rejets aqueux de **156 établissements classés (ICPE)** et de **26 stations d'épuration urbaines**.

Les analyses étant basées sur des prélèvements sur une seule journée, il faut se garder d'en faire une interprétation statistique

2. CADRE DE LA CAMPAGNE

2.1 CADRE REGLEMENTAIRE

Plusieurs textes juridiques concernent la limitation de rejets de substances dites toxiques, persistantes et bioaccumulables dans le but de protéger les milieux aquatiques contre cette pollution. Les objectifs poursuivis par ces directives sont aussi bien des **objectifs rejets** (réduction et suppression des rejets de certaines substances) que des **objectifs milieux** (réduction ou suppression de la pollution des eaux).

- ✓ la **Directive 76-464 du 4 mai 1976**, codifiée par la **Directive Européenne 2006/11/CE**, fixe des objectifs de réduction voire d'élimination de la pollution des eaux pour 132 substances. Deux listes ont été établies :
- ✓ la **Liste I** comprenant 18 substances sélectionnées en raison de leur caractère toxique, persistant et bioaccumulable et pour lesquelles l'objectif est l'élimination de la pollution des eaux par ces substances ;
- ✓ la **Liste II** comprenant 114 substances qui présentent des effets nuisibles, limités à une zone géographique restreinte et pour lesquelles l'objectif est la réduction de la pollution des eaux par ces substances.
- ✓ la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) du 23 octobre 2000 a permis d'établir un cadre européen pour la protection des eaux : elle rappelle et renforce les orientations communautaires relatives au bon état des écosystèmes aquatiques. L'article 16 de la DCE vise à renforcer la protection de l'environnement aquatique par des mesures spécifiques sur les rejets. Une liste de 33 substances ou familles de substances (soit 39 substances individuelles) réparties en deux classes a été établie :
- ✓ les substances prioritaires, au nombre de 24 substances individuelles, pour lesquelles l'objectif est de réduire progressivement les rejets, les émissions et les pertes pour 2015. Elles présentent un risque significatif pour ou via l'environnement aquatique. 8 substances de la liste I de la directive 76/464 qui ne sont pas reprises dans les listes de substances prioritaires ou dangereuses prioritaires sont également visées par cet objectif.
- ✓ Les substances dangereuses prioritaires, au nombre de 15 substances individuelles, pour lesquelles l'objectif est de supprimer progressivement les rejets, les émissions et les pertes d'ici 20 ans. Il s'agit de substances présentant également un risque significatif pour ou via l'environnement aquatique, mais également de substances préoccupantes selon la législation communautaire ou les accords internationaux.

Par ailleurs, l'article 4 demande aux Etats membres de mettre en œuvre les mesures nécessaires pour prévenir la détérioration de toutes les masses d'eau, ce qui se traduit pour les pollutions toxiques de la façon suivante :

- ✓ respect des normes de qualité environnementale pour des polluants spécifiques qui sont les substances visées par la liste II de la directive 76/464.

la **Circulaire du 4 février 2002** engage les régions à réaliser un état des lieux en mettant en place une Action Nationale de Recherche et de Réduction des Rejets de Substances Dangereuses dans l'Eau par les installations classées (AN3RSDE). Les résultats de cet état des lieux devant déboucher sur la mise en œuvre d'actions de réduction et/ou de suppression de certaines substances dans les rejets des ICPE.

2.2 ORGANISATION

2.2.1 Au niveau national

L'action est coordonnée, au niveau national, par un comité de pilotage constitué de l'ensemble des partenaires intéressés par l'opération (Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD), Directions Régionales de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement (DRIRE), Agences de l'Eau, représentants des entreprises, associations de protection de l'environnement, l'Institut National de l'Environnement et des RISques industriels (INERIS), etc.).

Ce comité est à l'origine du cahier des charges technique des opérations à mener à l'échelon régional. Il est également chargé de définir les modalités de gestion des données (constitution d'une base de données nationale des résultats) et de leur exploitation au niveau national .

L'INERIS apporte une aide technique au MEDD ainsi qu'aux comités de pilotage régionaux pour le suivi de l'opération, l'exploitation des résultats, et l'élaboration des tableaux de bord régionaux et nationaux. L'INERIS a également créé un site Web (<http://rsde.ineris.fr>) permettant la consultation en ligne des informations relatives à cette action.

2.2.2 Au niveau de la région PACA

Les différents comités de pilotage régionaux animés par les DRIRE ont été mis en place dès 2002. Ils réunissent l'ensemble des partenaires concernés par l'opération.

Concernant la région PACA, le comité de pilotage est constitué des organismes suivants :

- ✓ les services de l'Etat (DRIRE, DIREN, MISE – DDE Arrondissement Maritime 13) ;
- ✓ l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée & Corse ;
- ✓ Environnement Industrie, travaillant comme structure relais afin de promouvoir l'action auprès des exploitants ;
- ✓ la Chambre Régionale de Commerce et d'Industrie ;
- ✓ VINIFLHOR ex ONIVINS;
- ✓ des associations de protection de l'environnement (UDVN 13).

Le rôle du comité de pilotage est de prendre des décisions concertées sur les modalités concrètes de réalisation de l'action : présélection des établissements de la région dont les rejets sont mesurés, sélection des laboratoires prestataires, exploitation et restitution des résultats.

Pour coordonner les actions dans les différentes régions du bassin Rhône-Méditerranée, un comité de pilotage de bassin, animé par l'Agence de l'Eau RM&C a également été mis en place en 2002.

2.3 SELECTION DES LABORATOIRES PRESTATAIRES

Conformément au cahier des charges technique national, le prestataire doit être un laboratoire d'analyses **agréé par le MEDD**, bénéficiant au minimum des agréments de type 2 (Eaux résiduaires), 3 (Eaux naturelles et résiduaires: composés minéraux et traces) et 4 (Eaux naturelles et résiduaires: micropolluants organiques). L'agrément 13 est également requis pour les prestataires de tests d'écotoxicité.

Après la consultation de 12 laboratoires susceptibles d'effectuer les analyses, deux laboratoires ont été sélectionnés par le comité de pilotage pour la **réalisation des opérations de prélèvement et d'analyse** :

- ✓ **CERECO** : les rejets de 79 établissements ont été analysés par ce laboratoire ;
- ✓ IRH Environnement : les rejets de 102 établissements ont été analysés par ce laboratoire. A noter que, parmi ces établissements, 3 ICPE et 19 stations d'épuration avaient participé à une précédente campagne d'analyses réalisées par IRH en 2002 ;

Remarque : le Laboratoire d'Analyses Départemental de la Drôme a également réalisé le prélèvement et les analyses du rejet à la demande d'un exploitant .

2.4 LES SUBSTANCES RECHERCHEES

106 substances individuelles (listées en Annexe 1) sont obligatoirement recherchées dans les rejets de chaque établissement sélectionné pour la campagne, dont :

- ✓ 58 substances de la liste des substances dangereuses pour le milieu aquatique issue de la Directive 76/464/CEE, mesurées lors d'inventaires précédents des rejets de substances dangereuses dans les eaux et/ou voisines chimiques et analytiques des 33 substances prioritaires de la DCE ;
- ✓ Toutes les substances appartenant à la liste de 33 substances ou groupe de substances prioritaires de la DCE ;
- ✓ 5 autres 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, sont mesurés dans chacun des rejets. L'objectif est de vérifier la représentativité de l'activité de l'entreprise le jour du prélèvement.

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

Enfin, en complément des analyses physico-chimiques, **31 ICPE** ont vu leurs effluents soumis à 3 tests d'écotoxicité :

- ✓ Test daphnies aigu (Norme NF EN ISO 6341 sur 24 heures) ;
- ✓ Test cériodaphnies chronique (Norme NF T90-376 sur 7 jours) ;
- ✓ Test algues chronique (Norme NF T90-375 sur 72 heures).

Les 19 stations d'épuration et les 3 ICPE ayant participé à la précédente campagne de 2002 avaient également dû réaliser des tests d'écotoxicité (test **daphnies** et test **algues**). Leurs résultats seront également exploités.

2.5 DEROULEMENT DE LA CAMPAGNE DE MESURE

Les établissements sélectionnés par le comité de pilotage régional sont informés de la procédure à suivre pour la réalisation concrète de l'opération. C'est ensuite **sur la base du volontariat** que les exploitants effectuent l'ensemble des démarches pour faire réaliser les campagnes de prélèvement et d'analyse de leurs rejets. Les établissements reçoivent alors une aide financière, à hauteur de 50% des frais engagés, par l'Agence de l'Eau.

Conformément au cahier des charges technique national, les opérations comprennent :

➤ **UNE VISITE PRELIMINAIRE :**

Le laboratoire prestataire responsable des prélèvements, qui a été choisi au préalable par l'exploitant, réalise une visite préliminaire de l'établissement. Cette visite a plusieurs objectifs :

- ✓ Définir avec l'exploitant le ou les points de rejets terminaux de l'établissement à considérer, et les modalités de prélèvement des échantillons ;
- ✓ Fixer la durée de la mesure en fonction des caractéristiques des rejets de l'établissement. En général, le prélèvement est réalisé sur 24h et doit correspondre à l'activité normale de l'établissement ;
- ✓ 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.

La visite préliminaire se conclut par la rédaction d'un compte-rendu adressé par le prestataire, à l'exploitant, au maître d'ouvrage, à la DRIRE et à l'Agence de l'Eau. Ces derniers expriment leur avis sur les points de prélèvement choisis. Dès approbation du compte-rendu, le prestataire peut débiter la campagne de prélèvement.

➤ **UN PRELEVEMENT DANS LES CONDITIONS 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 ;
- ✓ Envoi sous 24h des échantillons (refroidis à 4°C) vers le laboratoire d'analyses.

Les opérations de prélèvement et d'échantillonnage ont été réalisées selon les normes ISO 5667-1, 2, 3 et 10 (guide général pour l'établissement des programmes d'échantillonnage, sur les techniques d'échantillonnage, pour la conservation et la manipulation des échantillons et pour l'échantillonnage des eaux résiduaires).

➤ **LES ANALYSES CHIMIQUES ET LES TESTS ECOTOXICOLOGIQUES :**

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.

➤ LA BASE DES DONNEES :

Les résultats sont enfin enregistrés dans une base de données nationale construite et gérée par l'INERIS pour le compte du MEDD.

Une extraction des données régionales est ensuite demandée à l'INERIS afin d'exploiter les résultats de la région PACA.

A noter que les corrections effectuées sur les données extraites de la base nationale, notamment en ce qui concerne les données administratives et les données liées aux points de mesure des rejets des établissements concernés, ont été renvoyées à l'INERIS.

2.6 ETABLISSEMENTS CONCERNES

En début d'action, 261 établissements classés (ICPE) ont été sélectionnés par le Comité de Pilotage régional pour effectuer des analyses de leurs effluents. **Les critères de sélection** sont :

- ✓ les établissements possédant au moins une des rubriques de la nomenclature des installations classées reprises à l'annexe 3 de la Circulaire du 4 février 2002 ;
- ✓ la présence constatée de substances polluantes dans le milieu ;
- ✓ la sensibilité du milieu récepteur, en fonction de son débit, de sa vocation ... ;
- ✓ le milieu récepteur signalé par le SDAGE ;
- ✓ le secteur géographique faisant l'objet d'une opération concertée (SAGE, contrat de rivière) ;
- ✓ la présence constatée de substances polluantes dans les rejets ;
- ✓ la présence de substances polluantes dans les rejets d'établissements exerçant une activité similaire ;
- ✓ la présence supposée de substances polluantes et l'absence de données sur les rejets de l'établissement ;
- ✓ la diversité des substances dangereuses présentes dans l'établissement ;
- ✓ l'absence de traitement de dépollution des effluents aqueux.

Sur ces 261 installations classées :

56 ont été écartées par l'absence de rejets (du à l'envoi en centre de traitement notamment) ;

- ✓ 49 n'ont pas été retenues car correspondant à des caves vinicoles dont la production était non significative ou à des établissements en cessation d'activité ;
- ✓ 156 dont les effluents ont été réellement mesurés (3 issus de la campagne d'analyses de 2002).

A l'origine de l'action, seules les installations classées étaient concernées. A la suite d'une décision du comité de pilotage national d'élargir le champ de l'action à d'autres installations, et en particulier aux stations d'épuration urbaines, 7 stations d'épuration ont été sélectionnés et sont entrées dans cette démarche volontaire. A noter également que les résultats de 19 stations d'épuration ayant participé à la précédente campagne d'analyse de 2002 ont été exploités au cours de cette étude.

Au final, l'exploitation des résultats concerne l'analyse des rejets de 156 établissements et de 26 stations d'épuration sur la région PACA répartis dans 16 secteurs (cf tableau en Annexe 3).

On note que les principaux secteurs d'activité de la région PACA représentés dans cette étude sont les secteurs de l'« agroalimentaire » (caves viti – vinicoles), de la « chimie » et du « traitement de surface ». Une part importante des rejets analysés concerne également les stations d'épuration. On constate enfin que 86% des établissements sont situés sur les départements des Bouches-du-Rhône, du Vaucluse et des Alpes-Maritimes.

2.7 CARACTERISTIQUES DU POINT DE REJETS

Au total, **228 prélèvements** ont été réalisés dont **199** correspondent à des **points de rejet** vers le milieu naturel ou vers des réseaux collectifs d'eaux résiduaires : pour certains établissements, plusieurs points de rejet ont fait l'objet de prélèvements. A noter qu'un prélèvement a été effectué dans une entreprise pour analyser la qualité de leurs effluents recyclés (pas de rejet).

Les **rejets analysés** sont principalement des eaux utilisées au cours de procédés (avec ou sans traitement au préalable) ou comme eaux de refroidissement, des eaux pluviales ainsi que des eaux sanitaires.

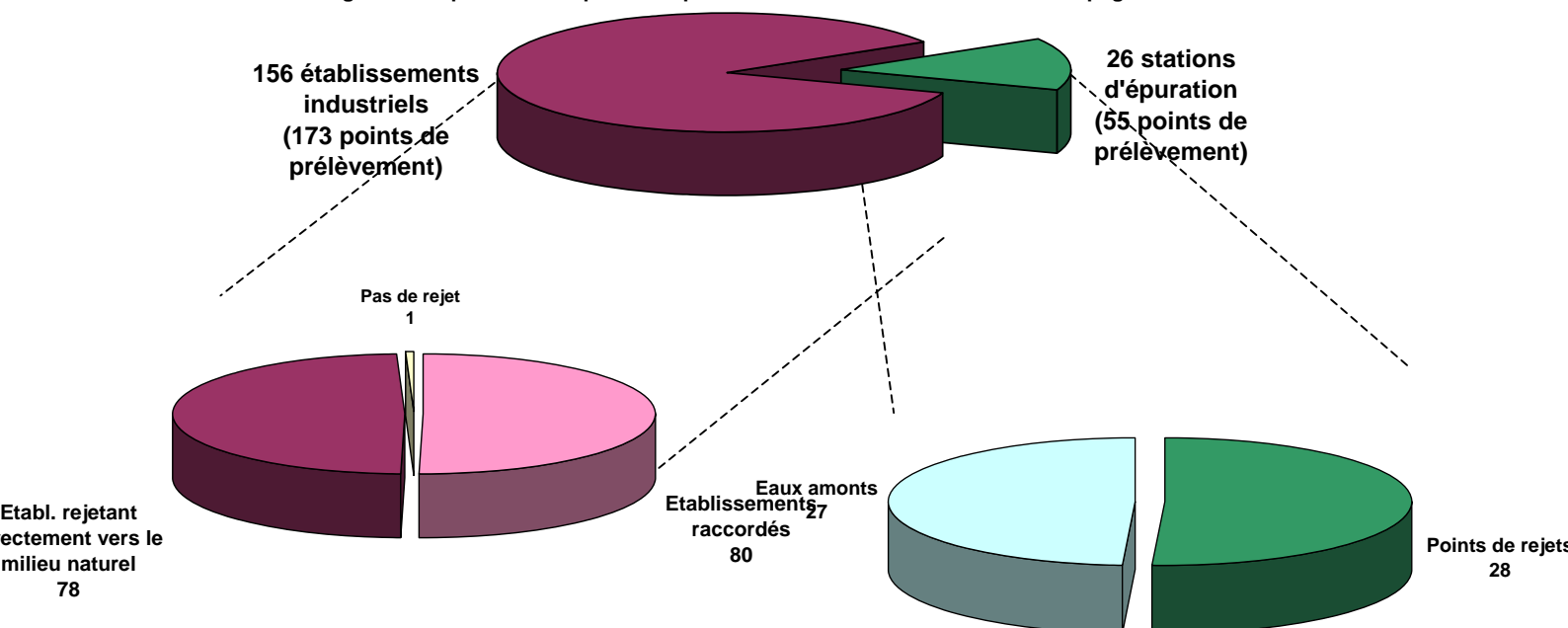
A noter que les épandages ont été considérés comme des rejets directs vers le milieu naturel.

Les **28** points de prélèvement restant correspondent aux eaux amont avant traitement de 25 stations d'épuration ainsi qu'à une eau amont utilisée dans le procédé d'une ICPE. Ces prélèvements n'ont pas été pris en compte lors des différentes exploitations réalisées au cours de cette étude. Les résultats seront en revanche utilisés pour approfondir les objectifs de suppression et de réduction si ces établissements sont concernés.

Les **rejets directs** tout comme les **rejets raccordés** à un réseau d'assainissement sont traités dans cette étude. Il sera utile, pour l'évaluation des pressions engendrées par ces rejets sur les milieux aquatiques, de préciser quels sont les micropolluants originaires d'une ICPE qui sont émis vers des stations d'épuration et ceux émis directement vers le milieu naturel, et dans quelles proportions. De la même façon, cette distinction servira à la préparation des programmes d'actions de suppression ou de réduction des pollutions.

Le **taux de raccordement** des **156 établissements** à un réseau d'assainissement est de **51%**. A noter que trois établissements émettent deux types de rejets : un rejet direct et un rejet raccordé. Il sera en particulier intéressant d'étudier les rejets de 49 établissements dont les stations d'épuration auxquelles ils sont raccordés ont également participé à la campagne d'analyses.

Figure 1 : Répartition des points de prélèvement réalisés au cours de la campagne en PACA



3. INCERTITUDES SUR LES RESULTATS

Cette partie est destinée à appréhender au mieux les données qui ont été exploitées pour cette étude et 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 campagne.

Les limites de l'approche utilisée pour évaluer les risques générés par le rejet d'une substance seront également explicitées dans ce paragraphe.

3.1 AVERTISSEMENT

Il est tout d'abord important de rappeler que l'échantillon n'est prélevé sur le site que sur une durée de 24h et **ne représente donc que l'activité journalière de l'établissement pendant la campagne de mesure**. Il reste par conséquent difficile d'extrapoler les flux journaliers des substances rejetées sur une année.

3.2 INCERTITUDES LIEES AUX PRELEVEMENTS

Les prélèvements ont été réalisés par des prestataires expérimentés selon des méthodes normalisées.

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, peut être un facteur d'erreur.

Ces éventuelles contaminations d'échantillons ont été vérifiées par la réalisation de « blancs de matériel » par les prestataires tous les 5 à 10 prélèvements. Ces blancs ne montrent pas de problème de contamination, y compris pour le DEHP, composant du PVC.

3.3 INCERTITUDES LIEES AUX ANALYSES

Sur les 106 substances à analyser dans le cadre de cette action, on remarque que les laboratoires utilisent parfois des techniques analytiques différentes et, par conséquent, proposent des limites de détection et de quantification différentes selon le composé analysé et la technique employée.

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

D'autre part, 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. La sensibilité des mesures est donc accrue, notamment lorsqu'il s'agit de matrices complexes, ce qui est souvent le cas pour des effluents.

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 serait comprise entre les deux limites de quantification proposées par ces prestataires, la substance ne serait quantifiée que par l'un des deux laboratoires.

3.4 LIMITES DE L'APPROCHE FLUX TOTAL / FLUX ADMISSIBLE POUR L'EVALUATION DES RISQUES

Le rapport **flux total / flux admissible** est un outil indispensable pour appréhender la notion de risque généré par une substance. Il faut cependant l'utiliser avec précaution.

En effet, l'utilisation de ce rapport calculé pour chaque substance constitue une **approche partielle** de l'évaluation de l'impact d'un rejet sur le milieu aquatique.

- ✓ **Les valeurs des normes de qualité environnementale (NQE) peuvent** évoluer en fonction de l'acquisition de connaissances supplémentaires sur la toxicité des substances;
- ✓ Le rapport flux total / flux admissible estime le risque lié à une substance et ne tient pas compte des effets dus à la présence conjointe de plusieurs substances dangereuses dans le milieu aquatique. En effet, la présence d'une substance peut accroître l'effet toxique d'une autre substance (on parle alors d'effet synergique) ou au contraire l'inhiber (effet antagoniste). Un rejet contenant un mélange de substances toxiques peut donc présenter un

risque pour l'environnement même si les rapports flux/flux admissible évalués pour chaque substance du mélange sont inférieurs à un ;

- ✓ **Enfin, concernant certains métaux (As, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn), leurs normes de qualité dépendent du fond géochimique sur eau du milieu naturel. Etant difficile d'évaluer ce bruit de fond pour chacune des masses d'eau de la région PACA, le calcul du rapport flux / flux admissible sera effectué à partir de la valeur fixe de la norme de qualité et ne rendra donc compte que du risque ajouté par l'établissement ou la station urbaine sur le milieu récepteur.**

4. SYNTHÈSE GÉNÉRALE

Ce paragraphe correspond à une synthèse globale des différents résultats d'analyses effectuées sur les rejets des 182 établissements de la campagne substances dangereuses (CSD) en région PACA.

Plusieurs informations relatives aux flux des micropolluants rejetés par les ICPE ou les STEP sont ainsi disponibles, ainsi que la liste des principaux émetteurs. L'analyse des enjeux écotoxicologiques permettra également de connaître les établissements responsables d'un impact potentiel sur le milieu récepteur et les milieux concernés.

Cette synthèse préliminaire des résultats a pour but d'apporter des éléments de réflexion sur la méthodologie à suivre quant à la programmation des actions de suppression et de réduction des rejets de micropolluants à engager sur la région PACA.

A retenir :

Les substances appartenant à la liste des substances prioritaires de la DCE sont clairement identifiées, tout au long de ce rapport, par le **code couleur** suivant :

- Substances de la DCE dites « dangereuses prioritaires »
- Substances de la Liste I de la Directive 76/464 n'appartenant pas à la liste des substances prioritaires ou dangereuses prioritaires
- Substances de la DCE dites « prioritaires »
- Substances de la Liste II de la Directive 76/464 n'appartenant pas à la liste des substances prioritaires ou dangereuses prioritaires
- Autres substances

Pour une meilleure compréhension quant à l'origine des substances pouvant être émises par les établissements de cette région, il est conseillé de se reporter aux fiches mises à disposition par l'INERIS sur le site Internet de la campagne (http://rsde.ineris.fr/fiches_technico_eco1.php).

4.1 SUBSTANCES PRÉSENTES DANS LES REJETS

Le Tableau 1 ci-dessous résume le nombre de substances quantifiées dans les rejets urbains et des ICPE.

Tableau 1 : Synthèse des substances quantifiées dans les rejets mesurés en PACA

| Nombre de substances quantifiées au moins une fois dans les rejets mesurés | ICPE | | | Rejets des stations d'épuration (28) | |
|--|--|-----------------------|-------------|--------------------------------------|----------|
| | Rejets directs (89) | Rejets raccordés (82) | Total (171) | | |
| Parmi les 106 substances recherchées | 61 | 85 | 88 | 19 | |
| Dont : | | | | | |
| | Substances Dangereuses Prioritaires | 15 | 17 | 18 | 4 |
| | Substances de la Liste I | 3 | 3 | 3 | 2 |
| | Substances Prioritaires | 14 | 20 | 21 | 9 |
| Parmi les autres substances recherchées | 37 | 38 | 46 | 21 | |

On constate que 83% des 106 substances recherchées ont été quantifiées au moins une fois dans **les rejets des ICPE**. Parmi ces composés, on retrouve notamment **18 substances dangereuses prioritaires**, **3 substances de la liste I** et **21 substances prioritaires**.

Le nombre de substances quantifiées par rejet des ICPE varie de **1** à **39**, la moyenne étant de **10 substances par rejet**.

Le nombre moyen de substances quantifiées est légèrement plus important pour les rejets raccordés que pour les rejets directs.

En ce qui concerne les rejets des stations d'épuration, seulement 33% des substances recherchées sont quantifiées dont **4 substances dangereuses prioritaires**, **2 substances de la liste I** et **9 substances prioritaires**. Le nombre moyen de substances quantifiées par rejet est de **8** (le nombre de substances retrouvées par rejet variant de 1 à 28). On rappelle que le nombre de stations d'épuration ayant participé à la campagne est moins important que celui des autres établissements.

Seulement **23,2% des substances quantifiées** dans les rejets raccordés sont retrouvées en sortie des **stations mixtes ou industrielles**.

On remarque enfin que **3 substances**, parmi les 106 substances recherchées, ont été retrouvées uniquement dans les rejets des stations d'épuration, il s'agit :

- ✓ du **1-chloro-3-nitrobenzène** ;
- ✓ du **1-chloro-3-nitrobenzène** ;
- ✓ du **4-chloroaniline**.

4.2 SUBSTANCES QUANTIFIEES DANS LES « EAUX AMONT »

Deux types d'eaux amont ont été analysés au cours de cette campagne :

- ✓ pour la seule ICPE où les eaux amont ont été analysées, les résultats sont les suivants : 2 des 3 substances rejetées par cet établissement sont trouvées dans les eaux amont, à savoir le mercure (1 µg/L en concentration dans les eaux amont ainsi qu'en sortie) et le chloroforme (28 µg/L en amont et 5,2 µg/L en sortie) ;
- ✓ les eaux amont de 25 stations d'épuration correspondant aux eaux entrant en station avant traitement. 33 substances ont été quantifiées en entrée de ces STEP dont 3 substances dangereuses prioritaires, 2 liste I et 11 substances prioritaires. En sortie, 33 substances sont également quantifiées dont 4 substances dangereuses prioritaires, 2 liste I et 9 substances prioritaires. Le Tableau 2 suivant résume le nombre de stations où ont été quantifiées ces 33 substances en sortie (après traitement) ainsi qu'en entrée :

Tableau 2 : Substances quantifiées en entrée et en sortie des 25 stations d'épuration

| Substance | Nb de STEP où la subst. a été quantifiée en amont | Nb de STEP où la subst. a été quantifiée en sortie |
|----------------------------------|---|--|
| Pentachlorophénol | 12 | 15 |
| Nonylphénols | 17 | 13 |
| 2,4,6 trichlorophénol | 13 | 13 |
| Zinc et ses composés | 25 | 12 |
| Toluène | 13 | 11 |
| Ethylbenzène | 10 | 10 |
| Mercure et ses composés | 7 | 6 |
| Di (2-éthylhexyl)phtalate | 6 | 6 |
| 2,4 dichlorophénol | 5 | 6 |
| Cuivre et ses composés | 19 | 4 |
| Arsenic et ses composés | 12 | 4 |
| 2,4,5 trichlorophénol | 3 | 4 |
| Tributylphosphate | 3 | 4 |
| Diuron | non quantifiée | 4 |
| Chloroforme | 4 | 3 |
| Naphtalène | 1 | 3 |
| Dichlorométhane | 1 | 3 |

| Substance | Nb de STEP où la subst. a été quantifiée en amont | Nb de STEP où la subst. a été quantifiée en sortie |
|-------------------------|---|--|
| Dibutylétain cation | non quantifiée | 3 |
| Monobutylétain cation | non quantifiée | 3 |
| Tétrachloroéthylène | 5 | 2 |
| Acénaphène | non quantifiée | 2 |
| 1,4 dichlorobenzène | 4 | 1 |
| 1-chloro-4-nitrobenzène | 4 | 1 |
| Xylènes (Somme o,m,p) | 4 | 1 |
| Octylphénols | 4 | 1 |
| gamma isomère - Lindane | 2 | 1 |
| 1,2 dichlorobenzène | 1 | 1 |
| 1-chloro-3-nitrobenzène | 1 | 1 |
| Trichloroéthylène | 1 | 1 |
| Benzène | non quantifiée | 1 |
| 4-tert-butylphénol | non quantifiée | 1 |
| 4 chloroaniline | non quantifiée | 1 |
| Alachlore | non quantifiée | 1 |

Remarque : les prélèvements des eaux amont sont réalisés en même temps que ceux des effluents, on ne tient donc pas compte du temps de séjour des eaux dans la STEP. Il est par conséquent difficile d'interpréter ces résultats, en particulier si l'on veut établir des taux d'abattement pour ces substances.

4.3 SUBSTANCES NON DETECTEES

Dix huit substances n'ont pas été détectées suite à l'analyse des rejets des ICPE sur la région PACA. Il s'agit en particulier :

- ✓ des substances de la famille des organoétains, des chlorotoluènes et des chlorobenzènes ; on note parallèlement leur faible utilisation à l'heure actuelle par les entreprises. La mise sur le marché et l'emploi de certains de ces composés sont d'ailleurs interdits en France ;
- ✓ un des 12 pesticides analysés pour cette campagne (la trifluraline) ;
- ✓ des substances de la famille des composés organiques halogénés volatils (COHV) ; s'agissant de composés très volatils, des pertes lors du prélèvement ou de l'analyse ne sont pas à exclure malgré les précautions prises par les prestataires ;
- ✓ les chloroalcanes C10-C13 ; cela peut s'expliquer par les difficultés d'analyse posées par ces substances.

4.4 FREQUENCE DE QUANTIFICATION DES SUBSTANCES

La Figure 2 suivante représente les substances qui ont été quantifiées dans plus de 25% des rejets s et urbains concernés par cette étude. **13 substances**, dont **1 substance dangereuse prioritaire** et **6 substances prioritaires** de la DCE, sont concernées.

2 substances sont quantifiées dans plus de **la moitié des rejets** analysés : le **zinc** (72,8% des établissements) et le **cuivre** (61,4%).

De manière générale, on remarque que les métaux sont fréquemment quantifiés, notamment l'**arsenic** (48% des établissements), le **chrome** (44%), le **nickel** (44 %) et le **plomb** (34%).

On pourra noter également, en ce qui concerne les **substances de la DCE**, que le **naphtalène** et le **chloroforme** sont quantifiés dans plus de 35% des établissements ainsi que les **nonylphénols**, le **di (2-éthylhexyl)phtalate (DEHP)** et le **pentachlorophénol** dans plus de 25% des établissements. Reste enfin deux substances organiques fréquemment quantifiées, le **2,4,6-trichlorophénol** et le **toluène**.

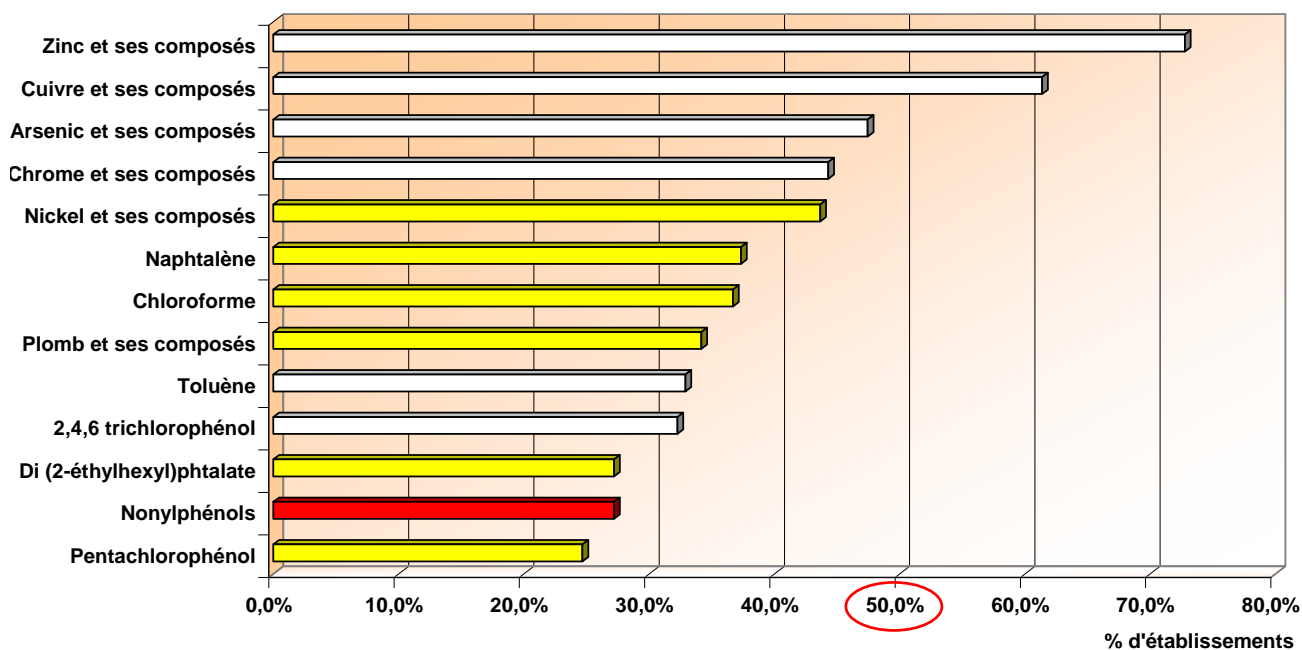


Figure 2 : Substances quantifiées dans plus de 25% des rejets des 182 établissements de PACA

4.5 FLUX TOTAUX ET PRINCIPAUX FLUX REJETES PAR SUBSTANCE

Le cumul des flux rejetés par l'échantillon des 182 établissements concernés par l'action en PACA a été calculé pour chaque substance, en grammes par jour.

Le tableau en Annexe 4 liste l'ensemble des substances quantifiées dans ces rejets et les flux totaux correspondant. La contribution de l'émetteur principal dans le flux total est également indiquée ainsi que le secteur d'activité auquel il appartient et la part du flux raccordé.

Les Figure 3 et Figure 4 en représentent des extraits pour les substances dont les flux cumulés sont supérieurs à 5 kg/j et ceux compris entre 1 et 5 kg/j.

6 substances sont rejetées avec des flux supérieurs à 5 kg/j, dont **2 substances prioritaires** (chloroforme et dichlorométhane). **11 substances** sont rejetées avec des flux compris entre 1 et 5 kg/j, dont **1 substance dangereuse prioritaire** (nonylphénols) et **4 substances prioritaires** (nickel, 1,2-dichloroéthane, DEHP et plomb) :

- ✓ les rejets de crésol (p+m), de 1,2-dichlorobenzène, de dichlorométhane et de méthyltertiaire butyléther ont principalement pour origine un seul établissement. En effet, pour chacune de ces substances, le flux rejeté par l'établissement concerné représente plus de 75% du flux régional ;
- ✓ dans une moindre mesure, le flux des principaux émetteurs de cuivre, de 2,4-diméthylphénol, de crésol (o), de 1,2-dichloroéthane, de 2-méthylphénol, de chrome et de plomb représente plus de 50% du flux régional ;
- ✓ en revanche, les rejets de zinc, de chloroforme, de nonylphénols, de nickel, de DEHP et d'arsenic, substances fréquemment quantifiées au cours de cette campagne, ne présentent pas de prédominance particulière d'un établissement.

Enfin, on constate que la part des flux rejetés par les établissements non raccordés est relativement importante puisqu'elle représente plus de 70% des flux régionaux pour ces différentes substances, hormis pour le plomb et le dichlorométhane.

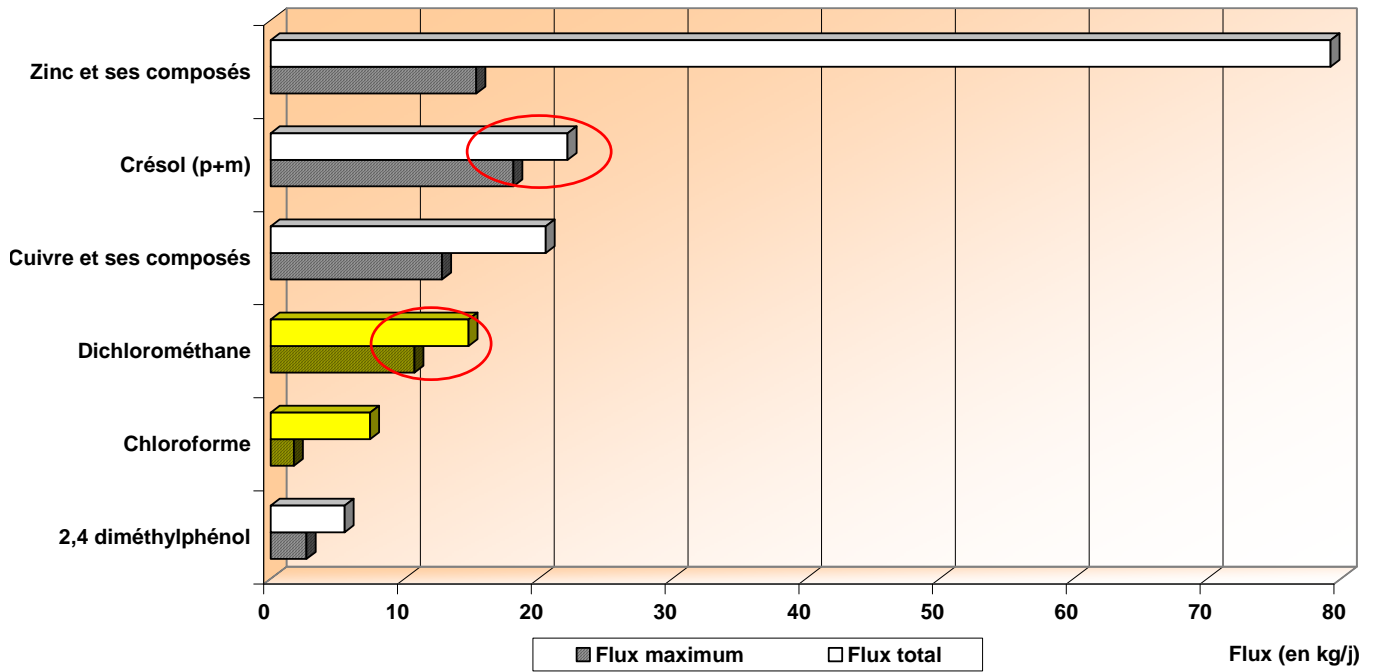
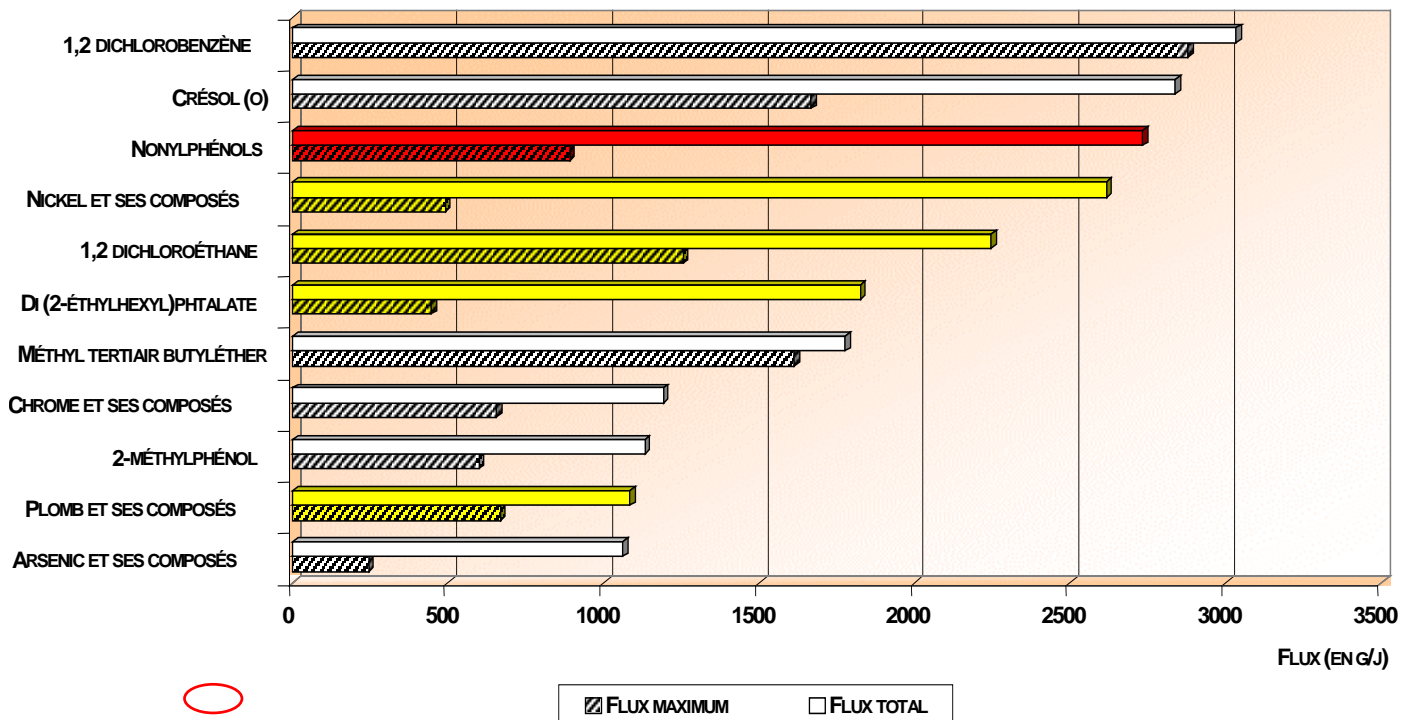


Figure 3 : Principaux flux de substances dangereuses rejetées (flux total par substance > 5 kg/j)



Substances pour lesquelles le flux rejeté par le principal émetteur représente plus de 75% du flux régional

Figure 4 : Principaux flux de substances dangereuses rejetées (flux total par substance compris entre 1 et 5 kg/j)

5. EVALUATION DES RISQUES

5.1.1 Méthodologie

L'impact d'un rejet sur le milieu aquatique dépend de la charge toxique de l'effluent ainsi que du potentiel de dilution du cours d'eau récepteur.

L'évaluation des risques consiste donc à confronter le flux total d'une substance rejetée par un établissement au flux admissible de cette substance par le milieu récepteur. Ce flux admissible est estimé de la manière suivante pour chaque point de rejet :

$$\text{Flux admissible} = \text{NQ} (\mu\text{g/L}) \times \text{débit d'étiage à l'endroit du rejet} (\text{m}^3/\text{j})$$

où NQ = norme de qualité de la substance

Si le **flux total / flux admissible > 1** : on considère qu'il y a un **risque d'effet délétère pour le milieu**. Plus ce rapport est élevé, plus l'impact est jugé important.

Les débits des cours d'eau situés sur le bassin Rhône-Méditerranée ont été obtenus à partir d'une modélisation cartographique, nommée MOSQUITEAU (modélisation sur la qualité des cours d'eau), tenant compte des débits mesurés sur les différentes stations hydrométriques de la région. Cette modélisation permet d'estimer le débit du cours d'eau au niveau exact du point de rejet de l'établissement concerné.

Le débit utilisé pour les calculs du rapport *flux total / flux admissible* correspond au débit d'étiage quinquennal (QMNA5) : il s'agit du débit minimum annuel moyen sur 30 jours consécutifs sur une fréquence quinquennale. Il permet ainsi de couvrir les conditions climatiques les plus défavorables.

A noter que les rejets vers des bassins d'orage ou des bassins d'infiltration (4 établissements concernés) n'ont pas été pris en compte pour cette évaluation des risques dans la mesure où les effluents ne sont pas rejetés vers un cours d'eau en particulier : aucun débit d'étiage ne peut par conséquent être utilisé pour le calcul du rapport flux / flux admissible.

L'approche **flux total / flux admissible** n'est pas directement applicable dans le cas des **rejets raccordés** car l'effet épuratoire de la station à laquelle est raccordé le rejet ne serait pas pris en compte, ni l'additivité des flux des substances arrivant dans la station.

Toutefois, il peut être intéressant d'appliquer cette méthodologie afin d'avoir une idée des impacts potentiels sur le milieu aquatique qu'auraient ces rejets si la station ne fonctionnait pas ou si le rejet n'avait pas été raccordé. Il s'agit par conséquent d'évaluer l'impact théorique des rejets des ICPE raccordés en faisant abstraction du passage en station d'épuration c'est à dire en calculant le rapport **flux total / flux admissible** au point exutoire du réseau vers le milieu naturel (aval de la station d'épuration).

5.1.2 Cas particuliers des rejets en mer ou vers des étangs

Cette méthode d'évaluation des risques **n'est pas transposable à des rejets en mer** ou en zone côtière dans la mesure où l'influence de la marée joue un rôle primordial dans l'estimation des concentrations d'exposition. De plus, il n'existe pas de débit d'étiage permettant de calculer un rapport flux total / flux admissible.

La cellule mixte IFREMER / INERIS d'analyse des risques chimiques en milieu marin (cellule ARC) a développé des outils d'évaluation² adaptés à ces milieux spécifiques et a en particulier déterminé un taux de dilution de l'effluent dans le milieu récepteur pouvant être pris en compte afin d'évaluer la concentration de la substance dans **un champ proche du rejet**, qu'on appellera concentration prédite dans l'environnement (PEC).

L'évaluation du risque d'exposition consiste donc à calculer cette PEC à partir de la concentration mesurée dans l'effluent en tenant compte d'un facteur de dilution :

- ✓ **de 100 pour les rejets en mer ;**

² ANALYSE DU RISQUE EN MILIEU MARIN : L'APPROCHE METHODOLOGIQUE EUROPEENNE – M. MARCHAND ET C. TISSIER – INSTITUT FRANÇAIS DE RECHERCHE POUR L'EXPLOITATION DE LA MER (IFREMER) ET INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES (INERIS) – 2006

- ✓ de 10 pour les rejets vers des lagunes.

De plus, l'utilisation des valeurs seuil 'eau douce' en milieu marin tendrait à sous estimer les impacts potentiels des substances considérées. Par conséquent, de nouvelles valeurs seuil, correspondant aux normes de qualité définies pour les eaux marines dans le cas de rejet en mer et les eaux de transition dans le cas de rejet vers des lagunes, sont utilisées. Ces NQ ne sont disponibles que pour certaines **substances dangereuses prioritaires** et **substances prioritaires** de la DCE.

Cette fois-ci, l'évaluation des risques consiste à confronter ces deux concentrations en calculant le rapport suivant :

| | | |
|---|---|--|
| Pour les rejets en rivière : | $\frac{PEC}{NQ} = \frac{C/1}{NQ_{rivières}}$ | |
| Pour les rejets en mer : | $\frac{PEC}{NQ} = \frac{C/100}{NQ_{marines}}$ | |
| Pour les rejets vers des lagunes : | $\frac{PEC}{NQ} = \frac{C/10}{NQ_{transition}}$ | |

où C = concentration de la substance dans l'effluent

Si la **PEC / NQ > 1** : on considère qu'il y a **un risque d'effet délétère pour le milieu**. Plus ce rapport est élevé, plus l'impact est jugé important.

5.1.3 Résultats

Tableau 3 : Substances organiques responsables d'un impact potentiel

| Substance | Nb d'établissements resp. d'un impact (R > 1) | Nombre de masse d'eau impactées (R > 1) |
|---|---|---|
| Di (2-éthylhexyl)phtalate | 13 | 10 |
| Dichlorométhane | 7 | 6 |
| Tributylétain cation | 6 | 6 |
| Nonylphénols | 6 | 5 |
| Chloroforme | 5 | 5 |
| Trichlorophénols | 4 | 3 |
| Octylphénols (para-tert-octylphénol) | 4 | 3 |
| Phénanthrène | 3 | 3 |
| 1,2 dichloroéthane | 3 | 2 |
| Diuron | 2 | 2 |
| Trichloroéthylène | 2 | 2 |
| Phénol | 2 | 2 |
| 1,2 dichlorobenzène | 2 | 1 |
| 4-tert-butylphénol | 2 | 1 |
| Acénaphène | 2 | 1 |
| Naphtalène | 2 | 1 |
| 1,1 dichloroéthane | 1 | 1 |
| 2 chloroaniline | 1 | 1 |
| 3 chloroaniline | 1 | 1 |
| 4-(para)-nonylphénol | 1 | 1 |
| Benzène | 1 | 1 |

| Substance | Nb d'établissements resp. d'un impact (R > 1) | Nombre de masse d'eau impactées (R > 1) |
|-------------------------------|---|---|
| Benzo(a)anthracène | 1 | 1 |
| Chlorure de vinyle | 1 | 1 |
| Chrysène | 1 | 1 |
| Dibutylphtalate | 1 | 1 |
| Ethylbenzène | 1 | 1 |
| Fluoranthène | 1 | 1 |
| Hexachlorobutadiène | 1 | 1 |
| Isopropylbenzène | 1 | 1 |
| Isoproturon | 1 | 1 |
| Pentachlorophénol | 1 | 1 |
| Pyrène | 1 | 1 |
| Toluène | 1 | 1 |
| Xylènes (Somme o,m,p) | 1 | 1 |

On constate que :

- ✓ **24 cours d'eau sont potentiellement impactés par le rejet d'au moins une substance. A noter qu'il s'agit de cours d'eau dont le débit d'étiage est relativement faible (< 0,3 m³/s), hormis sur la Durance.**
- ✓ **Les rejets de 37 établissements industriels ou urbains sont à l'origine de ces impacts potentiels. 22 d'entre eux rejettent directement vers le milieu naturel.**
- ✓ **34 substances ont un impact potentiel sur le milieu naturel suite à leur rejet, dont 9 substances dangereuses prioritaires, une substance « liste I » et 11 substances prioritaires de la DCE.**

Cette évaluation des risques potentiels a le mérite de prendre en compte la sensibilité du milieu récepteur et d'identifier les cours d'eau les plus impactés. En tenant compte uniquement des rejets directs vers le milieu naturel, le **chenal de Caronte**, le ruisseau la **Mourachonne** et la rivière la **Durance** semblent être les cours d'eau les plus impactés.

Concernant les impacts potentiels dus aux rejets de **métaux**, le tableau suivant indique le nombre de cours d'eau impactés par les rejets de ces 8 composés ainsi que le nombre d'établissements responsables de ces impacts.

- ✓ **33 cours d'eau (31 masses d'eau au total) sont potentiellement impactés par les rejets d'au moins un de ces métaux.**
- ✓ **Les rejets de 48 établissements industriels ou urbains sont à l'origine de ces impacts potentiels. 30 d'entre eux rejettent directement vers le milieu naturel.**

Les nombres d'impacts les plus importants sont situés principalement sur le **chenal de Caronte**, les ruisseaux le **Rayolet** et la **Cadière** ainsi que la rivière l'**Arc**.

Tableau 4 : Métaux responsables d'un impact potentiel

| Substance | Nb d'établissements resp. d'un impact (R > 1) | Nombre de masse d'eau impactées (R > 1) |
|-------------------------|---|---|
| Cadmium et ses composés | 1 | 1 |
| Mercure et ses composés | 5 | 5 |
| Nickel et ses composés | 5 | 5 |
| Arsenic et ses composés | 6 | 6 |
| Chrome et ses composés | 6 | 6 |
| Plomb et ses composés | 9 | 8 |

| | | |
|------------------------|----|----|
| Zinc et ses composés | 17 | 15 |
| Cuivre et ses composés | 18 | 17 |

Enfin concernant les **rejets en mer, vers des étangs ou des canaux**, plusieurs impacts potentiels ont été mis en évidence. Le Tableau 5 suivant indique, selon le type de rejet et le milieu récepteur, les substances impactantes ainsi que le nombre d'établissements potentiellement responsables de ces impacts.

Tableau 5 : Impacts identifiées pour les rejets en mer, vers des étangs ou des canaux

| Milieu récepteur | Type de rejet | Substance | Nb d'établissements resp. d'un impact (R > 1) |
|------------------|---------------|---------------------------|---|
| Mer | direct | Benzène | 1 |
| | | Nonylphénols | 8 |
| | | Tributylétain cation | 1 |
| | raccordé | béta Endosulfan | 1 |
| | | Cadmium et ses composés | 1 |
| | | Di (2-éthylhexyl)phtalate | 2 |
| | | Diuron | 1 |
| | | Mercure et ses composés | 1 |
| | | Nonylphénols | 1 |
| Etangs | direct | Chloroforme | 1 |
| | | Fluoranthène | 1 |
| | | Indeno (1,2,3-cd) Pyrène | 1 |
| | | Nickel et ses composés | 2 |
| | | Nonylphénols | 2 |
| | | Tributylétain cation | 1 |
| | raccordé | Di (2-éthylhexyl)phtalate | 1 |
| | | Naphtalène | 1 |
| | | Nonylphénols | 3 |
| Canal | direct | Cuivre et ses composés | 4 |
| | | Di (2-éthylhexyl)phtalate | 2 |
| | | Nickel et ses composés | 3 |
| | | Plomb et ses composés | 3 |
| | | Zinc et ses composés | 4 |
| | raccordé | Chrome et ses composés | 1 |
| | | Cuivre et ses composés | 1 |
| | | Nickel et ses composés | 1 |
| | | Zinc et ses composés | 3 |

5.2 TESTS ECOTOXICOLOGIQUES

Pour 34 ICPE et 19 stations d'épuration, des tests d'écotoxicité ont été réalisés : Les classes utilisées (très toxique, toxique, peu toxique et non toxique) ont été définies par Santiago et al.³ en 1986. La classe est définie, pour un rejet donné, en tenant compte de la concentration d'effet la plus sensible sur les 3 tests écotoxicologiques réalisés.

Les résultats de ces tests mettent en évidence les rejets de 14 effluents très toxiques. Parmi les établissements concernés, dix d'entre eux sont raccordés à un réseau d'assainissement.

On remarque qu'il est difficile de faire un lien entre la toxicité du rejet et le nombre ou la nature des substances quantifiées.

Par conséquent, il sera plus pertinent d'exploiter ces données écotoxicologiques à l'échelle du bassin Rhône-Méditerranée pour une meilleure analyse statistique des résultats.

5.3 DIAGNOSTIC « MILIEU » POUR LES EAUX DE SURFACE

Il est intéressant de pouvoir comparer les résultats de la campagne substances dangereuses à ceux issus du diagnostic « milieu » réalisé dans le cadre de l'évaluation de l'état chimique des eaux de surface sur les bassins RM&C : cette étude permet notamment d'identifier les établissements potentiellement émetteurs de substances dangereuses et d'engager des actions correctives directement à la source.

Cette évaluation a été établie sur la base des concentrations moyennes annuelles des 41 substances prioritaires et substances pertinentes définies par la Circulaire du 13/07/06 dans un des supports (eau ou sédiment) de plusieurs masses d'eau des bassins RM&C. Si la concentration moyenne d'au moins une de ces substances dépasse la norme de qualité environnementale (NQE) sur une station RNB/RCB, l'état chimique est considéré comme non respecté et la masse d'eau est déclassée.

Le diagnostic « milieu » permet ainsi de distinguer les substances pour lesquelles le bon état chimique n'est pas atteint et les masses d'eau concernées.

Les NQE sont respectées sur 7 stations RNB/RCB de la région PACA (sur 59 stations au total).

Remarque : A noter qu'en amont de 4 de ces stations « bon état » (Argens à Roquebrune sur Argens, Durance à Caumont sur Durance et Auzon à Monteux), 4 établissements industriels sont responsables d'impacts potentiels, d'après le calcul du rapport *flux total / flux admissible*, suite aux rejets de **tributylétain cation**, de **phénanthrène**, de **DEHP**, de **plomb**, de **cuivre**, de **zinc** et de **chrome**.

5.4 DEPASSEMENT DES NQE

Le dépassement de NQE a été observé sur 12 stations RNB/RCB de la région. La Figure 5 suivante présente le nombre de masses d'eau déclassées suite à ces dépassements de NQE dans le milieu. Au total, 12 masses d'eau sont déclassées en PACA. On fera remarquer que des impacts potentiels ont été identifiés sur 5 d'entre elles.

Remarque : Un grand nombre de masses d'eau ont été déclassées suite à la présence de HAPs. Ces substances ayant tendance à s'accumuler dans les sédiments, la pollution peut être d'origine historique et correspondre à l'accumulation d'autres pollutions plus diffuses que les seuls rejets ponctuels de ces industries : il est donc difficile d'établir un lien direct entre les rejets mesurés dans le cadre de l'action RSDE et l'état chimique des sédiments. Par conséquent, cette étude ne prendra pas en compte les résultats du diagnostic « milieu » pour les HAPs.

14 substances, pour lesquelles la concentration dans le milieu est supérieure à la norme de qualité environnementale (NQE), sont ainsi mises en évidence.

On remarque tout d'abord que pour l'une d'entre elle (le **pentachlorobenzène**), aucun établissement ayant participé à la campagne n'en rejette.

Concernant 10 autres substances (les **PCBs**, le **trichlorobenzène**, le **plomb**, les **nonylphénols**, le **nickel**, l'**isopropylbenzène**, l'**hexachlorobutadiène**, le **benzène**, le **1,4-dichlorobenzène** et le **1,2,4-trichlorobenzène**), aucune conclusion ne peut être tirée en tenant compte de l'analyse des rejets des établissements sélectionnés en PACA car aucun de ces sites ne rejettent ces substances aux endroits où les masses d'eau sont déclassées.

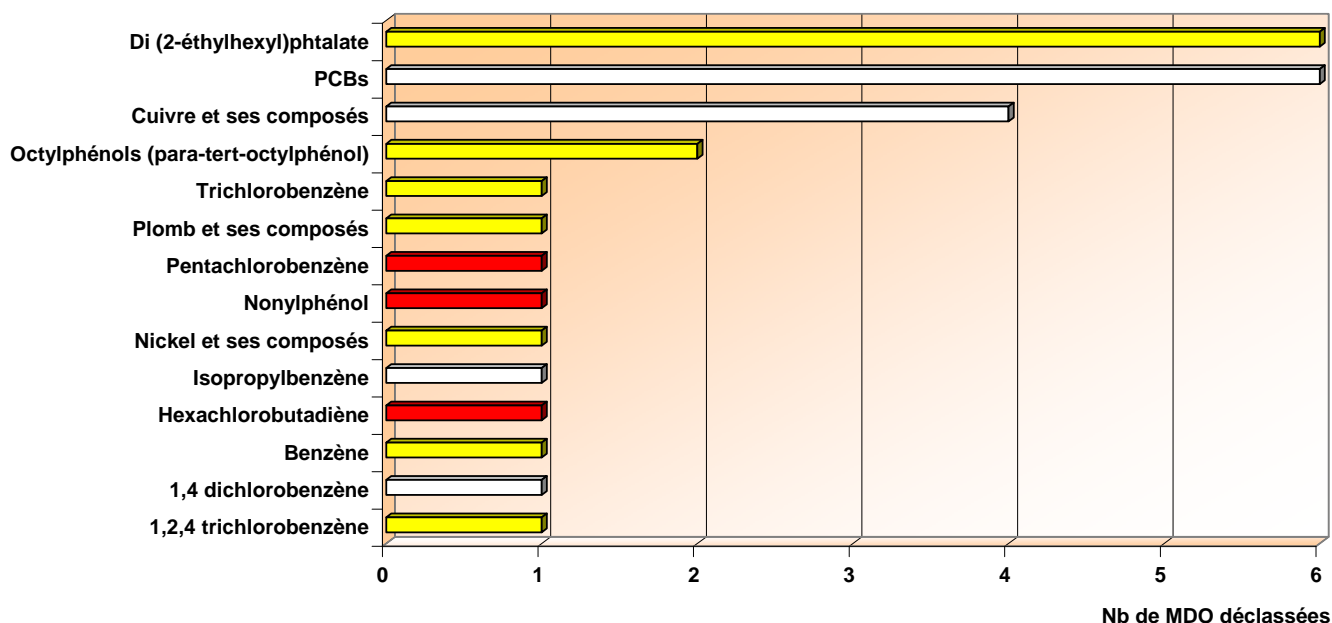


Figure 5 : Substances responsables du déclassement de certaines masses d'eau (dépassement de la NQE)

Concernant le **cuivre**, le **DEHP** et les **octylphénols**, certains établissements peuvent être identifiés comme étant à l'origine de la pollution suite au rejet de ces substances directement ou via un cours d'eau intermédiaire vers les masses d'eau concernées :

- ✓ **au total, 7 établissements sont concernés dont 3 établissements industriels rejetant directement vers le milieu naturel ;**
- ✓ **les masses d'eau déclassées suite à la présence de ces composés sont en particulier l'Arc, le Coulon, l'Ouvèze et le Rhône.**

5.4.1 Diagnostic « milieu » pour les métaux (As, Cd, Cr, Cu, Pb, Me, Ni et Zn)

On rappelle que la norme de qualité des **métaux** dépend du **fond géochimique** du milieu naturel. Ne pouvant déterminer ce paramètre pour les différents milieux aquatiques concernés par cette campagne, l'approche visant à répertorier les masses d'eau où sont observés des dépassements de NQE ne semble pas être pertinente pour ces composés.

Il a donc été décidé d'utiliser les concentrations en métaux présents dans les différentes masses d'eau des bassins RM&C. Celles-ci sont obtenues grâce aux analyses effectuées sur quelques centaines de stations situées sur l'ensemble du territoire et gérées par les Agences de l'Eau dans le cadre du suivi « milieu ».

La démarche suivie consiste à partir de l'hypothèse que les concentrations en métaux les plus importantes sur ces bassins sont probablement supérieures aux normes de qualité environnementales. Il est dès lors possible d'établir un diagnostic « milieu » pour ces composés.

Pour chaque substance (arsenic, cadmium, cuivre, chrome, plomb, mercure, nickel et zinc), une moyenne en concentration a été calculée sur 3 ans pour chacune des 320 stations des bassins RM&C.

Le percentile 90 a ensuite été utilisé afin de déterminer un seuil en concentration à partir duquel on estime que la quantité en métaux dans le milieu est anormalement élevée. Ainsi, sur les 320 stations de mesures des bassins RM&C, 32 stations ont été retenues pour chacun des métaux, correspondant aux stations où leurs concentrations sont les plus importantes.

Sur la région PACA, les établissements rejetant ces substances en amont des stations concernées ont dès lors pu être identifiés.

La Figure 6 ci-dessous synthétise le nombre de cours d'eau concernés ainsi que le nombre d'établissements responsables de concentrations élevées sur au moins un de ces cours d'eau par substance.

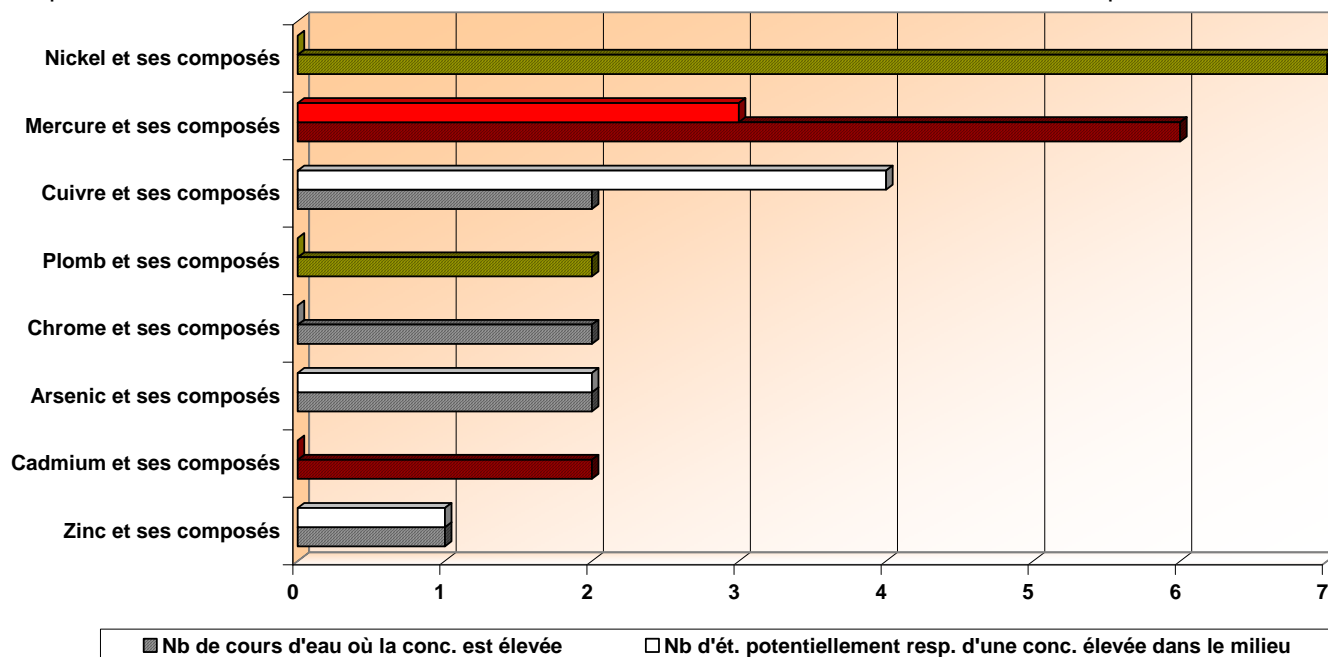


Figure 6 : Evaluation des pressions engendrées par les établissements de la campagne sur le milieu pour les métaux

On constate que :

- ✓ **13 cours d'eau sont concernés par des concentrations importantes en métaux, en particulier la Durance, l'Huveaune et l'Ubaye.**
- ✓ **Les rejets des 7 ICPE et de 2 stations d'épuration peuvent être à l'origine de ces fortes concentrations. 2 de ces établissements industriels rejettent directement vers le milieu naturel.**

5.4.2 Diagnostic « milieu » pour les rejets en mer

On constate pour la région PACA que près d'un tiers des établissements sélectionnés dans le cadre de cette campagne rejette directement vers la mer (via une station d'épuration pour certaines ICPE) ou vers des cours d'eau proches du littoral. Il serait donc intéressant d'évaluer les pressions engendrées par leurs rejets sur la zone côtière.

Pour ce faire, un diagnostic « milieu » est réalisé en tenant compte des résultats de la campagne du réseau RINBIO de 2003 (Réseau Intégrateurs Biologiques) : ce réseau, développé depuis 1994 par l'Ifremer en partenariat avec l'IRSN et l'Agence de l'Eau RM&C, consiste à mettre en place des stations artificielles de moules et d'utiliser les capacités de biointégrateurs de leur organisme afin d'évaluer les niveaux de contamination chimique biodisponible sur de nombreuses zones du littoral méditerranéen. Les analyses effectuées sur la chair de moules ont notamment porté sur les substances prioritaires de la DCE.

Les stations pour lesquelles des concentrations en contaminant biodisponible dans le milieu sont les plus élevées ont donc été retenues ainsi que les établissements de la campagne substances dangereuses rejetant ces composés dans les zones où sont situées ces stations.

La Figure 7 ci-dessous synthétise le nombre de stations du réseau RINBIO concernées par des niveaux élevés de contamination dans le milieu, pour chacune des substances indiquées, ainsi que le nombre d'établissements potentiellement responsables de ces contaminations chimiques.

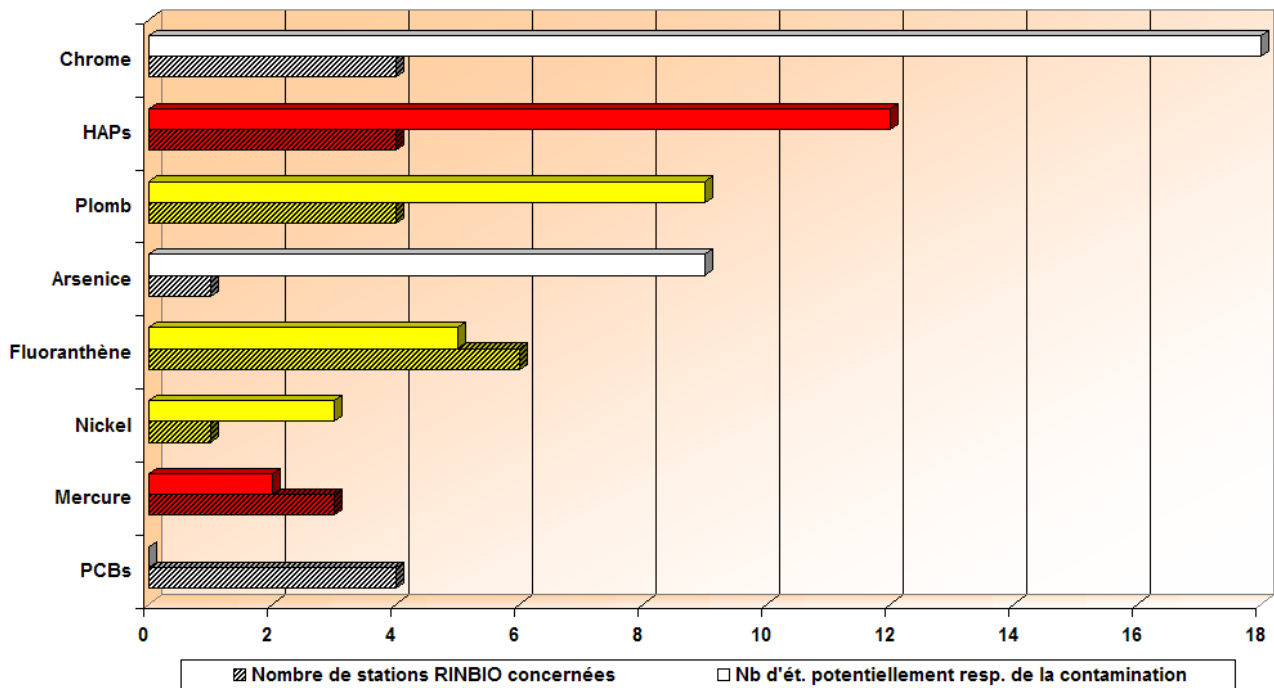


Figure 7 : Evaluation des pressions engendrées par les rejets en mer sur le milieu

On constate que :

- ✓ 14 stations sont concernées par des niveaux élevés de contamination chimique, notamment en ce qui concerne les métaux (chrome, plomb, arsenic, nickel et mercure), les HAPs (dont le fluoranthène) et les PCBs. Les zones les plus touchées sont situées à proximité de Toulon et de Marseille.
- ✓ Les rejets de 36 établissements peuvent être à l'origine de ces contaminations. Parmi eux, 12 ICPE et 2 stations d'épuration rejettent directement vers le milieu naturel.

6. CONCLUSION

Les résultats de cette exploitation partielle des résultats confirment, s'il en est besoin, la pertinence de l'orientation prise par la Directive cadre sur l'Eau de lutter de façon soutenue contre la pollution toxique.

En effet, sur un échantillon de 182 établissements de la région PACA, plus de 80 % des substances toxiques recherchées sont retrouvées (au total 88 substances individuelles). Parmi ces substances, sont quantifiées 18 substances dangereuses prioritaires, 21 substances prioritaires et 3 substances de la « liste I » pour lesquelles, au-delà des objectifs environnementaux de respect des normes de qualité existent des objectifs de réduction voire de suppression des rejets dans un délai de 20 ans. Les autres substances retrouvées doivent à l'horizon 2015 respecter les normes de qualité environnementale dans le milieu.

Les principales conclusions à retenir sont les suivantes :

- ✓ **Les substances retrouvées sont caractéristiques des rejets urbains, comme des rejets industriels.**
- ✓ **Certaines substances sont caractéristiques d'un rejet, d'autres sont retrouvées dans la quasi-totalité des rejets.**
- ✓ **Certaines substances retrouvées sont des substances interdites d'utilisation ou de production en France.**
- ✓ **Certains rejets de substances sont identifiés comme présentant un risque pour le milieu alors que la norme de qualité n'est pas dépassée en aval du point de rejet. Pour d'autres substances au contraire, la norme de qualité est dépassée dans le milieu, mais la substance n'est pas quantifiée dans les rejets amont.**
- ✓ seules 7 substances prioritaires représentent un flux supérieur à 1kg/jour et sur l'ensemble des substances, beaucoup ont un flux inférieur à 1mg/ jour (voir annexe 4)

Ces premiers résultats doivent être confirmés par les résultats globaux du bassin, mais d'ores et déjà ils confirment que les politiques publiques doivent orienter fortement leurs actions sur la réduction des pollutions toxiques dans les milieux aquatiques. Ces interventions doivent s'orienter selon différents axes :

- ✓ **Interventions sur des sites individuels afin de fixer des valeurs limites d'émissions en cohérence avec les objectifs de rejets et environnementaux de la Directive Cadre.**
- ✓ **Interventions sur des sites dispersés de type PME/PMI par des opérations collectives avec des agglomérations, des branches, des territoires... qui permettront de résoudre les rejets de substances qui font l'objet de nombreux usages.**
- ✓ **Interventions sur les anciens stocks ou les importations de produits contenant certaines substances interdites de production et d'utilisation en France.**
- ✓ **Surveillance des substances identifiées « à risque » sans qu'il n'y ait de dégradation du milieu et pour lesquelles un objectif de non dégradation doit être poursuivi.**

Ces interventions nécessitent des investissements humains et financiers conséquents et des partenariats forts entre les services de l'Etat, les collectivités, l'Agence de l'Eau et les associations représentant les industriels.

Ces premiers résultats vont être consolidés suite aux exploitations complètes des autres régions et du bassin RM. A l'issue de cette consolidation, les interventions prioritaires sur la région PACA seront établies.

ANNEXES

LISTE DES ANNEXES

| | |
|--|----|
| Annexe 1 : Liste des 106 substances individuelles analysées au cours de la campagne substances dangereuses | 28 |
| Annexe 2 : Carte de la répartition, sur la région PACA, des 156 établissements industriels et des 26 stations d'épuration concernés par cette étude | 31 |
| Annexe 3 : Répartition, par département et par branche d'activité, des 156 établissements industriels et des 26 stations d'épuration de la région PACA | 32 |
| Annexe 4 : Substances rejetées par les 182 établissements de la région PACA par ordre de flux décroissant | 32 |

Annexe 1 : Liste des 106 substances individuelles analysées au cours de la campagne substances dangereuses

| Famille | Substances | Numéros CAS |
|---|----------------------------|-------------|
| Organoétains | Tributylétain cation | 36643-28-4 |
| | Dibutylétain cation | 1002-53-5 |
| | Monobutylétain cation | 78763-54-9 |
| | Triphénylétain cation | 668-34-8 |
| Métaux | Cadmium et ses composés | 7440-43-9 |
| | Plomb et ses composés | 7439-92-1 |
| | Mercure et ses composés | 7439-97-6 |
| | Nickel et ses composés | 7440-02-0 |
| | Arsenic et ses composés | 7440-38-2 |
| | Chrome et ses composés | 7440-47-3 |
| | Cuivre et ses composés | 7440-50-8 |
| | Zinc et ses composés | 7440-66-6 |
| Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) | Benzo (a) Pyrène | 50-32-8 |
| | Benzo (b) Fluoranthène | 205-99-2 |
| | Benzo (g,h,i) Pérylène | 191-24-2 |
| | Benzo (k) Fluoranthène | 207-08-9 |
| | Indeno (1,2,3-cd) Pyrène | 193-39-5 |
| | Anthracène | 120-12-7 |
| | Naphtalène | 91-20-3 |
| | Fluoranthène | 206-44-0 |
| PolyChloro Biphényles (PCB) | PCB 28 | |
| | PCB 52 | |
| | PCB 101 | |
| | PCB 118 | |
| | PCB 138 | |
| | PCB 153 | |
| | PCB 180 | |
| Chlorobenzènes | Hexachlorobenzène | 118-74-1 |
| | Pentachlorobenzène | 608-93-5 |
| | 1,2,4 trichlorobenzène | 120-82-1 |
| | 1,2,3 trichlorobenzène | 87-61-6 |
| | 1,3,5 trichlorobenzène | 108-70-3 |
| | Chlorobenzène | 108-90-7 |
| | 1,2 dichlorobenzène | 95-50-1 |
| | 1,3 dichlorobenzène | 541-73-1 |
| | 1,4 dichlorobenzène | 106-46-7 |
| | 1,2,4,5 tétrachlorobenzène | 95-94-3 |
| | 1-chloro-2-nitrobenzène | 88-73-3 |
| | 1-chloro-3-nitrobenzène | 121-73-3 |

| Famille | Substances | Numéros CAS |
|---|--------------------------------------|--------------|
| | 1-chloro-4-nitrobenzène | 100-00-05 |
| Chlorotoluène | 2-chlorotoluène | 95-49-8 |
| | 3-chlorotoluène | 108-41-8 |
| | 4-chlorotoluène | 106-43-4 |
| | Nitro aromatiques | Nitrobenzène |
| | 2-nitrotoluène | 88-72-2 |
| Benzène Toluène Ethylbenzène Xylène (BTEX) | Benzène | 71-43-2 |
| | Ethylbenzène | 100-41-4 |
| | Isopropylbenzène | 98-82-8 |
| | Toluène | 108-88-3 |
| | Xylènes (Somme o,m,p) | 1330-20-7 |
| Composés organiques Halogénés Volatils (COHV) | Hexachloropentadiène | 77-47-4 |
| | 1,2 dichloroéthane | 107-06-2 |
| | Chlorure de méthylène | 75-09-2 |
| | Hexachlorobutadiène | 87-68-3 |
| | Chloroforme | 67-66-3 |
| | Tétrachlorure de carbone | 56-23-5 |
| | Chloroprène | 126-99-8 |
| | 3-chloroprène (chlorure d'allyle) | 107-05-1 |
| | 1,1 dichloroéthane | 75-34-3 |
| | 1,1 dichloroéthylène | 75-35-4 |
| | 1,2 dichloroéthylène | 540-59-0 |
| | Hexachloroéthane | 67-72-1 |
| | 1,1,2,2 tétrachloroéthane | 79-34-5 |
| | Tétrachloroéthylène | 127-18-4 |
| | 1,1,1 trichloroéthane | 71-55-6 |
| | 1,1,2 trichloroéthane | 79-00-5 |
| | Trichloroéthylène | 79-01-6 |
| | Chlorure de vinyle | 75-01-4 |
| Chlorophénols | Pentachlorophénol | 87-86-5 |
| | 4-chloro-3-méthylphénol | 59-50-7 |
| | 2 chlorophénol | 95-57-8 |
| | 3 chlorophénol | 108-43-0 |
| | 4 chlorophénol | 106-48-9 |
| | 2,4 dichlorophénol | 120-83-2 |
| | 2,4,5 trichlorophénol | 95-95-4 |
| | 2,4,6 trichlorophénol | 88-06-2 |
| Alpkyphénols | 4-(para)-nonylphénol | 104-40-5 |
| | Octylphénols (para-tert-octylphénol) | 140-66-9 |
| | 4-tert-butylphénol | 98-54-4 |
| Aniline | 2 chloroaniline | 95-51-2 |

| Famille | Substances | Numéros CAS |
|------------------------------|-----------------------------|-------------|
| | 3 chloroaniline | 108-42-9 |
| | 4 chloroaniline | 106-47-8 |
| | 4-chloro-2 nitroaniline | 89-63-4 |
| | 3,4 dichloroaniline | 95-76-1 |
| Diphényléthers bromés | Pentabromodiphényléther | 32534-81-9 |
| | Octabromodiphényléther | 32536-52-0 |
| | Décabromodiphényléther | 1163-19-5 |
| Pesticides | Alachlore | 15972-60-8 |
| | Atrazine | 1912-24-9 |
| | Chlorfenvinphos | 470-90-6 |
| | Chlorpyrifos | 2921-88-2 |
| | Diuron | 330-54-1 |
| | alpha Endosulfan | 959-98-8 |
| | béta Endosulfan | 33213-65-9 |
| | gamma isomère - Lindane | 58-89-9 |
| | alpha Hexachlorocyclohexane | |
| | Isoproturon | 34123-59-6 |
| | Simazine | 122-34-9 |
| | Trifluraline | 1582-09-8 |
| Autres | Chloroalcanes C10-C13 | 85535-84-8 |
| | Biphényle | 92-52-4 |
| | Acide chloroacétique | 79-11-8 |
| | Epichlorhydrine | 106-89-8 |
| | Tributylphosphate | 126-73-8 |
| Phtalates | Di (2-éthylhexyl)phtalate | 117-81-7 |

Code couleur :

- Substances de la DCE dites « dangereuses prioritaires »
- Substances de la Liste I de la Directive 76/464 n'appartenant pas à la liste des substances prioritaires ou dangereuses prioritaires
- Substances de la DCE dites « prioritaires »
- Substances de la Liste II de la Directive 76/464 n'appartenant pas à la liste des substances prioritaires ou dangereuses prioritaires
- Autres substances

Annexe 2 : Carte de la répartition, sur la région PACA, des 156 établissements industriels et des 26 stations d'épuration concernés par cette étude

Annexe 3 : Répartition, par département et par branche d'activité, des 156 établissements industriels et des 26 stations d'épuration de la région PACA

| Branche d'activité | Alpes-de-Haute-Provence | Hautes-Alpes | Alpes-Maritimes | Bouches-du-Rhône | Var | Vaucluse | Total |
|--|--------------------------------|---------------------|------------------------|-------------------------|------------|-----------------|--------------|
| Industrie agro-alimentaire (produits d'origine végétale) | | | 1 | 6 | 7 | 22 | 36 |
| Chimie et parachimie | 2 | | 10 | 18 | | 3 | 33 |
| Station d'épuration | 1 | 1 | 7 | 7 | 7 | 3 | 26 |
| Traitement de surface, revêtement de surface | | | 8 | 7 | 2 | 5 | 22 |
| Autre | | | 3 | 7 | | 2 | 12 |
| Industrie pétrolière | | | 1 | 10 | | | 11 |
| Traitement et stockage des déchets | | | 3 | 6 | 2 | | 11 |
| Papeterie et pâte à papier | | | | 2 | | 5 | 7 |
| Industrie pharmaceutique et phytosanitaire | | | 2 | 3 | 1 | | 6 |
| Industrie agro-alimentaire (produits d'origine animale) | | | | | | 5 | 5 |
| Métallurgie | | | | 3 | 1 | | 4 |
| Fabrication de peintures, de pigments, de colorants, de plastiques | | | 1 | 1 | | | 2 |
| Station d'épuration mixte ou industrielle ICPE | | | | 1 | 1 | | 2 |
| Traitement des textiles | | | | 1 | | 1 | 2 |
| Verrerie, cristallerie | | | 1 | | | 1 | 2 |
| Installations nucléaires | | | | 1 | | | 1 |
| Total | 3 | 1 | 37 | 73 | 21 | 47 | 182 |

Annexe 4 : Substances rejetées par les 182 établissements de la région PACA par ordre de flux décroissant

| Substance | Fréquence¹ | Flux total (en g/j) | Part flux max.² | Branche d'activité du principal émetteur |
|------------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|---|
| Zinc et ses composés | 72,8% | 79225 | 19,4% | Station d'épuration mixte |
| Crésol (p+m) | 3,8% | 22197 | 81,7% | Station d'épuration mixte |
| Cuivre et ses composés | 61,4% | 20555 | 62,3% | Station d'épuration mixte |
| Dichlorométhane | 19,6% | 14801 | 72,6% | Traitement et stockage des déchets |
| Chloroforme | 36,7% | 7437 | 23,4% | Station d'épuration urbaine |
| 2,4 diméthylphénol | 3,8% | 5538 | 48,4% | Chimie et parachimie |
| 1,2 dichlorobenzène | 3,8% | 3033 | 94,9% | Station d'épuration mixte |
| Crésol (o) | 1,3% | 2838 | 58,7% | Station d'épuration mixte |
| Nonylphénols | 27,2% | 2734 | 32,6% | Station d'épuration mixte |
| Nickel et ses composés | 43,7% | 2618 | 18,7% | Chimie et parachimie |
| 1,2 dichloroéthane | 6,3% | 2247 | 55,8% | Chimie et parachimie |

| Substance | Fréquence ¹ | Flux total (en g/j) | Part flux max. ² | Branche d'activité du principal émetteur |
|----------------------------|------------------------|---------------------|-----------------------------|--|
| Di (2-éthylhexyl)phthalate | 27,2% | 1824 | 24,5% | Station d'épuration urbaine |
| Méthyl tertiair butyléther | 5,7% | 1776 | 90,9% | Industrie pétrolière |
| Chrome et ses composés | 44,3% | 1191 | 55,1% | Station d'épuration urbaine |
| 2-méthylphénol | 17,1% | 1131 | 52,9% | Industrie pétrolière |
| Plomb et ses composés | 34,2% | 1084 | 61,5% | Traitement et stockage des déchets |
| Arsenic et ses composés | 47,5% | 1060 | 23,1% | Chimie et parachimie |
| Xylènes (Somme o,m,p) | 12,7% | 851 | 77,3% | Industrie pétrolière |
| Phénol | 13,9% | 840 | 61,9% | Industrie pétrolière |
| 3-méthylphénol | 14,6% | 761 | 56,6% | Industrie pétrolière |
| Toluène | 32,9% | 602 | 17,1% | Station d'épuration mixte |
| 2-3-4-5 Tetrachlorophénol | 6,3% | 565 | 83,6% | Station d'épuration mixte |
| 3+4-méthylphénol | 5,1% | 560 | 96,4% | Industrie pétrolière |
| 2,3,4 Trichloroaniline | 1,9% | 538 | 47,6% | Station d'épuration mixte |
| Tétrachloroéthylène | 5,7% | 518 | 84,6% | Station d'épuration mixte |
| 4-méthylphénol | 21,5% | 508 | 20,9% | Traitement des textiles |
| 1,4 dichlorobenzène | 2,5% | 488 | 99,9% | Station d'épuration mixte |
| 2,4 dichlorophénol | 11,4% | 480 | 56,0% | Station d'épuration mixte |
| Mercure et ses composés | 23,4% | 443 | 27,9% | Station d'épuration mixte |
| meta+para-xylène | 1,3% | 442 | 99,7% | Industrie pétrolière |
| Trichloroéthylène | 7,6% | 337 | 92,2% | Chimie et parachimie |
| Ethylbenzène | 16,5% | 323 | 30,6% | Station d'épuration mixte |
| Benzène | 7,6% | 320 | 80,1% | Industrie pétrolière |
| 1,1,2 trichloroéthane | 3,2% | 275 | 95,6% | Chimie et parachimie |
| 3-4-5 Trichlorophénol | 7,6% | 263 | 54,1% | Station d'épuration mixte |
| 4-tert-butylphénol | 21,5% | 252 | 47,7% | Industrie pétrolière |
| (2,4+2,5)-diméthylphénol | 0,6% | 243 | 100% | Industrie pétrolière |
| 1,2 dichloroéthylène cis | 4,4% | 233 | 98,5% | Chimie et parachimie |
| ortho xylène | 1,3% | 225 | 99,6% | Industrie pétrolière |
| Diéthylphthalate | 10,1% | 219 | 36,7% | Industrie pétrolière |
| 4-(para)-nonylphénol | 1,9% | 209 | 100% | Papeterie et pâte à papier |
| 2,4,6 trichlorophénol | 32,3% | 203 | 57,1% | Industrie agro-alimentaire (produits d'origine végétale) |
| 4-chloro-3-méthylphénol | 5,1% | 154 | 91,6% | Industrie pharmaceutique et phytosanitaire |
| 2,6 diméthylphénol | 2,5% | 143 | 52,1% | Chimie et parachimie |
| 2,3 diméthylphénol | 3,2% | 124 | 95,4% | Industrie pétrolière |
| Naphtalène | 37,3% | 121 | 59,6% | Industrie pétrolière |
| 2,5 diméthylphénol | 5,7% | 105 | 92,2% | Chimie et parachimie |
| 1,3 dichlorobenzène | 1,9% | 105 | 99,7% | Chimie et parachimie |
| 3,4 diméthylphénol | 2,5% | 97,8 | 87,5% | Industrie pétrolière |
| Chlorpyrifos-éthyl | 1,9% | 96,5 | 95,6% | Station d'épuration mixte |

| Substance | Fréquence ¹ | Flux total (en g/j) | Part flux max. ² | Branche d'activité du principal émetteur |
|--------------------------------------|------------------------|---------------------|-----------------------------|--|
| Chlorure de vinyle | 1,9% | 90,1 | 96,6% | Industrie pétrolière |
| 3,5 diméthylphénol | 0,6% | 79,0 | 100% | Industrie pétrolière |
| 2,4,5 trichlorophénol | 4,4% | 65,1 | 90,9% | Station d'épuration mixte |
| 2,5 Dichloroaniline | 1,3% | 61,8 | 77,6% | Station d'épuration mixte |
| Pentachlorophénol | 24,7% | 60,9 | 55,9% | Station d'épuration mixte |
| Dibutylphtalate | 8,9% | 56,0 | 54,0% | Papeterie et pâte à papier |
| Cadmium et ses composés | 23,4% | 44,8 | 44,0% | Traitement et stockage des déchets |
| diméthylphénol | 1,9% | 42,1 | 70,6% | Chimie et parachimie |
| Monobutylétain cation | 14,6% | 30,7 | 82,5% | Station d'épuration urbaine |
| 4 chlorophénol | 5,7% | 27,6 | 84,9% | Chimie et parachimie |
| 2,6 dichlorophénol | 6,3% | 26,2 | 69,9% | Chimie et parachimie |
| 2-3-4-6 Tetrachlorophénol | 3,8% | 20,7 | 76,8% | Station d'épuration mixte |
| 3 chlorophénol | 1,9% | 20,1 | 97,8% | Chimie et parachimie |
| Tributylphosphate | 8,2% | 19,2 | 90,7% | Station d'épuration urbaine |
| 2 chlorophénol | 5,7% | 18,7 | 59,8% | Traitement des textiles |
| Chlorobenzène | 3,8% | 18,0 | 70,9% | Chimie et parachimie |
| 2,3,6 trichlorophénol | 4,4% | 17,5 | 76,4% | Station d'épuration mixte |
| 2,3,5 trichlorophénol | 3,2% | 16,1 | 81,1% | Station d'épuration mixte |
| 2,4 Dichloroaniline | 0,6% | 13,8 | 100% | Station d'épuration mixte |
| 2-3-5-6 Tetrachlorophénol | 1,3% | 12,7 | 80,6% | Station d'épuration mixte |
| Dibutylétain cation | 23,4% | 12,6 | 52,5% | Station d'épuration urbaine |
| Diuron | 7,6% | 10,8 | 23,7% | Industrie pétrolière |
| 1,1 dichloroéthane | 3,2% | 9,85 | 92,4% | Traitement et stockage des déchets |
| Fluoranthène | 17,7% | 8,66 | 79,6% | Métallurgie |
| Octylphénols (para-tert-octylphénol) | 5,7% | 8,15 | 75,7% | Station d'épuration mixte |
| Acénaphène | 10,8% | 7,51 | 78,6% | Métallurgie |
| 4 chloroaniline | 0,6% | 5,99 | 100% | Station d'épuration mixte |
| Isoproturon | 1,3% | 5,62 | 99,5% | Autre |
| Anthracène | 7,0% | 5,10 | 84,7% | Métallurgie |
| 2-méthylnaphtalène | 4,4% | 5,09 | 51,8% | Station d'épuration mixte |
| Biphényle | 9,5% | 4,77 | 55,0% | Industrie pétrolière |
| 3-méthylphényl acétate | 0,6% | 4,31 | 100% | Industrie pharmaceutique et phytosanitaire |
| Isopropylbenzène | 5,7% | 4,19 | 30,9% | Chimie et parachimie |
| 1-chloro-4-nitrobenzène | 0,6% | 3,70 | 100% | Station d'épuration mixte |
| Phénanthrène | 12,7% | 2,82 | 48,7% | Station d'épuration urbaine |
| 3,4 dichloroaniline | 3,8% | 2,78 | 92,7% | Autre |
| Hexachlorobutadiène | 1,3% | 2,14 | 64,1% | Traitement de surface, revêtement de surface |
| 1,2 dichloroéthylène | 1,3% | 2,01 | 96,5% | Autre |
| 2,3 dichlorophénol | 3,2% | 1,96 | 70,4% | Station d'épuration mixte |

| Substance | Fréquence ¹ | Flux total (en g/j) | Part flux max. ² | Branche d'activité du principal émetteur |
|-----------------------------------|------------------------|---------------------|-----------------------------|---|
| 2,3,4 trichlorophénol | 2,5% | 1,91 | 64,6% | Station d'épuration mixte |
| (2,4+2,5) dichlorophénol | 5,1% | 1,83 | 67,3% | Traitement et stockage des déchets |
| Pyrène | 11,4% | 1,80 | 49,8% | Station d'épuration urbaine |
| 4-méthylphényl acétate | 0,6% | 1,48 | 100% | Industrie pharmaceutique et phytosanitaire |
| 1,1,2,2 tétrachloroéthane | 1,9% | 1,34 | 92,9% | Traitement et stockage des déchets |
| Tétrachlorure de carbone | 2,5% | 1,14 | 91,5% | Industrie agro-alimentaire (produits d'origine végétale) |
| 1,1,1 trichloroéthane | 1,3% | 0,95 | 71,2% | Traitement et stockage des déchets |
| 3,4 dichlorophénol | 2,5% | 0,90 | 58,3% | Traitement et stockage des déchets |
| béta Endosulfan | 1,3% | 0,89 | 98,2% | Traitement et stockage des déchets |
| Chlorfenvinphos | 1,3% | 0,77 | 90,2% | Chimie et parachimie |
| dichloroanilines | 2,5% | 0,76 | 50,8% | Traitement et stockage des déchets |
| Chlorpyrifos-méthyl | 0,6% | 0,70 | 100% | Station d'épuration mixte |
| 4-n-octylphénol | 0,6% | 0,67 | 100% | Industrie agro-alimentaire (produits d'origine végétale) |
| 2-chlorotoluène | 0,6% | 0,64 | 100% | Traitement et stockage des déchets |
| 1,1 dichloroéthylène | 2,5% | 0,64 | 53,5% | Traitement et stockage des déchets |
| Fluorène | 10,1% | 0,61 | 55,7% | Métallurgie |
| Benzo (a) Pyrène | 5,1% | 0,60 | 33,5% | Industrie pétrolière |
| Tributylétain cation | 8,2% | 0,55 | 27,9% | Traitement des textiles |
| Benzo (b) Fluoranthène | 7,6% | 0,51 | 45,3% | Métallurgie |
| Octylphénol | 0,6% | 0,49 | 100% | Traitement et stockage des déchets |
| Benzo (g,h,i) Pérylène | 6,3% | 0,44 | 63,7% | Industrie pétrolière |
| 2-méthylphényl acétate | 0,6% | 0,43 | 100% | Industrie pharmaceutique et phytosanitaire |
| 3,5 dichlorophénol | 3,2% | 0,39 | 88,1% | Industrie pétrolière |
| 4-chlorotoluène | 1,3% | 0,33 | 64,0% | Traitement et stockage des déchets |
| 1,2,3,4 Tétrachlorobenzène | 0,6% | 0,30 | 100% | Station d'épuration urbaine |
| 1-chloro-3-nitrobenzène | 0,6% | 0,28 | 100% | Station d'épuration mixte |
| Diocylétain | 1,3% | 0,23 | 93,4% | Traitement des textiles |
| Alachlore | 1,3% | 0,22 | 99,9% | Station d'épuration urbaine |
| Benzo(a)anthracène | 2,5% | 0,18 | 53,7% | Chimie et parachimie |
| 2-nitrotoluène | 0,6% | 0,17 | 100% | Chimie et parachimie |
| 3-chloroprène (chlorure d'allyle) | 1,3% | 0,16 | 61,3% | Traitement et stockage des déchets |
| Simazine | 1,3% | 0,15 | 77,8% | Papeterie et pâte à papier |
| 1,2 dichloroéthylène trans | 0,6% | 0,15 | 100% | Traitement et stockage des déchets |
| Pinène | 0,6% | 0,15 | 100% | Métallurgie |
| Indeno (1,2,3-cd) Pyrène | 4,4% | 0,14 | 59,2% | Métallurgie |
| 3 chloroaniline | 0,6% | 0,13 | 100% | Traitement et stockage des déchets |
| Nitrobenzène | 0,6% | 0,12 | 100% | Chimie et parachimie |

| Substance | Fréquence ¹ | Flux total (en g/j) | Part flux max. ² | Branche d'activité du principal émetteur |
|-----------------------------|------------------------|---------------------|-----------------------------|--|
| Chrysène | 1,9% | 0,08 | 73,1% | Industrie pharmaceutique et phytosanitaire |
| Monooctylétain | 1,9% | 0,08 | 90,0% | Traitement des textiles |
| 2 chloroaniline | 1,3% | 0,07 | 98,4% | Traitement et stockage des déchets |
| Décabromodiphényléther | 1,3% | 0,06 | 89,5% | Chimie et parachimie |
| Benzo (k) Fluoranthène | 3,2% | 0,06 | 64,5% | Métallurgie |
| delta Héxachlorocyclohexane | 0,6% | 0,06 | 100% | Industrie pétrolière |
| gamma isomère - Lindane | 1,9% | 0,05 | 96,0% | Station d'épuration urbaine |
| alpha Hexachlorocyclohexane | 1,3% | 0,05 | 99,3% | Industrie pétrolière |
| Atrazine | 0,6% | 0,02 | 100% | Industrie agro-alimentaire (produits d'origine végétale) |
| alpha Endosulfan | 1,3% | 0,01 | 85,8% | Industrie agro-alimentaire (produits d'origine végétale) |
| 1,2,4 trichlorobenzène | 0,6% | 0,01 | 100% | Papeterie et pâte à papier |
| Dibenzo(a,h)anthracène | 0,6% | 0,003 | 100% | Industrie pharmaceutique et phytosanitaire |
| Chlorpyrifos | 0,6% | 0,002 | 100% | Industrie pharmaceutique et phytosanitaire |
| Hexachlorobenzène | 1,3% | 0,001 | 94,5% | Traitement et stockage des déchets |
| tetrabutylétain | 0,6% | 0,0003 | 100% | Traitement de surface, revêtement de surface |
| PCB 138 | 0,6% | 0,0002 | 100% | Chimie et parachimie |
| PCB 180 | 0,6% | 0,0002 | 100% | Chimie et parachimie |
| PCB 118 | 0,6% | 0,0001 | 100% | Chimie et parachimie |
| Pentabromodiphényléther | 0,6% | 0,0001 | 100% | Traitement de surface, revêtement de surface |
| PCB 101 | 0,6% | 0,0001 | 100% | Chimie et parachimie |
| PCB 52 | 0,6% | 0,0001 | 100% | Chimie et parachimie |
| 2-méthylfluoranthène | 0,6% | 0,0001 | 100% | Industrie agro-alimentaire (produits d'origine végétale) |
| PCB 28 | 0,6% | 0,0001 | 100% | Chimie et parachimie |
| PCB 153 | 0,6% | 0,0001 | 100% | Chimie et parachimie |

¹ Fréquence = nombre d'occurrence/nombre d'établissement

² Part flux max. = flux maximum de l'émetteur principal / flux total