



Biosurveillance  
atmosphérique  
des pourtours du  
Golfe de Fos et de  
l'Étang de Berre :  
Campagne 2017

-LICHENS-

2020



Charles-Enzo Dauphin  
Julien Dron

julien.dron@institut-ecocitoyen.fr 04 90 55 49 97 / 07 61 87 00 25

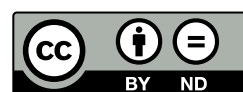


## Remerciements

Pour leur accompagnement technique dans les analyses chimiques, nous adressons nos remerciements amicaux à Amandine Durand (Laboratoire Chimie Environnement, Aix-Marseille Université), ainsi qu'à Emmanuel Wafo et Florence Chaspoul (Faculté de Pharmacie, Aix-Marseille Université).

Nous remercions sincèrement les villes qui ont accueilli les prélèvements (Fos-sur-Mer, Port-Saint-Louis-du-Rhône, Istres, Miramas, Grans, Cornillon-Confoux, Martigues, Port-de-Bouc, Saint-Mitre-les-Remparts, Saint-Martin-de-Crau, Arles, Les-Baux-de-Provence, Aureille, La-Fare-les-Oliviers, Chateauneuf-les-Martigues, Aix-en-Provence, Marseille, Vitrolles), ainsi que la Réserve Naturelle des Marais du Vigueirat, le PNR Camargue, le PNR Alpilles et le Grand Port Maritime Marseille-Fos.

**Le présent rapport est publié sous licence CC-BY-ND**



Les données, les interprétations et les images présentes dans ce rapport sont la propriété de l'Institut Écociroyen pour la Connaissance des Pollutions, libres d'accès et d'utilisation à condition de citer les références du rapport et d'indiquer la source des données, photos, et graphiques ("Institut Écociroyen pour la Connaissance des Pollutions - Fos sur Mer").

Il ne sera pas apporté de modifications à la version originale du rapport à des fins de diffusion. L'Institut Écociroyen pour la Connaissance des Pollutions ne pourra être tenu responsable de toute interprétation réalisée par un tiers et qui n'est pas explicitement détaillée dans ce rapport.

### **Pour citer ce rapport :**

Charles-Enzo Dauphin, Julien Dron. Biosurveillance atmosphérique des pourtours du Golfe de Fos et de l'Étang de Berre : Campagne 2017 (programme LICHENS). Institut Écociroyen pour la Connaissance des Pollutions, 2020.



# SYNTHÈSE

## Présentation de l'étude

L'Institut Écociroyen pour la Connaissance des Pollutions (IECP) a engagé, depuis 2011, un suivi de la pollution de l'air par biosurveillance lichénique sur un territoire intégrant la zone industrialo-portuaire de Fos (ZIP de Fos) ainsi que les villes alentour. Les lichens sont considérés comme des bioindicateurs pertinents de la qualité de l'air et ont été largement utilisés pour mesurer l'exposition, par la voie atmosphérique des écosystèmes terrestres, aux métaux ou à divers composés organiques tels que les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) ou les PCDD/F (dioxines et furanes). De manière très complémentaire avec les moyens instrumentaux, qui offrent des pas de temps courts mais généralement déployés en un nombre limité de lieux, cette surveillance permet d'accéder à une résolution géographique fine et étendue, avec une intégration temporelle de plusieurs mois. Après les campagnes 2011, 2012, 2013 et 2014, des prélèvements de *Xanthoria parietina* ont été effectués entre le 18 et 29 septembre 2017 au sein de 35 sites répartis sur l'ensemble du territoire afin de mesurer les concentrations de 19 métaux et métalloïdes, de 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), 40 congénères de polychlorobiphényles (PCB) ainsi que 17 congénères de dioxines et furanes (PCDD/F). Afin de mieux comprendre les caractéristiques des sources d'émission auxquelles ce territoire est soumis, une méthode d'analyse a été mise au point permettant d'analyser le lévoglucosan, une molécule spécifique de la combustion de biomasse. Les résultats de ces mesures dans les 35 sites sont également présentés ici.

Ce sont au total 95 composés et éléments qui ont été analysés dans chacun des 35 échantillons de lichens prélevés sur un territoire allant de Port-Saint-Louis-du-Rhône à Aix-en-Provence, en passant par Fos-sur-Mer, Marseille, Martigues ou encore dans les Alpilles. Cela permet de discuter de l'impact de la pollution de l'air en fonction de l'exposition (industrielle, urbaine-industrielle, urbaine et rurale) ainsi que de l'évolution des teneurs depuis 2011 et de fournir des pistes de travail sur l'étude des sources qui y contribuent ou encore la composition et l'effet de ses polluants en mélange. Après avoir exposé le contexte d'étude, les résultats sont présentés et discutés par catégories de polluants.

## Métaux et métalloïdes

Plusieurs études menées par l'Institut Écociroyen ont déjà pointé la surexposition de la ZIP de Fos en métaux et métalloïdes présents dans les différents compartiments de l'environnement. Or cette surexposition à proximité des activités industrielles est à nouveau mise en évidence en 2017 dans les lichens pour de nombreux métaux. Par exemple, les concentrations en vanadium, mercure, plomb et fer sont quatre à cinq fois plus élevées au sein des lichens échantillonnés dans un environnement industriel en comparaison à un environnement rural.

Les éléments traces émis dépendent du type de source considéré, des processus industriels mis en place mais aussi des matériaux utilisés. La contribution relative de chaque élément permet éventuellement d'établir des signatures, analysées en fonction de l'exposition atmosphérique de chaque site. Par exemple, il est observé que certaines concentrations en métaux comme le chrome, le manganèse, le fer, le molybdène et le cadmium semblent être propres à certaines sources industrielles comme la sidérurgie ou certaines usines chimiques et pétrochimiques.

## HAP

Les HAP sont formés en grande majorité par des processus de combustion incomplète. La répartition géographique des concentrations totales en HAP en 2017 permet de constater des valeurs relativement élevées au sein des sites sous influence industrielle. Cependant, les teneurs élevées observées en HAP totaux au sein des sites urbains ne nous permettent pas d'écarter l'influence du trafic routier ou du chauffage. Les congénères naphthalène, fluorène, phénanthrène, benzo(a)anthracène, chrysène et benzo(b)fluoranthène, notamment, semblent être directement liés aux sources industrielles par leur représentation géographique.

Le retour sur le suivi depuis les premières campagnes nous permet d'observer l'évolution en HAP totaux d'une douzaine de sites dont 3 ont aussi fait l'objet d'une attention particulière en 2015-2016 (Port-Saint-Louis-du-Rhône, Fos-Tonkin, Grans). À l'exception du site Caban (CAB), les concentrations en HAP ont augmenté presque continuellement. Les sites de Port-Saint-Louis-du-Rhône (PSL) et Fos-Carabins (FOC), de nature urbaine-industrielle, affichent une augmentation de plus de 75 % et les sites de Vigueirat (VIG) et Tonkin (TON) ont plus que doublé (augmentation supérieure à 100 %). Il faut aussi noter que cette augmentation observée sur l'ensemble des sites est largement liée aux fortes concentrations en fluoranthène dans l'ensemble des échantillons, notamment en 2017. Cette augmentation intervient alors que le registre IREP des émissions indique une forte baisse en HAP ces dernières années. Si la pertinence des valeurs déclarées à l'IREP pour les HAP peut être remise en question (registre déclaratif, pas de prise en compte des émissions diffuses, faible nombre d'établissements listés...), cette tendance peut aussi refléter un accroissement régional des concentrations en HAP dans l'atmosphère lié à d'autres sources (combustion de biomasse, transports, incendies...) ou encore des conditions climatiques différentes des autres campagnes les mois qui ont précédé les prélèvements (très peu de pluie), ce qui a pu modifier le métabolisme des lichens vis-à-vis des HAP.

## Dioxines et furanes (PCDD/F)

Les concentrations en PCDD/F sont très variables sur l'ensemble des échantillons analysés. Les sites de catégorie industrielle affichent une concentration moyenne comparable aux sites ruraux, et inférieure aux échantillons urbains-industriels et urbains. Mais c'est, au contraire, en milieu rural et industriel que les valeurs rapportées en équivalent toxique des congénères (ITEQ) sont les plus élevées, même si celles-ci sont proches des mesures en environnement urbain et urbain industriel.

Il a été montré, lors de la campagne 2014, que la part des furanes (PCDF) par rapport aux dioxines (PCDD) pouvait donner une indication sur le caractère industriel d'un site, avec une part plus élevée de PCDF. Cette particularité se retrouve lors de cette campagne, où la contribution des PCDF atteint 47 % en moyenne, alors qu'elle est comprise entre 29 et 36 % dans les autres typologies de sites.

Enfin, on peut noter une baisse globale des valeurs mesurées dans les lichens, qui semble cohérente ici avec les émissions déclarées dans le registre IREP pour les Bouches-du-Rhône.

## PCB

L'ensemble des 40 congénères de PCB ont été détectés dans les 35 sites d'étude, dont les 6 PCB indicateurs (PCBi) et les 12 PCB de type dioxine (PCB-DL). En matière de PCB totaux (somme des 40 congénères), les échantillons prélevés en milieu urbain présentent les niveaux moyens les plus élevés, suivis par les échantillons provenant de sites industriels. A noter que les sites urbains rassemblent à la fois le site le plus bas (Grans, 19,1 µg/kg) et le plus élevé (Miramas, 541 µg/kg). Les échantillons urbains-industriels sont

proches des niveaux industriels. Au contraire, les lichens des sites ruraux sont deux fois moins concentrés en PCB que les sites industriels et trois fois moins que les sites urbains. Cette distribution spatiale, concernant les teneurs totales en PCB dans les lichens, suggère une plus grande implication des sources urbaines.

Comme les HAP, les PCBi ont globalement augmenté en 2017. A l'exception des sites ruraux, les concentrations moyennes en PCBi sont plus élevées d'un facteur de 2 à 4. Cette tendance est également vérifiée pour les PCB-DL, avec un facteur 2 à 3 par rapport à 2014, exception faite des sites ruraux.

### Lévoglucosan, traceur de la combustion de biomasse végétale

Les travaux effectués par l'Institut Écociroyen relatif aux lichens ont, pour la première fois, fait l'objet d'une identification de certains marqueurs d'émissions atmosphériques accumulés dans les lichens. Le lévoglucosan, produit par la combustion de la cellulose, et donc marqueur de la combustion de biomasse d'origine végétale, a été analysé pour tenter de mieux définir les contributions des différentes sources d'émission dans l'atmosphère. Après avoir mis au point la méthode analytique dans les lichens en collaboration avec le Laboratoire de Chimie de l'Environnement de Marseille, les mesures nous permettent d'observer la répartition des concentrations en lévoglucosan au sein de notre zone d'étude.

Celle-ci fait apparaître une distribution relativement homogène. Les sites localisés en milieu urbain présentent la moyenne des concentrations en lévoglucosan la plus importante et les sites ruraux une concentration moyenne légèrement plus faible. Cela semble cohérent avec un impact régional des émissions liées à la combustion de biomasse.





# Table des matières

SYNTHÈSE.....	5
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	11
CONTEXTE.....	13
1. Généralités sur la biosurveillance.....	13
2. Biosurveillance par les lichens.....	13
3. Sites de mesure.....	14
4. Conditions météorologiques.....	16
MÉTHODOLOGIE.....	19
1. Prélèvement des échantillons de <i>Xanthoria parietina</i> .....	19
2. Préparation des échantillons.....	19
3. Métaux et métalloïdes.....	19
4. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	20
5. Polychlorobiphényles (PCB).....	20
6. Dioxines et furanes (PCDD/F).....	21
7. Traceurs de la combustion de biomasse (lévoglucosan).....	21
RÉSULTATS.....	23
1. Métaux et métalloïdes.....	23
1.1. Niveaux de concentrations.....	23
1.2. Variations inter-annuelles.....	25
2. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	28
2.1. Niveaux de concentrations.....	28
2.2. Variations inter-annuelles.....	30
3. Dioxines et furanes (PCDD/F).....	31
3.1. Niveaux de concentrations.....	31
3.2. Variations inter-annuelles.....	34
4. Polychlorobiphényles (PCB).....	37
4.1. Niveaux de concentrations.....	37
4.2. Comparaison entre 2014 et 2017.....	39
5. Lévo-glucosan, traceur de la combustion de biomasse végétale.....	41
RÉFÉRENCES.....	43
ANNEXES.....	45



# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Fos-sur-Mer est la 2<sup>e</sup> commune de France possédant le plus d'Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) soumises à la directive européenne Seveso : 14 sont répertoriées dans cette commune, et 43 aux alentours, formant le plus important port de commerce français. A cette implantation industrielle s'ajoutent les sites de Martigues-Lavera, Chateauneuf-La Mède et Berre l'Etang. Le territoire de l'ouest des Bouches-du-Rhône est donc marqué par une forte pression anthropique sur l'environnement, du fait de la présence d'industries lourdes parmi lesquelles la pétrochimie, le raffinage, la sidérurgie ou l'incinération de déchets. De plus, les activités industrielles et portuaires s'accompagnent de flux logistiques qui rendent cette zone urbanisée particulièrement exposée aux émissions atmosphériques liées aux transports maritime et routier.

Ce contexte territorial particulier se traduit par des émissions fortes et diversifiées sur le plan chimique (HAP, dioxines, métaux...), dont il est nécessaire de connaître les conséquences en matière d'exposition des populations. Or ce type d'approche est difficile à mettre en œuvre par les techniques instrumentales, compte tenu de la complexité à caractériser les multi-expositions, conjuguée à l'étendue géographique de la zone d'étude.

Pour répondre à ces attentes, la biosurveillance de la qualité de l'air est de plus en plus exercée, Cette méthode utilise des organismes sensibles aux polluants (lichens, mousses, tabac...), ce qui permet de compléter les mesures physico-chimiques atmosphériques. La réglementation impose des études de biosurveillance autour des ICPE, mais le choix de la méthode de suivi et les périodes de prélèvement sont de la responsabilité de chaque industriel. Par conséquent, la mise en commun des données ne peut être pertinente car les conditions ne sont pas comparables et les effets cumulés des émissions sur l'ensemble de la zone ne peuvent pas être évalués. Les liens entre les études environnementales et les impacts sanitaires sont d'autant plus difficiles à établir que la biosurveillance des zones d'habitations alentour n'est pas effectuée dans le cadre réglementaire. Dans ce contexte, l'Institut Écocitoyen pour la Connaissance des Pollutions (IECP) a mis en place depuis 2011 une étude environnementale d'envergure, portant sur l'évolution de la qualité de l'air à partir des lichens à l'ouest de l'étang de Berre [Dron et al., 2016 ; Ratier et al, 2018].

Les lichens, issus de la symbiose entre une algue et un champignon, sont fréquemment utilisés pour évaluer la qualité de l'air. En effet, ce sont des bioindicateurs qui dépendent presque exclusivement des apports atmosphériques et, du fait de leurs caractéristiques biologiques (absence de cuticules et de racines), ils ne dépendent pas du support où ils se développent. Ce sont également des organismes pérennes, qui maintiennent une morphologie uniforme dans le temps du fait de leur croissance lente [Agnan, 2013]. Estimer la qualité de l'air en utilisant la bioindication par les lichens peut aussi s'intégrer particulièrement bien dans des suivis par la participation citoyenne, comme le fait l'Observatoire Citoyen de l'Environnement de l'IECP (VOCE) autour de l'Etang de Berre depuis plusieurs années [Gramaglia et Dauphin, 2017 ; Dauphin et al., 2018].

Le suivi réalisé sur les sept années de la période 2011-17 a fourni une quantité d'informations conséquente, mettant en évidence d'importants contrastes d'accumulation de contaminants et différentes typologies suivant la localisation géographique des sites d'études (industriel, urbain-industriel, urbain, rural). Les objectifs de cette étude visent à la fois à assurer la continuité des campagnes réalisées depuis 2011 en

échantillonnant 35 sites répartis sur l'ensemble du territoire mais aussi de suivre les variations de divers polluants durant cette période.

Cette campagne vise également à mieux comprendre les caractéristiques des sources d'émission auxquelles ce territoire est soumis. La collaboration avec le Laboratoire de Chimie de l'Environnement de Marseille nous permet aujourd'hui d'analyser de nouveaux composés dans les lichens afin de remplir cet objectif avec la meilleure fiabilité possible.

# CONTEXTE

## 1. Généralités sur la biosurveillance

La biosurveillance concerne toute utilisation d'un organisme sensible à son milieu environnant pouvant faire état de ce dernier, soit par prélèvement direct depuis le milieu (bioindication passive), soit à travers la translocation d'échantillons par bioindication active [Agnan, 2013]. Garrec et Van Haluwyn (2002) donnent un sens plus restrictif au terme de bioindicateur dans la mesure où ils le considèrent comme un simple relais ne faisant référence qu'à des effets observables au niveau de l'individu se traduisant par des altérations morphologiques, tissulaires ou physiologiques et caractérisant ainsi un potentiel impact sur un organisme vivant en fonction de l'exposition. La biosurveillance se décline en plusieurs outils de diagnostic environnemental bien distincts :

- **Biointégration** : observation de changements structurels au niveau population/communauté en réponse à un stress environnemental.
- **Bioindication** : observation des réponses biologiques (morphologiques, physiologiques, tissulaires...) d'un organisme vivant en réponse à un polluant.
- **Biomarqueur** : utilisation de marqueurs au niveau de la biologie structurelle ou fonctionnelle (enzyme, physiologie, protéine...) indiquant une influence du milieu environnant sur les fonctions biologiques.
- **Bioaccumulation** : détermination des teneurs en éléments chimiques bioaccumulés dans un organisme vivant en réponse à une exposition plus ou moins diffuse.

Le développement de techniques de biosurveillance est en plein essor, permettant à la fois de réduire considérablement les coûts d'une étude, mais aussi de palier au besoin d'utilisation d'appareils de mesures perfectionnés. Également, l'observation de réponses biologiques sur un organisme vivant engendrées par une pollution peut indirectement indiquer un impact à un degré plus ou moins important sur l'homme. Depuis les débuts en 1978 de la biosurveillance de la qualité de l'air [Swieboda et Kalemba, 1978], plusieurs végétaux sensibles ont été développés pour la surveillance de divers polluants atmosphériques. On peut, par exemple, citer l'évaluation de la qualité de l'air par les lichens [Gibson et al., 2013 ; Stefano, 2014, Dron et al., 2016], de l'impact de l'ozone par le tabac [Gombert et al, 2006] ou encore la teneur en mercure atmosphérique par les Ray Grass [De Temmerman et al, 2007].

## 2. Biosurveillance par les lichens

De nombreux végétaux peuvent être utilisés pour la biosurveillance de la qualité de l'air, soit parce qu'ils présentent des réactions biologiques caractéristiques en réponse à certains polluants, soit parce qu'ils accumulent des polluants de l'air environnant dans leurs tissus [Castell, 2009]. Les caractéristiques biologiques des lichens (absence de racines, absence de cuticules de protection, absence d'un système d'excrétion et activité quasi annuelle) les rendent fortement dépendant de l'atmosphère, les exposant aux polluants atmosphériques, mais peu ou pas dépendant des sols ni de leurs supports. Ainsi, suivant leur sensibilité face aux polluants, ils seront peu diversifiés dans des zones fortement polluées, alors qu'à l'inverse ils seront diversifiés dans des régions non polluées. De par cette sensibilité, les lichens sont utilisés comme témoins de la qualité de l'air, comme bioindicateurs [Agnan, 2013]. La détermination des teneurs en éléments accumulés dans les lichens est réalisée depuis une vingtaine d'années par des chercheurs puis des

bureaux d'études employant diverses méthodologies dont le principe est relativement proche [Nimis et al, 2002]. Le mécanisme de bioaccumulation des polluants dans les lichens le mieux décrit a priori concerne les métaux, les autres étant encore mal connus. L'ensemble des éléments chimiques de l'atmosphère vont être directement adsorbés par le thalle du lichen. Toutefois, il ne faut pas négliger les processus de désorption pouvant modifier la teneur résultant de la bioaccumulation (par exemple un lessivage, ou une forte baisse de concentration atmosphérique), il en résulte un équilibre entre les concentrations atmosphériques et lichéniques. Suivant l'espèce du lichen, des différences d'accumulation sont observées, en particulier lorsqu'il est question de changement de type de thalle lichénique dont les surfaces spécifiques peuvent être très différentes [Ratier et Dron, 2018]. Il existe deux normes de biosurveillance par les lichens :

- NF X43-904 [AFNOR, 2013], intitulée « Biosurveillance de l'air - Biosurveillance passive de la qualité de l'air à l'aide des lichens autochtones : de la récolte à la préparation des échantillons » ;
- NF EN 16413 [AFNOR-CEN, 2014], intitulée « Biosurveillance à l'aide de lichens - Évaluation de la diversité des lichens épiphytes ».

### 3. Sites de mesure

La plupart des sites d'étude sont situés autour de l'Étang de Berre, à l'Ouest des Bouches-du-Rhône. Au carrefour de la Mer Méditerranée, de la Camargue, de la plaine de la Crau et de la vallée du Rhône, ce territoire est au cœur de nombreux enjeux environnementaux et sanitaires en confrontant un paysage industriel marqué à une urbanisation importante et de nombreuses zones à fort intérêt écologique (Parc national de Camargue, réserve naturelle de la Crau, sept zones Natura2000, dont quatre d'intérêts communautaires et trois zones de protections spéciales). L'Étang de Berre a joué un rôle important dans l'industrialisation de ce territoire durant la première moitié du XXe siècle dans le but de créer un espace économique complémentaire à la cité phocéenne. Logiquement, la Zone Industriale-Portuaire (ZIP) de Fos, créée ultérieurement, est progressivement devenue la première zone portuaire de France et d'Europe du Sud et l'un des plus importants sites industriels au niveau européen. Basée sur des atouts majeurs comme des plates-formes industrielles lourdes, un port en eau profonde et un réseau de communications maritimes, routières, ferroviaires, fluviales et aériennes de qualité, ce sont plus de 20 000 ha qui sont dédiés à de grands groupes industriels de la sidérurgie, pétrochimie, chimie ou encore de l'énergie. Des industriels comme Total et Esso (pétrochimie), ArcelorMittal et Ascométal (sidérurgie), Lyondell Basell, KemOne et Naphtachimie (chimie), ou Kerneos (ciments), ainsi que deux incinérateurs de déchets, représentent un panel d'industries lourdes fortement émettrices de polluants atmosphériques.

L'institut Écocitoyen a engagé depuis 2011 une biosurveillance lichénique complète sur le territoire incluant la ZIP de Fos ainsi que les villes alentour, afin d'établir une vision intégrée de la pollution de l'air à l'aide des lichens. Les résultats des premières campagnes ont été rapportés en détails dans plusieurs documents écrits ces dernières années [Dron et al., 2016 ; Ratier, 2015 ; Ratier et Dron, 2018 ; Ratier et al., 2018]. Concernant la campagne 2017, 35 sites répartis sur le territoire ont été échantillonnés entre le 18 et le 29 septembre 2017 (Illustration 1). Ces 35 sites sont classés en 4 catégories en fonction de leur distance par rapport à une installation industrielle et leur emplacement en zone urbaine (centre-ville) ou rurale, et qui regroupent les sites industriels (9 sites), urbains-industriels (11 sites), urbains (11 sites) et ruraux (4 sites), listés dans le Tableau 1.

**TABLEAU 1 : Caractéristiques de l'ensemble des stations d'étude. La « distance industrie » représente la distance à un des grands centres industriels de la région (ZIP de Fos, Lavéra, La Mède, Berre-Rognac)**

Nom Station	code	Distance industrie	Catégorie du site	Commune
1 : Gloria	GLO	3	Industriel	Port-Saint-Louis-du-Rhône
2 : Goulevielle	GOU	0,5	Industriel	Port-Saint-Louis-du-Rhône
3 : Caban	CAB	0,5	Industriel	Port-Saint-Louis-du-Rhône
4 : Salins	SAL	2	Industriel	Port-Saint-Louis-du-Rhône
5 : Tonkin	TON	1,5	Industriel	Fos-sur-Mer
6 : Fossette	LAF	4,5	Industriel	Fos-sur-Mer
7 : Audience	AUD	1,5	Industriel	Fos-sur-Mer
8 : Cavaou	CAV	1,5	Industriel	Fos-sur-Mer
9 : Lavera	LAV	1	Industriel	Martigues
10 : Port-Saint-Louis	PSL	4,5	Urbain-industriel	Port-Saint-Louis-du-Rhône
11 : Fos-Carabins	FOC	1,5	Urbain-industriel	Fos-sur-Mer
12 : Fos-Mazet	FOM	2,5	Urbain-industriel	Fos-sur-Mer
13 : Fos-Arènes	FOA	2	Urbain-industriel	Fos-sur-Mer
14 : Engrenier	ENG	0,5	Urbain-industriel	Fos-sur-Mer
15 : Port de Bouc	PDB	3	Urbain-industriel	Port-de-Bouc
15b : Martigues Pouane	MAP	2	Urbain-industriel	Martigues
15c : Port de Bouc Bottaï	BOT	2,5	Urbain-industriel	Port-de-Bouc
16 : Martigues	MAR	3,5	Urbain-industriel	Martigues
16b : Martigues Canto	MAC	4,5	Urbain-industriel	Martigues
17 : Chateaneuf	CHF	4,5	Urbain-industriel	Châteauneuf-les-Martigues
16c : Martigues Couronne	COU	6	Urbain	Martigues
20 : Istres	IST	8	Urbain	Istres
21 : Miramas	MIR	17	Urbain	Miramas
22 : Grans	GRA	16	Urbain	Grans
23 : Cornillon	COR	12	Urbain	Cornillon-Confoux
25 : La Fare-Petanque	FAP	6,5	Urbain	La Fare-les-Oliviers
27 : St Martin Nord	SMN	22	Urbain	Saint-Martin-de-Crau
28 : Saint-Mitre	SMI	7	Urbain	Saint-Mitre-les-Remparts
29 : Vitrolles	VIT	7	Urbain	Vitrolles
40 : Aix	AIX	7	Urbain	Aix-en-Provence
41 : Marseille	MRS	10	Urbain	Marseille
30 : Vigueirat	VIG	12	Rural	Arles
31 : Les Baux	LBX	33	Rural	Les Baux de Provence
33 : Aureille	AUR	27	Rural	Aureille
34 : Entressen	ENT	14	Rural	Entressen

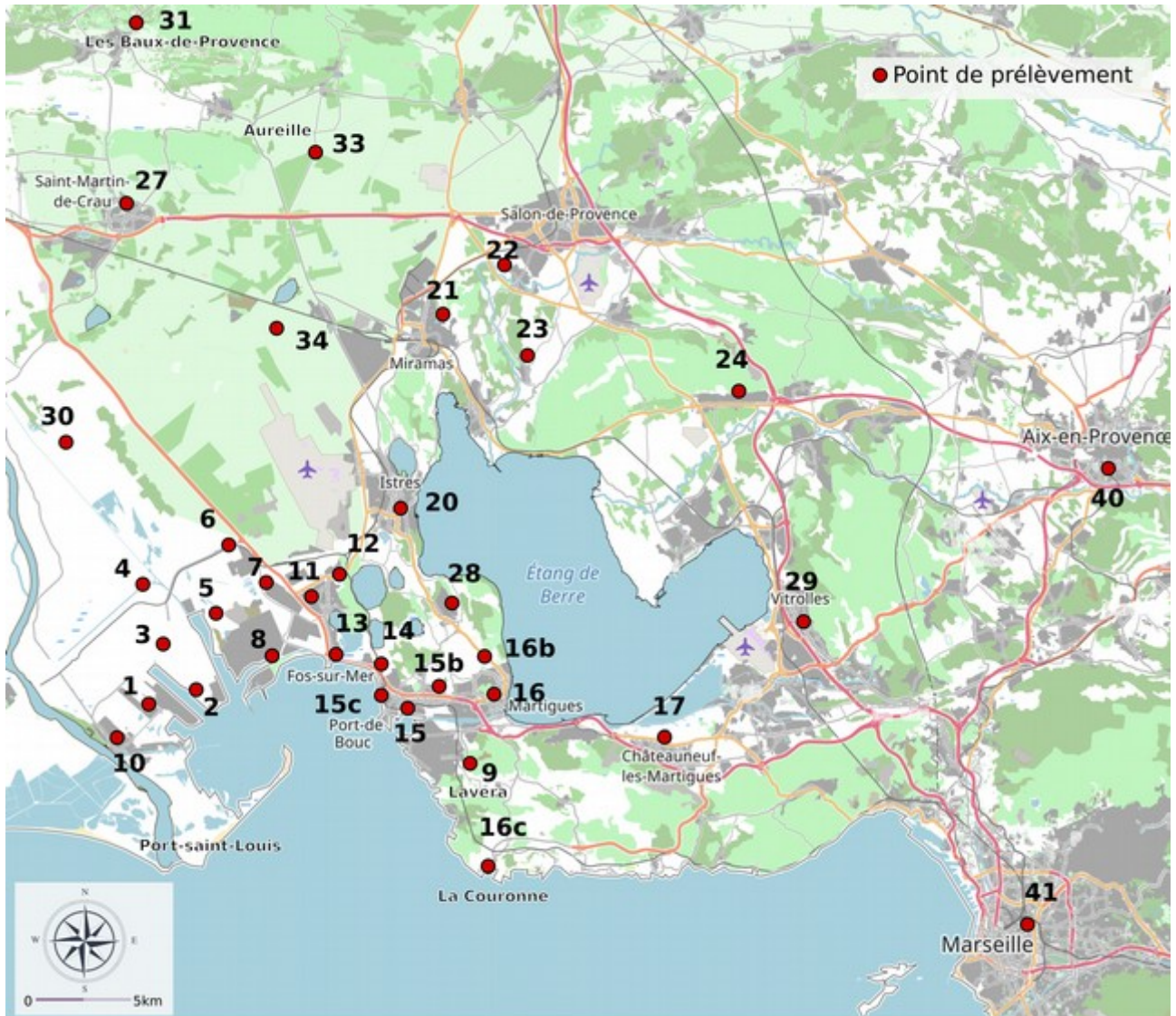


ILLUSTRATION 1 : Localisation de l'ensemble des sites de prélèvement.

Sites industriels 1 à 9 ; sites urbains-industriels 10 à 17 ; sites urbains 20 à 29, 16c et 40-41 ; sites ruraux 30 à 34.

## 4. Conditions météorologiques

Les conditions météorologiques observées au cours de l'année 2017 sont classiques du climat local. Elles ont d'abord été pluvieuses et relativement fraîches jusqu'au mois de mai, pour laisser place à des mois d'été très secs, des températures plus élevées et une plus faible humidité moyenne. Les températures repartent à la baisse et l'humidité à la hausse à partir de la mi-septembre, période lors de laquelle les échantillons de lichens ont été prélevés (Illustration 2).

Il faut noter que la campagne de prélèvements 2017, fin septembre, a été réalisée nettement plus tôt que les précédentes (décembre en 2011, novembre en 2012, décembre en 2013 et enfin en janvier 2015 pour la campagne 2014). Elle fait ainsi suite à la période estivale et ses températures élevées, sa moindre humidité, et la quasi-absence de précipitations. On peut aussi constater que les mois précédant les prélèvements (mai à août) sont marqués par des vents de sud plus fréquents que le reste de l'année, liés au phénomène de brises de mer notamment (Illustration 2).



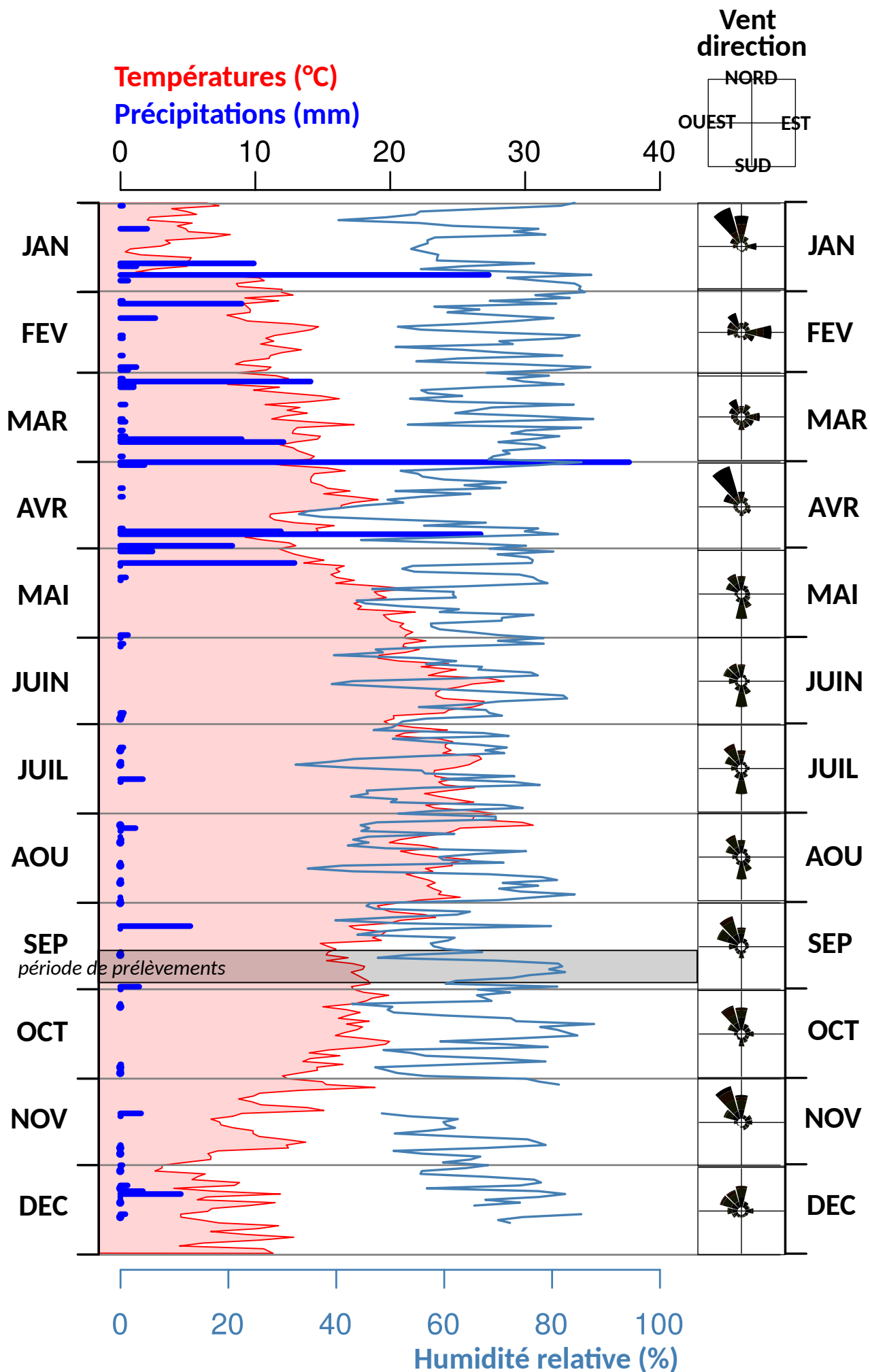


ILLUSTRATION 2 : Moyennes journalières des températures et de l'humidité relative, cumuls journaliers des précipitations et roses des vents mensuelles simplifiées.

Données janvier à avril : Météo-France Istres ; mai à décembre : IECF Fos-Carabins.



# MÉTHODOLOGIE

## 1. Prélèvement des échantillons de *Xanthoria parietina*

Pour chacun des sites, des thalles entiers de *Xanthoria parietina* ont été prélevés sur des troncs d'arbres à au moins 1 m de hauteur pour s'affranchir de l'influence des poussières de sol, pouvant interférer sur la composition de l'échantillon. Les parcelles ont une surface de 200 m<sup>2</sup> environ, parfois jusqu'à 500 m<sup>2</sup> lorsque les lichens sont peu abondants. La totalité du thalle lichénique est prélevée du fait de l'incapacité à dater tout ou partie du thalle, le taux de croissance étant très variable même au sein d'une même espèce [Amstrong & Bradwell, 2011]. Les prélèvements d'échantillons se sont effectués sur différentes espèces d'arbres phorophytes (principalement des peupliers, des frênes, des tamaris et des chênes verts). Ce choix permet d'augmenter la représentativité naturelle du milieu en s'affranchissant de la possible dépendance due à l'espèce considérée. Aussi, l'ensemble des orientations du tronc sont échantillonnées afin que le prélèvement soit représentatif de la qualité de l'air globale sur le site. Les lichens sont rincés avec de l'eau ultra-pure et prélevés avec des gants de protection et un couteau en céramique (non métallique) pour éviter toute contamination externe. Le couteau est lavé à l'eau ultra-pure après chaque utilisation. Les échantillons de 10 g à 15 g ainsi obtenus sont ensuite amenés jusqu'au laboratoire de préparation de l'Institut Écocitoyen dans des flacons en plastique préalablement étiquetés, où ils sont immédiatement conservés à 4°C en attendant leur préparation.

## 2. Préparation des échantillons

Au laboratoire, les échantillons de lichens sont triés dans les 3 jours après leur arrivée, avec du matériel non métallique préalablement lavé à l'eau ultra-pure (pince en plastique et couteau en céramique), en retirant délicatement les poussières, les débris de végétaux, les espèces non souhaitées et les écorces. Au minimum, 4 g d'échantillon sec (soit 6 à 10 g humide) de chaque site sont ainsi triés, puis congelés à -42 °C pendant au moins 24 h. Ils sont ensuite lyophilisés (-55 °C / 0,035 mbar, Christ-Alpha 1-4 LD) pendant 72 h, cette méthode étant préférée au séchage à l'étuve afin de limiter la perte d'éléments volatiles. Par la suite, leur broyage est effectué par un broyeur à billes (capsules et billes en zirconium, Retsch MM 400) durant 1,5 min à une fréquence de 25 Hz afin d'obtenir une poudre très fine et homogène, sans échauffement et sans contamination externe. Entre chaque échantillon, les capsules et billes sont lavées dans un bain acide 5%, rincées à l'eau ultra-pure, lavées à l'acétone puis à nouveau rincées à l'eau ultra-pure. Elles sont ensuite séchées à l'étuve à 40°C, et refroidies à température ambiante avant d'être réutilisées. Après le broyage, la fine poudre est récupérée dans des flacons NALGENE® préalablement étiquetés, puis stockés à -42 °C en attendant la réalisation des analyses chimiques.

## 3. Métaux et métalloïdes

Au total, 20 éléments métalliques et métalloïdes (Ag, Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Tl, Ti, V et Zn) ont été analysés dans les lichens, au Laboratoire d'Analyses Chimiques de la Faculté de Pharmacie de la Timone à Marseille, de la même manière que depuis 2014 [Ratier et Dron, 2018]. Pour chaque échantillon, 300 mg de lichens sont mis en solution dans de l'acide nitrique à 65% (7,5 mL) et de l'acide chlorhydrique à 37% (2,5 mL). La minéralisation est réalisée à l'aide d'un système micro-ondes (Ethos advanced  $\mu$ -wave labstation) pendant 20 min à 180°C. L'échantillon est ensuite dilué 5 fois dans de l'eau ultra-pure et analysé par ICP/MS (spectrométrie de masse, détection par plasma induit par couplage). Il est

à noter que le mercure a été minéralisé différemment des autres éléments : environ 300 mg d'échantillons secs sont mis en solution dans de l'acide nitrique 65% (5 mL) et une solution d'or (100 µL) afin de créer un complexe Hg-Au permettant d'éviter toute perte de mercure par volatilisation. Cette solution est laissée au repos pendant 72h à température ambiante avant d'être analysée par ICP/MS. L'analyse d'un échantillon de lichen certifié (IAEA 336) a permis de vérifier la fiabilité des résultats (Annexe A1).

#### 4. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

L'analyse des HAP a porté sur les 16 composés définis comme prioritaires par l'agence américaine de l'environnement (USEPA, liste rappelée en Annexe B3), au Laboratoire d'Analyses Chimiques de la Faculté de Pharmacie de La Timone à Marseille, sur la base de leur méthode exposée par Sarrazin et al. (2006). Les échantillons lyophilisés et broyés (0,5 g) subissent une extraction par de l'acétone dans une cuve à ultrasons, et de l'eau ultra-pure est ensuite ajoutée jusqu'à obtenir un mélange acétone/eau à 40 % (v/v). Cet extrait est ensuite purifié sur cartouche C-18 1 g (Bond Elut C18). Les HAP sont ainsi retenus sur la cartouche, au contraire des impuretés extraites dans un premier temps. Les HAP sont ensuite élués par de l'acétone et du méthanol. L'extrait purifié est alors analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur par spectrométrie de masse (GC/MS). L'appareil GC/MS (modèle GC/MSD, Agilent Technologies est équipé d'une colonne capillaire DB5 (J&W, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm). Le gaz vecteur utilisé est l'hélium à une vitesse de 26 cm/s. Les analyses sont réalisées en mode SIM (Single Ion Monitoring), c'est à dire que des ions spécifiques à chaque composé sont utilisés pour la quantification. L'étalonnage de l'appareil est réalisé pour chacun des 16 HAP avec une solution « mix » standard à 200 µg/ml (Interchim), diluée à différentes concentrations avec de l'hexane. L'étalonnage est réalisé pour chacun des 16 HAP. Des étalons et des blancs sont analysés régulièrement pour s'assurer de la qualité des résultats. De plus, chaque échantillon est extrait et analysé plusieurs fois, afin d'évaluer l'incertitude de mesure en intégrant la préparation depuis l'extraction. L'identification, l'intégration des pics chromatographiques et la détermination des concentrations dans les échantillons suivant la droite d'étalonnage ont été effectués sous le logiciel Empower pro. Enfin l'analyse d'échantillons certifiés (mollusques marin, IAEA 451) et d'ajouts dosés ont permis de s'assurer de la fiabilité et de la robustesse des résultats (Annexe A2).

#### 5. Polychlorobiphenyles (PCB)

Au total, 40 congénères de PCB ont été analysés par le Laboratoire d'Analyses Chimiques de la Faculté de Pharmacie de La Timone, sur la base de leur méthode exposée par Wafo et al. (2006). Les lichens (1 g environ) préalablement lyophilisés et broyés sont extraits sur système Soxhlet par de l'hexane à 45 °C pendant au moins 16h. La solution obtenue est concentrée puis purifiée par décantation avec 5 mL d'acide sulfurique. La phase acide est écartée et l'opération renouvelée autant que nécessaire. La phase organique recueillie (fraction A) est filtrée sur du sulfate de sodium anhydre et concentrée à 2 mL sous flux d'azote. Celle-ci est d'abord passée sur une colonne remplie d'alumine (activée à 200 °C pendant 2 h) en goutte à goutte et éluée par de l'hexane. Le reste de la fraction A est concentré à 1 mL et passé sur une colonne remplie de silice activée (600°C pendant 4h) et élué par de l'hexane. Cette seconde fraction (fraction B), contient les PCB restants. La fraction A, à laquelle les étalons internes Mirex et OCN sont ajoutés, est analysée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons (GC/ECD). Le chromatographe (modèle HP 6890) est équipé d'une colonne DB5 (J&W) et le programme de température passe de 60 °C à 160 °C à une vitesse de 10 °C.min<sup>-1</sup>, puis à 280 °C à une vitesse de 2 °C.min<sup>-1</sup>. Cette dernière température est alors maintenue pendant 10 min, portant la durée totale d'analyse à 80 min. La fraction B

est analysée par GC/MS. L'appareil (Agilent Technologies 6890N) est équipé d'une colonne DB5 (J&W) et le programme de température démarre à 50 °C pendant 1 min, passe de 50 °C à 100 °C à une vitesse de 25 °C.min<sup>-1</sup>, puis de 100 à 280 °C.min<sup>-1</sup> à une vitesse de 5 °C.min<sup>-1</sup>. Cette dernière température est maintenue pendant 10 min portant la durée totale d'analyse à 51 min. Le détecteur MS balaye les masses allant de m/z 50 à 550, et son bon fonctionnement est vérifié quotidiennement. Un échantillon certifié (mollusques marins, IAEA 451) est analysé et des ajouts dosés ont été réalisés afin de contrôler la conformité des résultats obtenus lors de ces analyses (Annexe A3).

Sur l'ensemble des 40 congénères analysés ici, 12 PCB (77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169 et 189), considérés, comme proches des dioxines et furanes du point de vue toxicité, sont désignés par le terme PCB-DL (PCB de type dioxine). De même, 6 PCB (28, 52, 101, 138, 153, 180) parmi les 40 congénères ont été sélectionnés par le Bureau Communautaire de Référence de la Commission Européenne comme étant les composés à rechercher en priorité dans les analyses de matrices organiques du fait leur persistance et de leur abondance dans l'environnement ainsi que de leurs propriétés toxicologiques, et sont désignés comme les PCB indicateurs (PCBi).

## 6. Dioxines et furanes (PCDD/F)

L'analyse des PCDD/PCDF a été effectuée au Laboratoire Départemental de la Drôme à Valence, sur les 17 congénères de dioxines (PCDD) et furanes (PCDF) de la liste établie par l'OMS (Annexe B4). Ils ont été analysés suivant la méthode du LABERCA (LABERCA/DGAI/DPCB-al.1.02). Celle-ci est basée sur un traitement au cuivre (pour enlever le soufre), et l'ajout de traceurs <sup>13</sup>C pour la quantification et l'acidification des échantillons de lichens. Après ajout des standards internes, une purification sur cartouche est réalisée (Florisil : séparation des PCDD/F et PCB ; charbon-célite 18% : séparation des congénères de dioxines et furanes). Par la suite, les échantillons sont analysés en GC/HRMS (chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse haute résolution). Les dioxines et furanes sont séparés sur une colonne apolaire (RTX - PCB 40 m x 0.18 mm x 0.18 µm) avec de l'hélium comme gaz vecteur, à 1 mL.min<sup>-1</sup>. Un volume de 2 µL est injecté à 300 °C en mode splitless. Le programme de température du chromatogramme est séparé en 3 étapes : à l'état initial la température est de 140 °C puis augmente jusqu'à 210 °C dans un premier temps ; elle atteint le second palier à 250 °C, jusqu'à atteindre 310 °C. La détection est réalisée par un spectromètre de masse à haute résolution (HRMS), à double focalisation (Jeol 800D).

L'effet toxique de ces composés sur les organismes est évalué en additionnant la toxicité des 17 composés listés par l'OMS. Pour ce faire, on utilise la toxicité relative de chacun des composés (facteurs de toxicité définis au niveau international par l'OMS, I-TEF), exprimée en équivalents de toxicité (I-TEQ, International-Toxicity Equivalent Quantity). La dioxine dite de Seveso (2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxine ou TCDD) est ainsi classée au niveau de toxicité 1.

## 7. Traceurs de la combustion de biomasse (lévoglucozan)

La méthodologie concernant l'analyse de trois sucres anhydres (lévoglucozan, mannosan et galactosan) au sein d'une matrice lichénique a été développée conjointement par le Laboratoire de Chimie de l'Environnement de Marseille et l'Institut Écocitoyen pour la Connaissance des Pollutions. Sa mise au point fait l'objet d'un article dédié [Dauphin et al., 2019]. Cette méthodologie consiste en premier lieu à mettre en solution 500 mg d'échantillons secs de lichens dans 20 mL de dichlorométhane et 1 µL d'étalon interne (lévoglucozan D7). L'extraction de la solution est réalisée par passage à l'ASE (Accelerated Solvent Extraction, Dionex ASE 350 Thermo) qui va extraire la matière à haute pression et température (100 °C et 100 bar) lors de deux cycles d'extraction de 20 min pour un volume final d'extraction de deux fois 33 mL environ. Après le

passage à l'ASE, les échantillons extraits sont concentrés au Turbovap (Biotage Turbovap II) permettant une évaporation du solvant dans un bain marie à 40 °C couplé à un flux d'azote, pour réduire le volume à 10 mL par échantillon. Cette solution est filtrée en utilisant une seringue dédiée couplée à un filtre PTFE de 0,45 µm pour se débarrasser des éléments grossiers pouvant perturber l'analyse. Les échantillons concentrés et filtrés sont ensuite passés à travers une cartouche SPE de type silice. La cartouche SPE est d'abord conditionnée avec 6 mL d'hexane puis 6 mL de dichlorométhane puis chargée avec les échantillons concentrés et filtrés. Une fois chargées, deux lavages des cartouches sont effectués. Le premier avec 6 mL d'hexane et le deuxième avec 6 mL de dichlorométhane. Une fois le lavage effectué, les cartouches sont éluées avec 6 mL d'acétone pour récupérer la solution à analyser. Cette manipulation permet à la fois de récupérer l'ensemble des sucres étudiés ici lors de l'éluution de la cartouche à l'acétone, mais aussi de bloquer et filtrer d'autres composés présents dans l'échantillon pouvant perturber l'analyse. Une fois l'éluution des cartouches terminée, les solutions vont connaître encore une fois le même traitement de concentration au turbovap et de filtration PTFE évoqué ci-dessus permettant d'obtenir un échantillon approprié à l'analyse en GC/MS. L'analyse des composés polaire nécessite une manipulation de dérivation. 40 µL de l'extrait concentré puis 80 µL de BSTFA avec catalyseur (pyridine) sont placés dans un flacon, puis déposés dans l'étuve pendant 2 h à 70 °C. L'analyse est effectuée en mode SIM avec une GC (Trace GC 2000, Thermo) couplée à un MS (Polaris-Q, Thermo) et équipée d'une colonne TR-5MS (30 m\*0.25 mm\*0.25 µm, Thermo) avec le programme de température classiquement employé pour ces composés et décrit par Sylvestre (2016). Les analyses ont été répétées et des étalons ont été analysés régulièrement pour assurer la qualité des résultats obtenus.

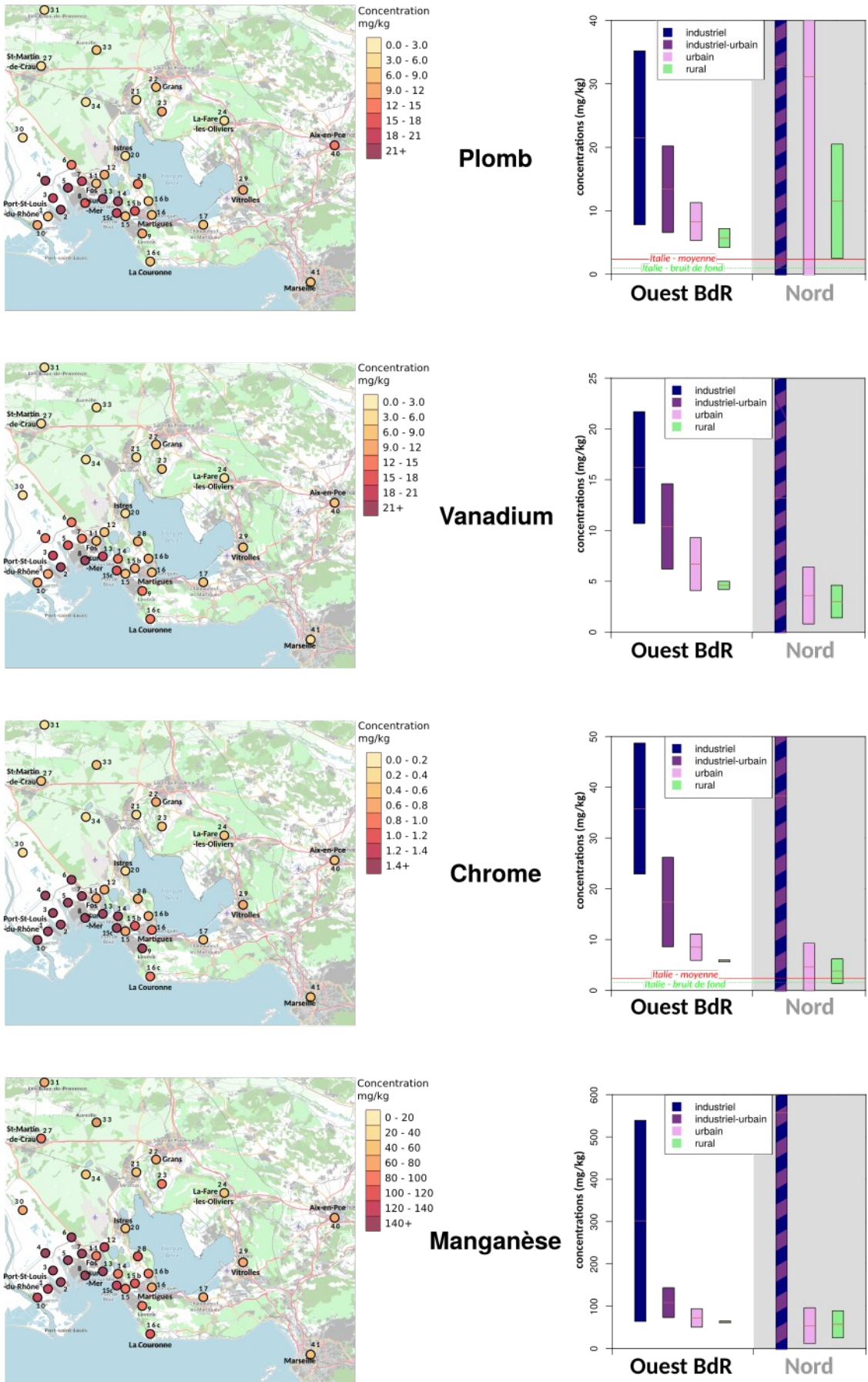
# RÉSULTATS

## 1. Métaux et métalloïdes

### 1.1. Niveaux de concentrations

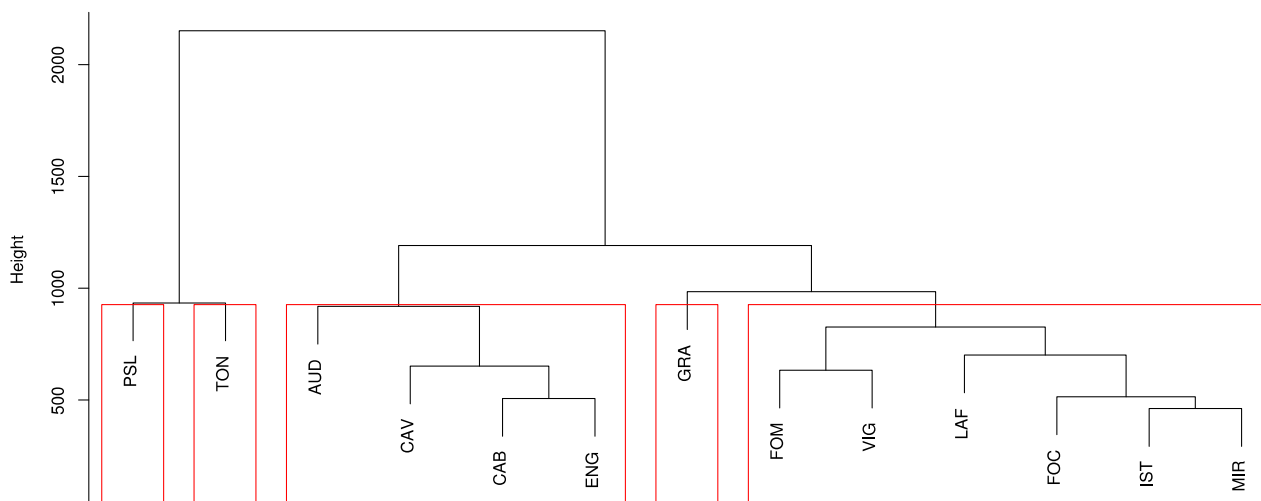
Les métaux et métalloïdes sont naturellement présents dans l'environnement, mais ils peuvent également provenir de contaminations humaines notamment liées au transport, aux apports agricoles et aux activités industrielles. Les contaminations dans l'air sont généralement émises par remise en suspension de poussières ou par des apports directs issus des rejets industriels et des transports. Plusieurs études menées par l'Institut Écocitoyen ont déjà pointé la surexposition de la ZIP de Fos en métaux et métalloïdes dans les différents compartiments de l'environnement, et notamment les lichens [Ratier, 2015 ; Dron et al., 2016 ; Ratier et al., 2018], et comme lors des précédentes campagnes, l'ensemble des métaux analysés ici ont été retrouvés dans les échantillons (Annexe B1). Cette surexposition à proximité des activités industrielles est mise en évidence par l'accumulation plus importante de ces métaux dans les lichens, comme illustré ici par la répartition géographique des teneurs en plomb, vanadium, chrome et manganèse (Illustration 3) mais aussi de la plupart des autres métaux (voir Annexe B2).

De manière générale, nous pouvons constater des concentrations relativement élevées au sein des sites à dominante industrielle (situés à moins de 5 km d'une installation majeure). Les concentrations en vanadium, mercure, plomb et fer sont quatre à cinq fois plus élevées au sein des lichens échantillonnés dans un environnement industriel en comparaison à un environnement rural (voir Annexe B1). Cette tendance reflète les résultats obtenus pour l'ensemble des 20 métaux et métalloïdes, les concentrations maximales et les moyennes des concentrations les plus élevées ont été enregistrées par les sites proches d'un complexe industriel. Aussi, les sites de Marseille, Aix-en-Provence et Vitrolles, présentent des niveaux moins élevés que les centres urbains autour des complexes industriels de Fos-sur-Mer et Martigues. Cela atteste de la surexposition de ces derniers, même en comparaison avec des environnements très urbanisés. Selon l'élément pris en compte, la variabilité territoriale est plus ou moins grande, affichant un coefficient de variation (CV) moyen de 75 %. Le cobalt (CV= 33 %) et l'aluminium (CV=39 %) sont les éléments qui affichent les répartitions les plus homogènes entre les sites alors que le fer (CV=103 %) et le molybdène (CV=243 %) présentent des variations largement plus importantes. En ne considérant que les sites urbains, le coefficient de variation CV affiche une moyenne de 38 %, et la même analyse portée sur les sites ruraux donne un CV de 30 %, soit dans ces deux cas une grande homogénéité puisqu'elle est de l'ordre de l'erreur induite par l'échantillonnage et l'analyse définis par l'IECP [Ratier & Dron, 2018].



**ILLUSTRATION 3 :** Répartition des concentrations en plomb (Pb), vanadium (V), Chrome (Cr) et Manganèse (Mn), et comparaison avec les celles rencontrées dans la même espèce de lichen (*X. parietina*) en région Nord-Pas de Calais [Les barres s'étendent de part et d'autre de la médiane (trait rouge) selon la dispersion des mesures pour chaque catégorie (écart-type), Occelli et al., 2013] et en Italie [moyenne globale et bruit de fond, Cecconi et al., 2019].





**ILLUSTRATION 4 :** Dendrogramme de répartition des sites en fonction des variations inter-annuelles de leurs teneurs en métaux dans les lichens.

Les éléments traces émis dépendent du type de source considéré, des processus industriels mis en place mais aussi des matériaux employés. Les concentrations moyennes déjà observées ne laissent pas de doute concernant l'exposition plus importante en métaux au sein d'un environnement industriel. L'analyse comparative des métaux et métalloïdes en fonction du type d'environnement de chaque site est aussi représentée par l'illustration 3, et confirme bien cette observation. Les niveaux relevés sont analogues aux mesures effectuées dans le Nord-Pas de Calais par Ocelli *et al.* en 2013. Les sites de types urbain et rural sont respectivement comparables aux valeurs mesurées dans l'agglomération lilloise (type urbain) et dans la région du Val de Sambre (typologie rurale). Ces valeurs sont en revanche largement plus élevées que les moyennes observées en Italie (Illustration 3, Cecconi *et al.*, 2019). En ce qui concerne les sites à typologie industrielle et urbaine-industrielle, les niveaux relevés dans la région de Fos - Etang de Berre sont aussi concordants avec ceux observés dans la zone de Dunkerque de même typologie [Ocelli *et al.*, 2013], et donc largement supérieurs aux moyennes observées en Italie [Cecconi *et al.*, 2019].

L'utilisation de données standardisées (autrement dit, centrées et réduites) permet de visualiser l'ensemble des teneurs en métaux et métalloïdes dans les lichens, en s'affranchissant des différences importantes entre éléments liées aux écarts naturels de concentrations entre eux, certains étant naturellement élevés (Ca, Al, Fe) alors que d'autres ne sont naturellement présents qu'à l'état de traces (Hg, V, Pb...). Il est clairement visible que les sites à dominante industrielle présentent une exposition plus importante concernant l'ensemble des métaux analysés ici, par rapport aux autres environnements, à l'exception du calcium (Annexe B1 & B2). L'exposition industrielle reflète ainsi une contamination en métaux et métalloïdes dans l'atmosphère. En plus de cette surexposition générale en métaux dans un environnement industriel, il est observé que certaines concentrations en métaux comme le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le fer (Fe), le molybdène (Mo) et le cadmium (Cd) sont particulièrement caractéristiques de sources industrielles. Ces résultats concordent avec plusieurs travaux réalisés sur la zone industrielle [Sylvestre, 2016 ; Ratier 2015 ; Ratier *et al.*, 2018] caractérisant les éléments Fe et Mn liés à une source sidérurgique ainsi que les éléments Cr et V plus spécifiques de la source pétrochimique.

## 1.2. Variations inter-annuelles

Les émissions d'origine industrielle ne présentent pas de saisonnalité, contrairement aux émissions agricoles ou urbaines qui peuvent subir de fortes influences liées à la saison [Sylvestre, 2016 ; Ratier & Dron,

2018]. Parmi les 35 sites échantillonnés en 2017, 13 sites le sont depuis le début de ce suivi en 2011. Parmi eux, certains présentent des spécificités semblables concernant l'exposition atmosphérique (type industrie, trafic, urbain...). Un examen statistique par dendrogramme a été réalisé afin d'identifier et de regrouper ces sites dont les variations annuelles sont similaires (Illustration 4). Il a été réalisé à partir de données représentant les variations par rapport à la moyenne pour chacun des sites étudiés.

Les sites Port-Saint-Louis-du-Rhône (PSL, urbain-industriel), Tonkin (TON, industriel) et Grans (GRA, urbain) sont isolés du reste, ce qui peut s'expliquer par un biais statistique lié à un échantillonnage plus intensif de ces sites, car en plus du suivi général (2011-12-13-14-17), 8 mesures ont été effectuées sur ces trois sites en 2015 et 2016 afin de connaître l'impact des saisons sur les concentrations en polluants dans les lichens [Ratier et Dron, 2018]. Cependant, PSL et TON semblent relativement proches dans leurs variations alors que GRA est totalement isolé. Quatre autres sites de type industriel (Audience AUD, Cavaou CAV, Caban CAB et Engrenier ENG) semblent présenter des variations annuelles semblables. Ils se démarquent par une localisation très proche des installations industrielles, expliquant des variations en métaux atmosphériques similaires. Un dernier groupe ressort de cette analyse statistique, réunissant 6 sites (FOM, VIG, LAF, FOC, IST et MIR) qui affichent des variations annuelles analogues. Ils sont tous localisés en périphérie de la ZIP industrielle, à une distance de 5 km à 20 km.

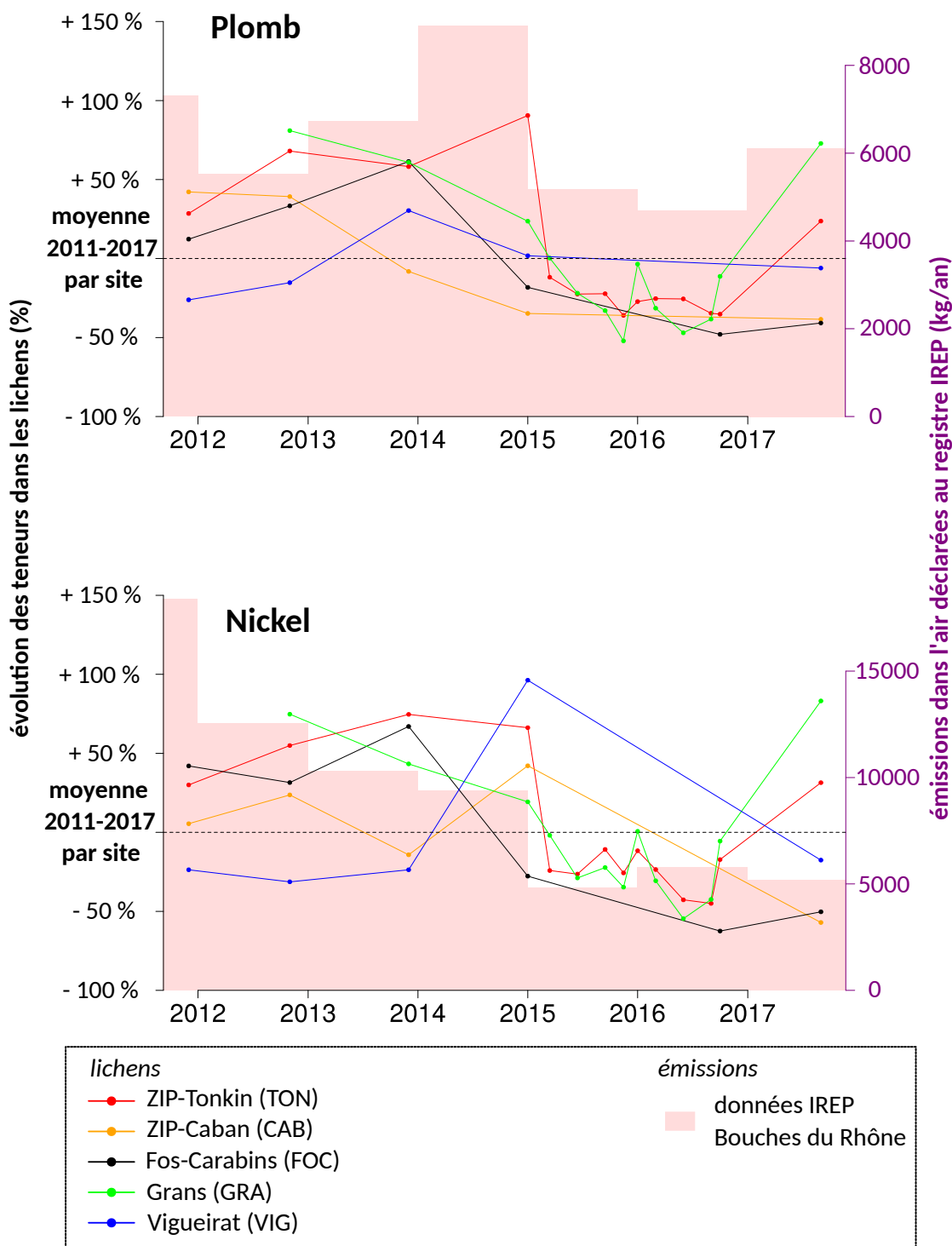
Les variations annuelles pour les éléments métalliques (Pb et Ni : Illustration 5, autres éléments : Annexe D1) sont représentées de façon à visualiser les variations par rapport à la moyenne globale de 5 sites caractéristiques des groupes préalablement définis, à savoir GRA, TON, CAB, VIG et FOC. Pour les éléments qui font l'objet d'une déclaration par les industriels au registre IREP [IREP, 2019], les émissions dans l'air déclarées annuellement sont également mises en parallèle. Enfin, on peut noter que l'AASQA AtmoSud [AtmoSud, 2019] réalise un suivi réglementaire de 4 métaux (As, Cd, Ni, Pb) dans les PM10 dans certaines stations de mesures, notamment à Fos-Carabins parmi les sites étudiés ici depuis 2011 pour les lichens.

Les variations inter-annuelles de ces 5 sites sont relativement hétérogènes entre 2011 et 2017. Il faut toutefois considérer une variabilité expérimentale globale de 35 %, définie dans une étude précédente de l'IECP [Ratier & Dron, 2018]. Très généralement, les niveaux en métaux dans les lichens sont restés assez stables de 2011 à fin 2016, voire en légère baisse. Cependant, les prélèvements effectués en 2017 montrent une augmentation de la plupart des éléments, notamment du fer, du vanadium et du nickel.

Plus précisément, les résultats montrent une bonne adéquation avec les données d'émissions IREP pour le plomb (Pb), dont 95 % des émissions industrielles dans les Bouches-du-Rhône, en moyenne depuis 2003, proviendraient du complexe ArcelorMittal. Les valeurs sont plus basses en 2015-2016, comme les émissions déclarées, avant de remonter en 2017. D'après le registre IREP, le nickel (Ni) est majoritairement émis par l'industrie pétrochimie, 44 % du complexe de Lavéra, 14 % de La Mède et 20 % de Berre, en moyenne depuis 2003. Ses émissions dans l'air par l'industrie a fortement baissé depuis 2011 d'après le registre IREP, ce qui se traduit également par des baisses de concentrations dans les lichens, notamment à Fos-Carabins ainsi que dans les PM10 mesurées par AtmoSud [AtmoSud, 2019]. Cependant, si les déclarations de l'industrie pétrochimie sont à la baisse, celles du complexe ArcelorMittal de Fos ont augmenté ces dernières années pour s'établir entre 25 et 35 % du total depuis 2014 alors qu'elles y contribuaient à moins de 15 % auparavant. Ces tendances inverses peuvent expliquer l'augmentation des niveaux de Ni dans les lichens à Tonkin par exemple, situé à proximité du complexe sidérurgique (Illustration 5).

Parmi les autres éléments référencés dans l'IREP, le chrome (Cr) montre une bonne correspondance avec les niveaux relevés dans les lichens, plutôt stable depuis 2011, comme le cobalt (Co) qui évolue à la baisse, à

l'exception d'une augmentation notable dans les lichens en 2017. Pour les éléments arsenic (As), Cadmium (Cd), zinc (Zn), cuivre (Cu), manganèse (Mn) et vanadium (V), il n'y a en revanche pas de corrélation entre les mesures dans les lichens et les déclarations IREP, même si certains événements semblent toutefois correspondre, comme les augmentations de 2015 et 2016 pour As et Cd au Tonkin (TON), respectivement, et l'augmentation des émissions en Mn qui paraissent se refléter dans les lichens en 2017 (Annexe D1).



**ILLUSTRATION 5 :** Evolution des concentrations en plomb (Pb) et en nickel (Ni) entre 2011 et 2017. Afin de faciliter les comparaisons, les variations sont indiquées en % par rapport à la moyenne mesurée au sein de chaque site. En fond sont indiquées (en kg/an) la somme des émissions dans l'air déclarées au registre IREP pour les Bouches-du-Rhône.

## 2. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

### 2.1. Niveaux de concentrations

Les HAP sont formés en grande majorité par des processus de combustion incomplète. Les HAP à 2 ou 3 cycles ont une solubilité dans l'eau et une volatilité relativement élevées ; à l'inverse, les HAP de masses moléculaires les plus élevées (5 et 6 cycles) ne sont pas volatiles. Dans le compartiment atmosphérique, ils se trouvent associés aux particules alors que les plus légers sont en partie en phase gazeuse, selon les conditions météorologiques. L'ensemble des 16 composés définis comme prioritaires par l'agence américaine de l'environnement (USEPA) a été trouvé dans nos échantillons de lichens (Annexe B3). La somme de ces 16 congénères est représentée sous forme d'une répartition géographique de l'ensemble des sites étudiés (Illustration 6).

La répartition géographique des concentrations totales en HAP permet de constater des valeurs relativement élevées au sein des sites à dominante industrielle (situées à moins de 5 km d'un site industriel). Les valeurs moyennes affichent 2,63 mg/kg pour les sites industriels contre 1,38 mg/kg en moyenne pour les sites localisés au sein d'un environnement rural. Une influence industrielle est ainsi observée sur la contamination atmosphérique en HAP. Cependant, les teneurs en HAP totaux au sein des sites urbains affichent une moyenne de 1,89 mg.kg<sup>-1</sup>, où l'influence du trafic routier et du chauffage ne peut toutefois pas être écartée, même si les sites à forte densité urbaine (Aix ; Marseille ; Vitrolles) présentent des valeurs plutôt moins élevées (1,86 ; 1,48 et 1,65 mg/kg, respectivement).

Les concentrations pour chacun des 16 congénères de HAP selon les différentes catégories de sites peuvent être visualisées dans l'Annexe C2. L'utilisation de données standardisées (centrées - réduites) permet de visualiser les différences de teneurs de chaque HAP accumulées dans les lichens selon le type

#### SOMME DES HAP (16 CONGENERES US-EPA)

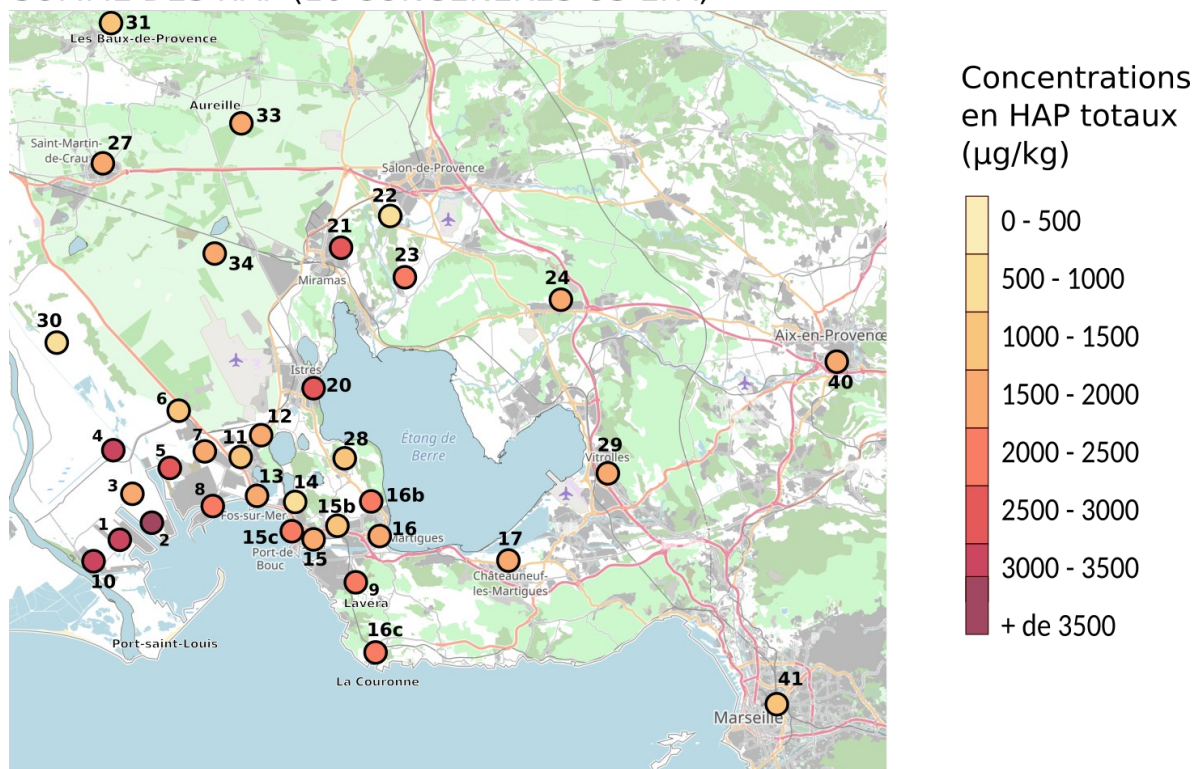
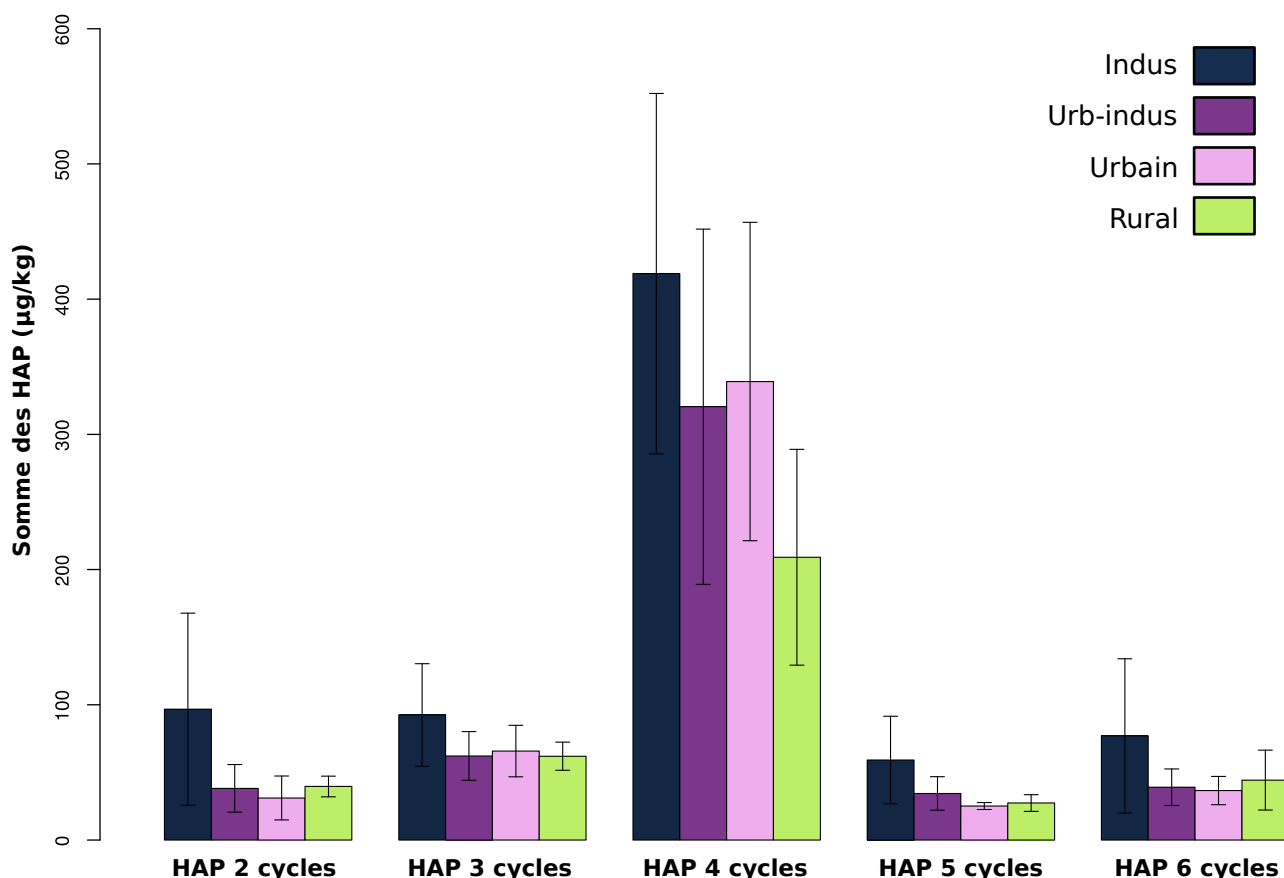


ILLUSTRATION 6 : Répartition géographique des concentrations en HAP dans les lichens.

d'environnement. Il est clairement visible que la source industrielle contribue de façon importante sur les concentrations en HAP par rapport aux sites urbains, urbains-industriels ou encore ruraux. Si certains HAP sont émis en majorité par une activité urbaine ou routière, nous observons, ici, que le naphthalène, l'acénantrène, le fluorène, le benzo(a)anthracène, le chrysène et le benzo(b)fluoranthène semblent être directement liés aux sources industrielles en général. L'enrichissement en HAP à proximité des installations industrielles est cohérent avec la nature des activités présentes comme la pétrochimie, le raffinage du pétrole ou encore la sidérurgie.

Des profils de HAP ont été réalisés pour essayer de mettre en relation le type d'environnement du site de prélèvement et les concentrations des familles de HAP (définies par leur nombre de cycles, Illustration 7). Globalement, les sites à dominante industrielle ne se distinguent pas particulièrement des autres sites, aucune famille de HAP n'affiche une exposition différente en fonction de la catégorie de site. Cependant, quelle que soit la famille de HAP considérée, les sites industriels témoignent de concentrations moyennes supérieures aux autres sites à l'étude. A noter que les HAP à 4 cycles sont les plus représentés sur l'ensemble de la zone d'étude, alors que les HAP à 5 cycles le sont moins.



**ILLUSTRATION 7 :** Concentrations moyennes des familles de HAP (par nombre de cycles) selon les catégories de sites.

*La hauteur des barres représente la moyenne, les traits bornés noirs les écarts-types autour de la moyenne.*

## 2.2. Variations inter-annuelles

**TABLEAU 2 : Concentrations en HAP en fonction des catégories d'exposition et des années de prélèvements (concentrations exprimées en µg/kg poids sec).**

Le nombre « n » indique le nombre de sites étudiés par catégorie et par campagne de prélèvements.

Industriel			Urbain-industriel		
Année	Moyenne	Écart-type	Année	Moyenne	Écart-type
2011 (n=5)	1335	1168	2011 (n=5)	696	687
2012 (n=7)	1523	1511	2012 (n=5)	661	769
2013 (n=8)	738	379	2013 (n=7)	592	276
2014 (n=9)	904	263	2014 (n=7)	784	92
2017 (n=9)	2626	867	2017 (n=11)	1847	635

Urbain			Rural		
Année	Moyenne	Écart-type	Année	Moyenne	Écart-type
2011 (n=2)	306	59	2011 (n=1)	216	-
2012 (n=4)	203	51	2012 (n=1)	108	-
2013 (n=4)	287	84	2013 (n=1)	277	-
2014 (n=4)	675	40	2014 (n=4)	569	14
2017 (n=11)	1890	547	2017 (n=4)	1384	386

Les moyennes des concentrations par catégorie de sites de prélèvements mesurées depuis 2011 (Tableau 2) témoignent d'une exposition plus importante de ceux à dominante industrielle pour chaque campagne de prélèvements. Les sites urbains et urbain-industriels affichent des moyennes de concentrations relativement semblables alors que les sites ruraux présentent les concentrations moyennes les moins importantes.

La tendance générale observée lors de la campagne 2017 semble conforter les observations faites lors des campagnes effectuées depuis 2011, avec des niveaux de concentrations qui continuent d'augmenter en 2017, comme le montrent les variations inter-annuelles des HAP depuis 2011 de 5 sites (Grans, Tonkin, Caban, Vigueirat et Fos-Carabins, Illustration 8). Les variations concernant les HAP totaux et les HAP par cycles sont représentées de façon à les visualiser par comparaison à la moyenne globale de chacun des 5 sites, à savoir GRA, TON, CAB, VIG et FOC, les mêmes que pour les métaux dans un souci d'homogénéité.

À l'exception du site CAB qui affiche une baisse générale en HAP en 2017, les 4 autres sites à l'étude voient leurs concentrations en HAP totaux augmenter de façon significative, soit largement au-delà de l'incertitude de 15 % déterminée dans une précédente étude [Ratier & Dron, 2018]. Le site de FOC, de nature urbain-industriel, affiche une augmentation de plus de 75 % en 2017 par rapport à sa moyenne sur la période 2011-17. Dans le même temps, les concentrations en HAP totaux enregistrées en 2017 pour les sites VIG et TON ont augmenté de plus de 100 % (autrement dit, elles ont plus que doublé).

Ces observations sont en contradiction avec les émissions déclarées et répertoriées dans le registre IREP, qui ont considérablement augmenté en 2011-2012, passant d'une centaine de kg/an dans les Bouches-du-

Rhône à plusieurs milliers, pour redescendre ensuite et s'établir entre 200 et 300 kg/an depuis 2014 [IREP, 2019]. Cette contradiction peut indiquer l'implication de sources non-identifiées, même si les sources non-industrielles comme le chauffage résidentiel et le trafic routier restent globalement constants d'une année à l'autre. On peut également envisager un enregistrement des émissions en HAP dans l'air qui ne correspond pas aux réalités industrielles, une éventualité qui s'appuie notamment sur le fait que le complexe ArcelorMittal est pratiquement le seul qui figure dans le registre. Or, les installations pétrochimiques sont généralement associées à des émissions de HAP, comme a pu l'observer Sylvestre (2016) dans son travail de thèse sur les sources d'émissions de la région Fos-Berre.

Si l'on regarde les HAP classés par famille selon leur nombre de cycles, on remarque des évolutions différentes en fonction du temps (Annexe D2). Les teneurs en HAP totaux ont largement augmenté en 2017, cette augmentation se répercute logiquement sur l'ensemble des familles de HAP. Cependant, il est observé que les HAP légers (2 et 3 cycles) varient différemment des HAP lourds (4, 5 et 6 cycles). Même si les variations des HAP à 2 cycles de chaque site témoignent en majorité d'une nette augmentation en 2017, les variations par rapport à la moyenne de ces HAP sont hétérogènes entre 2011 et 2017 et de tels niveaux ont déjà été observés en 2012 et 2015. Les HAP légers à 3 cycles présentent les mêmes caractéristiques. Même si les variations semblent plus proches d'un site à l'autre, il est enregistré une augmentation entre +15 % et +60 % en 2017 pour 3 des 5 sites étudiés ici, alors que 4 d'entre eux témoignaient d'une augmentation située entre +50 % et +150 % fin 2014. Les HAP légers sont formés en plus grandes proportions par des procédés industriels et aussi émis par le trafic routier. Ainsi, les différences relativement importantes des variations propres à chaque site concernant les HAP légers peut, en partie, s'expliquer par l'hétérogénéité de l'exposition des sites à l'étude notamment par rapport à la source industrielle.

Il est généralement admis que les HAP lourds sont plus souvent majoritaires lors de processus de combustion à plus basse température comme la combustion de bois. Or, les variations des HAP lourds de

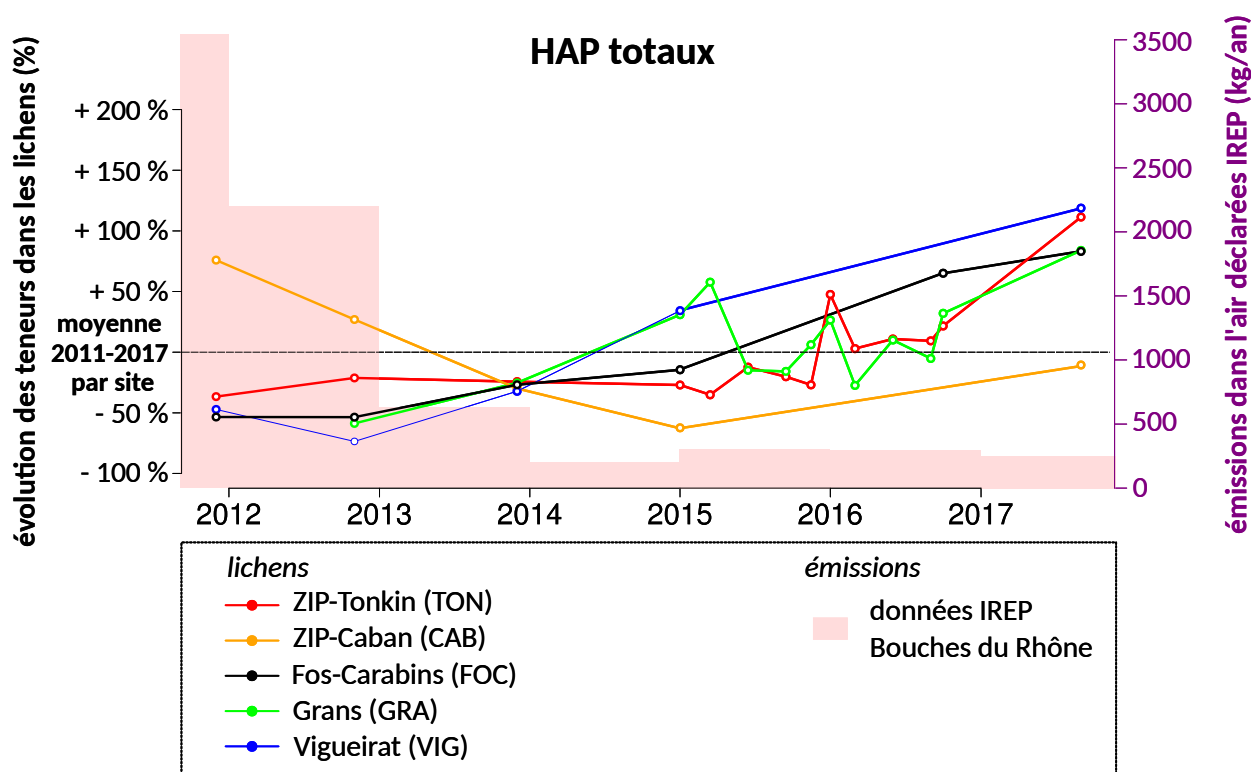


ILLUSTRATION 8 : Evolution des concentrations en HAP totaux entre 2011 et 2017. Afin de faciliter les comparaisons, les variations sont indiquées en % par rapport à la moyenne mesurée pour chaque site sur toute de la période.

2011 à 2017 semblent beaucoup plus homogènes entre les 5 sites suivis ici (Annexe D2). Des sites comme Grans (GRA) et Tonkin (TON), sites pourtant soumis à des profils d'exposition totalement différents, présentent une évolution comparable. L'ensemble des 5 sites à l'étude affichent des variations similaires en HAP lourds, se traduisant par une forte baisse en 2015 puis une augmentation progressive jusqu'à fin 2017. A l'exception du site Caban (CAB), l'ensemble des sites étudiés en 2017 témoignent d'une augmentation marquée en HAP lourds. Pour les sites GRA, PSL, TON et VIG, il est observé une variation par rapport à leurs moyennes respectives de +10 % à plus de +100 % pour les HAP à 5 cycles et de +50 % à plus de +150 % concernant les HAP à 6 cycles.

Enfin, cette dernière campagne de prélèvements est marquée par l'omniprésence des HAP à 4 cycles (Illustration 7), formant 55 % à 67 % de la part totale en HAP selon les catégories de sites. La famille des HAP à 4 cycles, peu présente dans les lichens de 2011 à 2015, voit ainsi sa concentration augmenter progressivement pour atteindre le maximum enregistré depuis 6 ans en 2017. A noter que cette augmentation observée sur l'ensemble des sites est largement influencée par la prépondérance d'un congénère en particulier, le fluoranthène, dans l'ensemble des échantillons. De par cette concentration importante, le fluoranthène participe de façon majeure aux fortes concentrations enregistrées en 2017 concernant les HAP totaux. Quoi qu'il en soit, les liens entre émissions et concentrations des différents congénères de HAP sont encore mal connus et nécessitent encore des travaux complémentaires pour expliquer ces mécanismes.

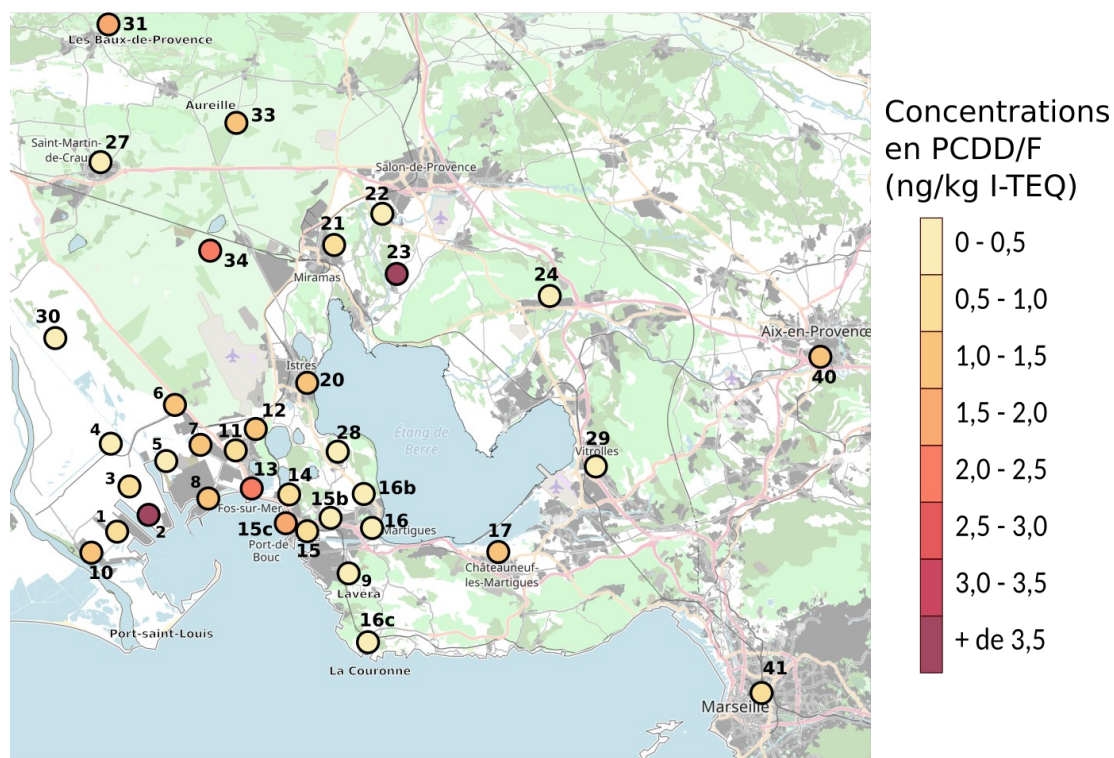


### 3. Dioxines et furanes (PCDD/F)

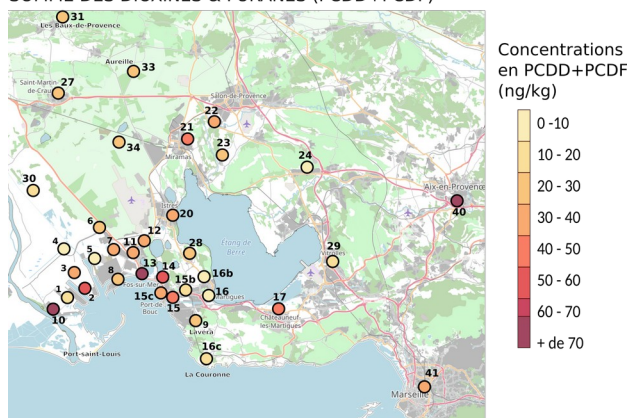
#### 3.1. Niveaux de concentrations

Afin de visualiser et de mieux comprendre la contamination en dioxines et furanes (PCDD/F) sur l'ensemble du territoire à l'étude, plusieurs cartes de répartition géographique ont été réalisées représentant la somme des PCDD/F (PCDD/F totaux), le rapport furanes/dioxines (PCDF/PCDD) ainsi que l'équivalent toxique (I-TEQ) des PCDD/F totaux (Illustration 9).

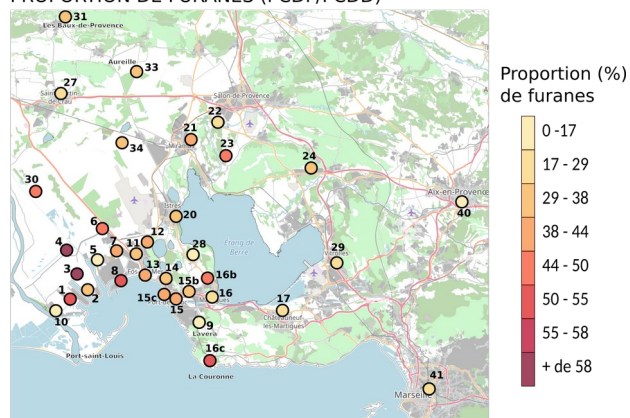
#### EQUIVALENTS TOXIQUES (I-TEQ OMS 2005) DES PCDD/F



#### SOMME DES DIOXINES & FURANES (PCDD+PCDF)



#### PROPORTION DE FURANES (PCDF/PCDD)



**ILLUSTRATION 9 :** Répartition géographique des concentrations totales en PCDD/F, du rapport PCDF/PCDD et du niveau total en équivalent toxique (PCDD/F I-TEQ).

Les concentrations en PCDD/F totaux sont très variables sur l'ensemble des échantillons analysés. La totalité des résultats par site sont reportés en Annexe B4. Les sites de la catégorie industrielle affichent des concentrations totales en PCDD/F variant entre 0,29 ng/kg et 35,8 ng/kg pour une moyenne de 24,9 ng/kg.

Les échantillons urbains-industriels et urbains affichent une disparité tout aussi importante. Ces concentrations se répartissent dans un intervalle situé entre 6,57 ng/kg et 109 ng/kg pour une moyenne de 41,2 ng/kg pour les échantillons urbains-industriels et entre 9,35 ng/kg et 75,1 ng/kg pour une moyenne de 31,1 ng/kg pour les échantillons urbains. Les concentrations totales en PCDD/F des sites ruraux sont plus homogènes et inférieures par rapport aux autres catégories de sites, allant de 10,2 ng/kg et 29,4 ng/kg pour une moyenne de 22,9 ng/kg.

Cependant, malgré des concentrations plus faibles, les valeurs rapportées en équivalent toxique (I-TEQ) pour les sites ruraux montrent l'I-TEQ moyen le plus élevé, soit 1,46 ng<sub>I-TEQ</sub>/kg. Les sites de type industriel présentent un I-TEQ moyen de 1,32 ng<sub>I-TEQ</sub>/kg contre 0,95 ng<sub>I-TEQ</sub>/kg pour les sites urbains-industriels et 0,85 ng<sub>I-TEQ</sub>/kg pour les sites urbains (Annexe B4). Cela indique que, même si les concentrations sont plus faibles en milieu rural ou industriel, les lichens de ces sites ont accumulé, en comparaison, plus de congénères toxiques qu'en milieu urbain.

D'autre part, une différence assez nette est observée en calculant les ratios PCDF/PCDD des différentes catégories d'échantillons. Ce ratio est particulièrement élevé au sein des sites de la catégorie industrielle avec une valeur moyenne de 1,33 pour une valeur maximale de 4,5 pour le site GOU (Goulevielle), proche de l'incinérateur. Au contraire, ce ratio est, en moyenne, nettement plus faible pour les sites urbains-industriels, urbains et ruraux avec un ratio moyen respectivement de 0,47, 0,36 et 0,53. Ce ratio plus important au sein des sites prélevés en milieu industriel confirme leur caractéristique déjà évoquée [Ratier et al., 2018] d'y présenter des concentrations notablement plus importantes en furanes (PCDF) qu'en dioxines (PCDD). Les valeurs intermédiaires relevées en environnement urbain-industriel et rural témoignent d'une contribution des émissions industrielles proportionnellement plus importante que dans les sites urbains, alors que les concentrations totales sont globalement plus élevées en milieu urbain. Les sites les plus urbanisés (Marseille et Aix) figurent d'ailleurs parmi les ratios PCDF/PCDD les plus faibles, indiquant que la contribution urbaine y est très majoritaire.

L'étude des profils des congénères des PCDD/F selon les différentes catégories de site peut être visualisée grâce à la normalisation des valeurs (voir Annexe C3). Cela nous permet d'observer la contribution de l'ensemble des congénères PCDD/F analysés lors de cette étude, indépendamment des niveaux totaux de concentrations. L'analyse des données standardisées (centrées - réduites) ne permet pas de réellement mettre en évidence une influence précise de la catégorie de sites sur les contributions de certains congénères. Les sites urbains ont la particularité d'afficher la présence de 2,3,7,8 TeCDD et de 1,2,3,7,8,9 HeCDF mais à une proportion totale relativement faible. Le calcul des proportions totales permet de mettre en lumière quatre congénères particuliers. L'OCDD domine largement, il représente plus de 56 % en moyenne du total pour les sites urbains, 50 % pour les sites industriels et respectivement 45 % et 32 % pour les sites urbains-industriels et ruraux. Le 1,2,3,4,6,7,8 HpCDD représente une proportion totale relativement importante comprise entre 13 % et 22 % en moyenne ainsi que l'OCDF (entre 10 % et 17 %) et le 1,2,3,4,6,7,8 HpCDF (entre 7 % et 9 %). La proportion totale de ces quatre congénères représente en moyenne en 79 % et 86 % de l'ensemble des 17 PCDD/PCDF analysés ici.

### 3.2. Variations inter-annuelles

Les moyennes des concentrations en fonction de chaque catégorie de sites depuis 2011 (Tableau 3) témoignent d'une exposition notablement différente en 2017. Une baisse significative est observée sur l'ensemble des sites d'étude en comparaison avec les précédentes campagnes de prélèvements. Les sites de type industriel ayant les concentrations les plus élevées entre 2011 et 2014 affichent une forte baisse en

PCDD/F en 2017, d'un facteur 4 par rapport à 2014, elle-même déjà en retrait par rapport aux années précédentes. Les sites urbains-industriels et urbains présentent aussi une baisse, mais plus modérée, en 2017. La comparaison avec les années 2011 à 2013 est plus hasardeuse pour les sites ruraux, alors limités au seul site de Vigueirat (VIG). Cependant l'ajout de 3 sites supplémentaires en 2014 et 2017 semble toutefois confirmer les valeurs du Vigueirat, stables et homogènes au sein de cette catégorie.

Cette évolution semble refléter les émissions dans l'air déclarées à l'IREP par le principal contributeur, Arcelor-Mittal avec 97 % des émissions pour les Bouches-du-Rhône en moyenne sur les 15 dernières années. Les émissions déclarées dans l'air sont passées d'environ 7 g/an en 2011 pour se stabiliser entre 3 et 4 g/an entre 2012 et 2015 et baisser à nouveau en 2016-2017 (entre 1,8 et 1,9 g/an).

**TABLEAU 3 : Somme des PCDD + PCDF en fonction des catégories d'exposition des stations et des années de prélèvements (concentrations exprimées en ng/kg poids sec).**

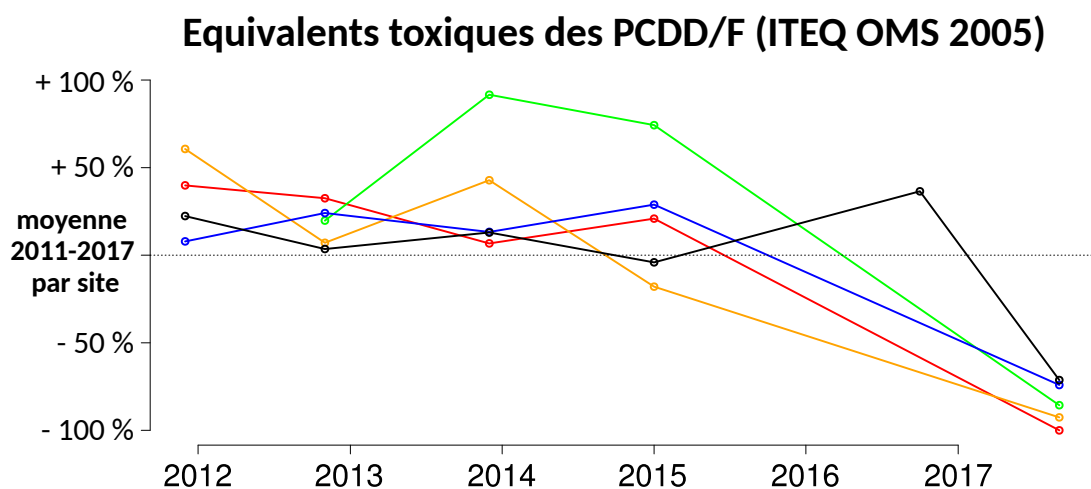
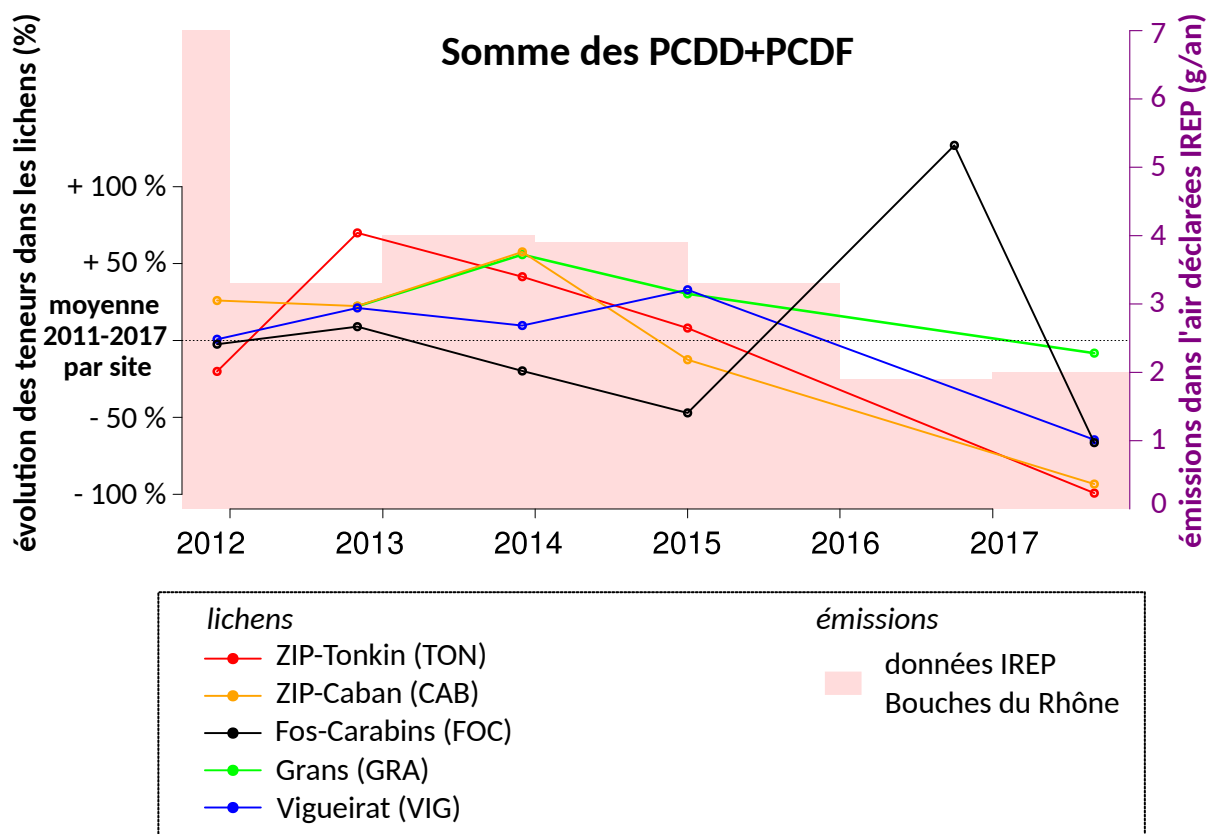
Le nombre « n » indique le nombre de sites étudiés par catégorie et par campagne de prélèvement.

Industriel			Urbain-industriel		
Année	Moyenne	Variation	Année	Moyenne	Variation
2011 (n=5)	178,3	282,0	2011 (n=5)	77,6	18,5
2012 (n=7)	154,8	225,2	2012 (n=5)	96,9	24,7
2013 (n=8)	285,8	335,2	2013 (n=7)	79,3	19,0
2014 (n=9)	115,7	138,6	2014 (n=7)	64,0	29,2
2017 (n=9)	24,5	15,5	2017 (n=11)	42,6	29,5

Urbain			Rural		
Année	Moyenne	Variation	Année	Moyenne	Variation
2011 (n=2)	50,4	0,5	2011 (n=1)	28,9	-
2012 (n=4)	60,0	21,9	2012 (n=1)	34,7	-
2013 (n=4)	61,0	14,5	2013 (n=1)	31,5	-
2014 (n=4)	75,7	52,6	2014 (n=4)	34,0	7,3
2017 (n=11)	33,3	17,2	2017 (n=4)	23,7	9,2

L'étude des variations annuelles des PCDD/F depuis 2011 de 5 sites distincts est représentée de façon à visualiser les variations par rapport à la moyenne propre à chaque site sur l'ensemble de la période (Illustration 10). Les sites CAB et TON reflètent la tendance générale observée en 2017 pour les sites de catégorie industrielle, avec les concentrations en PCDD/F les plus basses enregistrées depuis 2011, et une variation par rapport à leurs moyennes proches de -100 %. Le site urbain GRA montre peu de variation au niveau de la somme des PCDD+PCDF, mais une baisse de l'ITEQ engendrée par la baisse de certains PCDF. Après une forte augmentation fin 2016, le site urbain-industriel de Fos-Carabins (FOC) concorde également avec la tendance générale, soit une baisse importante en 2017.



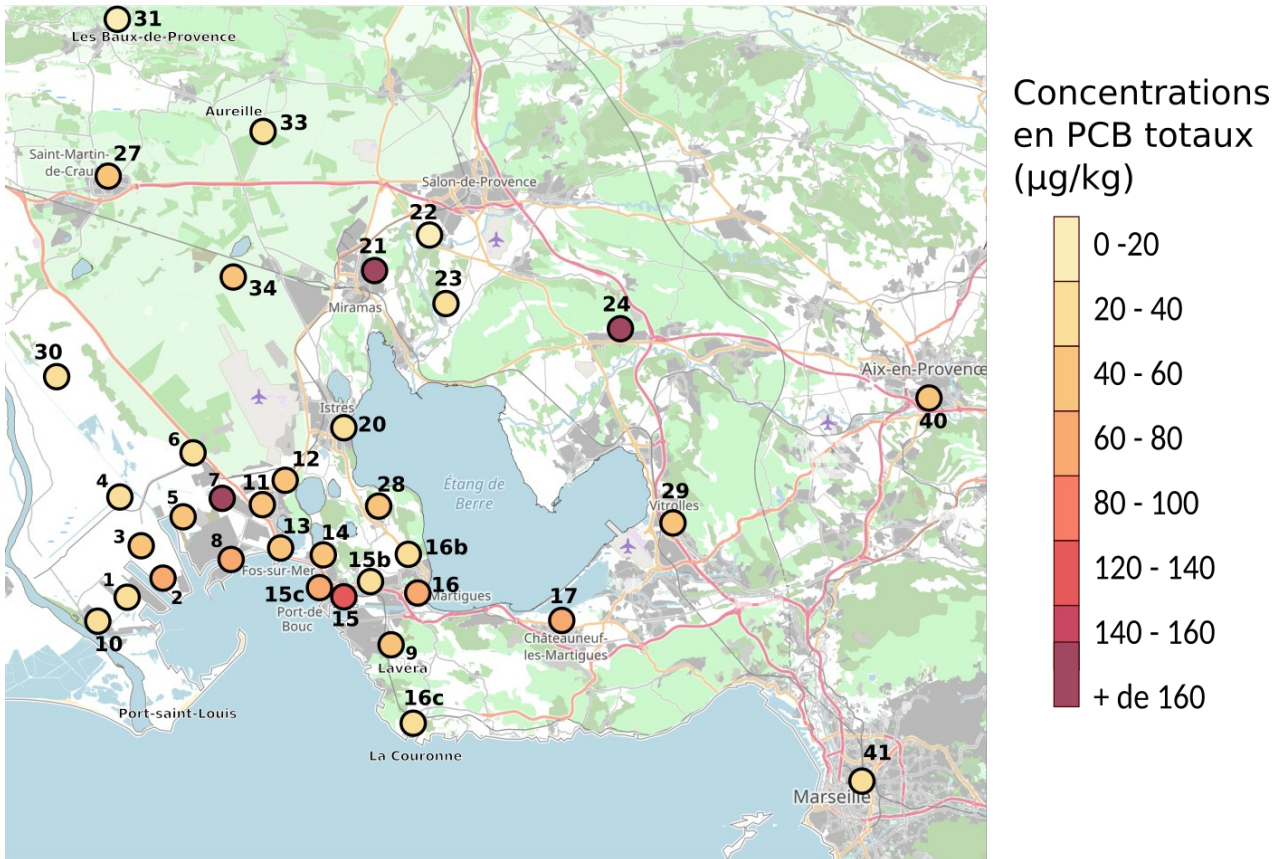
**ILLUSTRATION 10 :** Evolution des concentrations en somme des PCDD+PCDF et en équivalents toxiques (ITEQ OMS 2005) entre 2011 et 2017. Afin de faciliter les comparaisons, les variations sont indiquées en % par rapport à la moyenne mesurée au sein de chaque site sur l'ensemble de la période.

## 4. Polychlorobiphenyles (PCB)

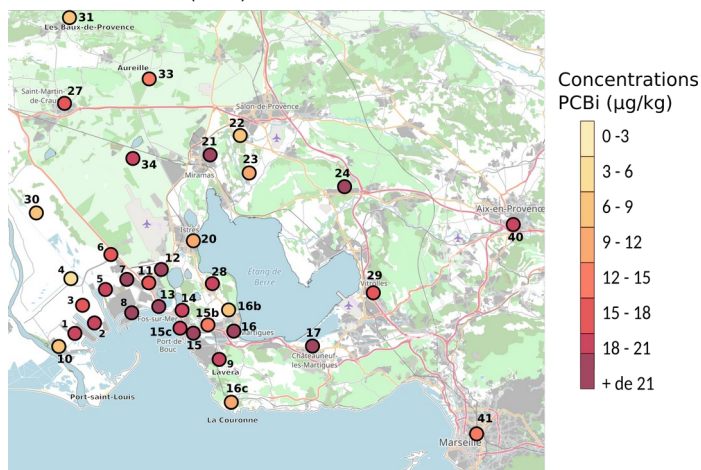
### 4.1. Niveaux de concentrations

L'ensemble des 40 PCB mesurés dans chaque site ont été détectés, parmi lesquels les 6 indicateurs (PCBi) et les PCB-DL. La répartition géographique en PCB totaux, des PCBi et des PCB-DL dans les lichens peut être visualisée sur l'illustration 11.

#### PCB TOTAUX (40 CONGENERES)



#### PCB INDICATEURS (PCBi)



#### PCB "DIOXIN-LIKE" (PCB-DL)

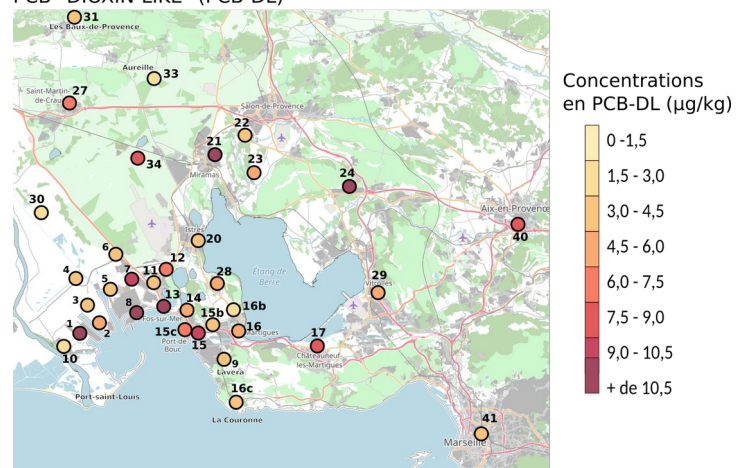
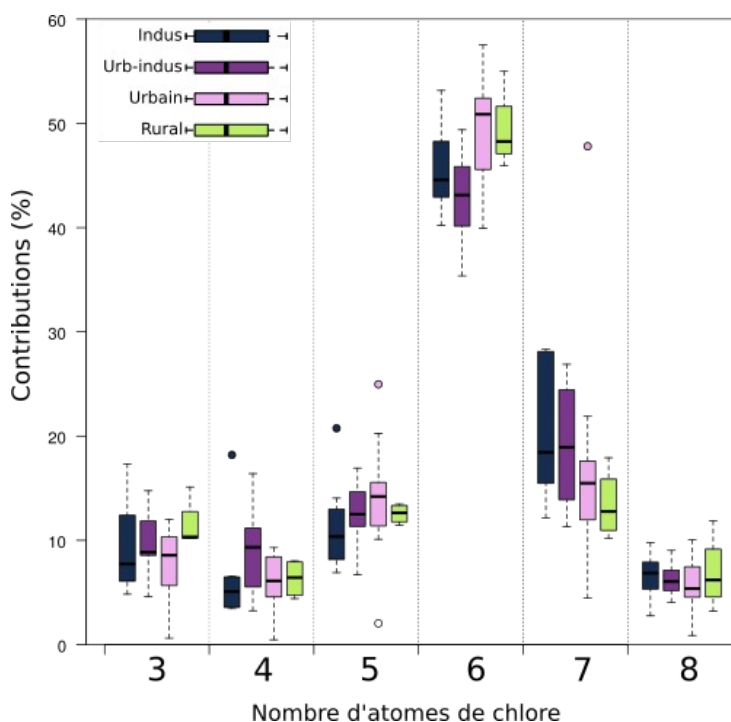


ILLUSTRATION 11 : Répartition géographique des concentration en somme PCB totaux, PCB indicateur (PCBi) et PCB-DL (µg/kg)

Concernant les PCB totaux, les échantillons prélevés en milieu urbain ont la concentration moyenne la plus élevée (90,8 µg/kg), suivis par les échantillons provenant d'environnements industriels avec une moyenne de 59,9 µg/kg. A noter que la catégorie urbaine contient à la fois l'échantillon avec la plus faible valeur en PCB totaux de cette étude (Grans, 19,1 µg/kg) et la plus élevée (Miramas, 541 µg/kg). Avec une moyenne de 57,2 µg/kg les échantillons urbains-industriels sont relativement semblables en comparaison aux sites de type industriel. Au contraire, avec une moyenne de 30,3 µg/kg les lichens à dominante rurale sont deux fois moins concentrés en PCB que les sites sous influence industrielle et trois fois moins que les sites urbains. Cette distribution spatiale concernant les teneurs totales en PCB dans les lichens, suggère une plus grande implication de la source urbaine. Concernant les 7 PCB (CB28, 52, 101, 138, 153, 180) sélectionnés comme étant les composés à rechercher en priorité dans les analyses de matrices organiques (PCBi), la distribution des concentrations moyennes est semblable à celle des PCB totaux. Les lichens présents au sein des sites urbains affichent les concentrations en PCBi les plus importantes, avec une moyenne de 29,6 µg/kg, alors que les sites ruraux affichent une moyenne de 11,5 µg/kg. Encore une fois, le site de Miramas présente la concentration la plus importante avec 174 µg/kg. Avec en moyenne, pour les PCBi, 21,2 µg/kg dans les sites de type industriel et 24,1 µg/kg pour les sites urbains-industriels, les écarts entre les catégories de sites sont moins importants que ceux affichés pour PCB totaux. La distribution géographique des 12 PCB, considérés comme les plus toxiques parmi les PCB de type dioxine (PCB-DL), est plus homogène sur l'ensemble du territoire d'étude en suivant toujours la distribution des PCB totaux et celle des PCBi. Les lichens prélevés en milieu urbain sont les plus concentrés en PCB-DL avec une valeur moyenne de 8,49 µg/kg, pour un maximum de 24,8 µg/kg dans le site Miramas. Les sites industriels et urbains-industriels sont assez proches



**ILLUSTRATION 12 :** Distribution (en %) des concentration de l'ensemble des PCB analysés dans les lichens selon leur nombre de chlore et la catégorie de chaque station.

Boxplot : le trait central noir représente la médiane, les rectangles s'étendent du 25<sup>e</sup> au 75<sup>e</sup> centile, et les traits pointillés au maximum à 1,5x la hauteur du rectangle. Si des valeurs sont au-delà de 1,5x la hauteur du rectangle (valeurs extrêmes), ils sont représentés par des cercles.

au niveau des concentrations moyennes en PCB-DL, avec des valeurs respectives de 6,94 µg/kg et 6,09 µg/kg.

Pour essayer de mieux comprendre la distribution des PCB analysés ici, la contribution de chaque congénère a été calculée en fonction de la catégorie de site et représentée sur l'Annexe C4).

Les conclusions tirées par l'Institut Écociroyen lors de la précédente étude, incluant l'analyse des PCB dans les lichens [Ratier & al, 2018], semblent se vérifier ici. Parmi l'ensemble des PCB analysés ici, les PCB 101, PCB 105 et 118 ont une contribution plus importante dans un environnement urbain et rural par rapport aux sites où l'environnement est essentiellement industriel. Le PCB 149, PCB non analysé lors de la précédente campagne, semble également suivre cette tendance. Concernant la source industrielle, le PCB 180 marque à nouveau l'influence de l'industrie. Plus généralement, les PCB 170 à 189, soit l'ensemble des congénères de la catégorie de PCB à 7 atomes de chlore analysés ici, suivent aussi cette tendance. Ils pourraient ainsi caractériser un environnement industriel dans la zone d'étude.

Certains congénères de PCB semblent ainsi être reliés à une source d'émission spécifique. La contribution des PCB classés en fonction de leur nombre d'atomes de chlore et de la catégorie de sites a été représentée dans l'illustration 12 pour mieux visualiser les différences selon la typologie des sites d'étude.

Lors de cette campagne, les PCB majoritaires sont représentés par les PCB hexachlorés avec une contribution située entre 42,9 % et 49,4 % en moyenne. Les PCB heptachlorés ont également une contribution relativement importante, située entre 20,3 % pour les sites en milieu industriel et 13,4 % pour les sites ruraux. Ce traitement statistique permet également de faire apparaître l'influence de certaines sources d'exposition sur la concentration des familles de PCB. Comme évoqué ci-dessus, certains PCB pentachlorés paraissent reliés à la source urbaine. Ici, la contribution de ces PCB semble légèrement plus importante quand la source urbaine entre en compte. Les PCB hexachlorés ont une contribution plus importante en milieu urbain également. La part des PCB à 7 atomes de chlore dans les concentrations en PCB en milieu industriel se visualise bien aussi.

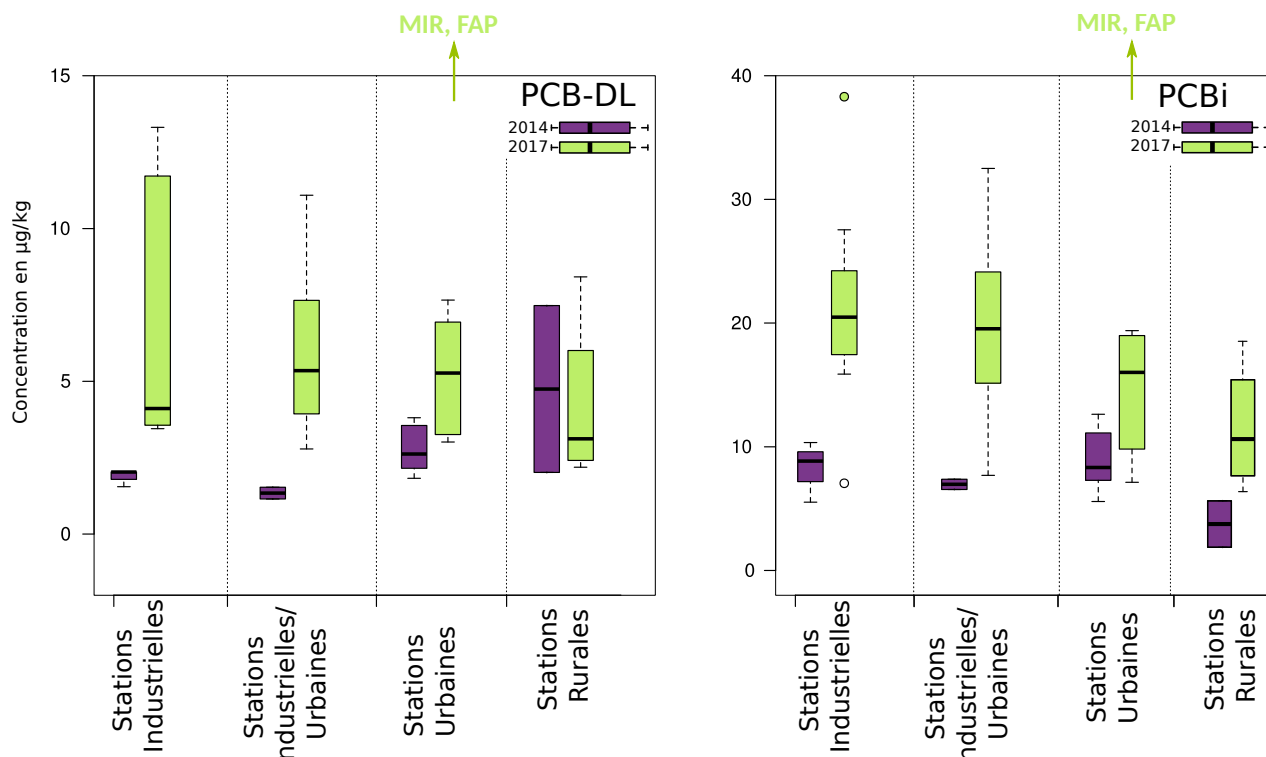
#### 4.2. Comparaison entre 2014 et 2017

Étant donné le faible nombre de sites étudiés en 2012 et 2013, ainsi que le changement de méthodologie d'analyse effectué à partir de 2014 concernant les PCB, il a été choisi de ne pas tenir compte des années 2012 et 2013. La comparaison des PCB entre 2014 et 2017 est représentée pour les concentrations en PCB<sub>i</sub> et PCB-DL et selon les catégories de sites (Illustration 13).

Les PCB<sub>i</sub> ont clairement augmenté en 2017, quelle que soit la catégorie de sites prise en compte, d'un facteur 2 à 4, notamment pour les sites urbains-industriels et industriels. Cette tendance est également vérifiée pour les PCB-DL. Les concentrations moyennes sont relativement stables entre 2014 et 2017 pour les sites ruraux, mais les sites sous influence industrielle, urbaine-industrielle et urbaine voient leurs concentrations moyennes augmenter significativement.

La campagne de prélèvements effectuée en 2017 s'est concentrée à analyser 40 congénères de PCB contre 18 en 2014. Il en ressort logiquement des différences au niveau des contributions de chaque groupe de PCB classé en fonction de leur nombre d'atomes de chlore. Toutefois, on peut noter que les PCB pentachlorés, majoritairement présents à plus de 40 % en 2014, ne représentent en 2017 qu'une contribution relative située entre 11 % et 13,9 % seulement en fonction de la catégorie de sites. De même, les PCB à 3 et 4 chlores ont diminué passant respectivement de 17 à 8 %, et de 12 à 7 %. Au contraire, les PCB à 7 chlores atteignent en 2017 environ 20 % alors qu'ils ne représentaient que 3 % en 2014, et les PCB à 6 chlores,

majoritaires en 2017 avec environ 50 % du total, ne contribuaient qu'à hauteur de 27 % en 2014. Enfin les PCB à 8 chlores représentent environ 6 % ici, mais n'avaient pas été recherchés en 2014.



**ILLUSTRATION 13 :** Comparaison des concentrations en PCB-DL et PCB<sub>i</sub> entre 2014 et 2017 en fonction des catégories de sites. A noter que les valeurs des sites « Miramas » (MIR) et « La Fare Pétanque » (FAP) sont au-delà des limites des graphiques, PCB-DL : 31,4 µg/kg pour MIR et 39,7 µg/kg pour FAP ; PCB<sub>i</sub> : 227,4 µg/kg pour MIR et 58,8 µg/kg pour FAP.

*Boxplot :* le trait central noir représente la médiane, les rectangles s'étendent du 25<sup>e</sup> au 75<sup>e</sup> centile, et les traits pointillés au maximum à 1,5x la hauteur du rectangle. Si des valeurs sont au-delà de 1,5x la hauteur du rectangle (valeurs extrêmes), ils sont représentés par des cercles.



## 5. Lévo-glucosan, traceur de la combustion de biomasse végétale

Les travaux effectués par l'Institut Écociroyen relatifs aux lichens portent également sur le développement de l'identification de certains marqueurs d'émissions atmosphériques accumulés dans ces bioindicateurs. Ainsi, le lévoglucosan, sucre issu de la combustion de la cellulose, est un marqueur spécifique de la combustion de biomasse végétale. Il a été analysé ici pour estimer la part de ce facteur dans la pollution de l'air sur l'ensemble des sites échantillonnés. L'analyse de ce composé dans les lichens n'ayant jamais été effectuée, la méthode a été préalablement mise au point par l'Institut Écociroyen et le Laboratoire de Chimie de l'Environnement de Marseille [Dauphin et al., 2019]. Les mesures nous permettent d'observer la répartition géographique des concentrations en lévoglucosan au sein de notre zone d'étude (Illustration 14).

*TABLEAU 4: Concentrations en lévoglucosan dans les lichens selon les catégories de sites.*

	Minimum µg/kg	Maximum µg/kg	Moyenne µg/kg	Ecart type µg/kg
Sites industriels	218	760	<b>495</b>	209
Sites urbains-industriels	277	917	<b>468</b>	180
Sites urbains	194	821	<b>535</b>	206
Sites ruraux	236	550	<b>382</b>	142

La répartition géographique des concentrations en lévoglucosan laisse apparaître une distribution relativement homogène. Contrairement à la plupart des contaminants, la variabilité (exprimée par les écarts-types) est comparable dans les typologies industrielle et les autres (42 % et 37-39 %, respectivement). La différence de concentration moyenne entre les sites industriels, urbains-industriels et urbains est relativement faible (de l'ordre de 10 %, Tableau 4). Les sites localisés en milieu urbain présentent une moyenne de concentrations en lévoglucosan légèrement plus importante, alors que les sites ruraux affichent en moyenne la concentration la plus basse (Tableau 4). Les niveaux les plus élevés sont observés autour de Port-Saint-Louis-du-Rhône, à Istres et à Saint-Martin-de-Crau. Lors de l'interprétation de ces résultats, il est important de noter que les concentrations en lévoglucosan, marqueur de combustion de biomasse, sont fortement liées à la période hivernale et l'apparition du chauffage au bois résidentiel. Or, la campagne de prélèvements a été réalisée fin septembre 2017, limitant ainsi l'impact du chauffage au bois sur les concentrations les mois précédant les prélèvements.

## LEVOGLUCOSAN

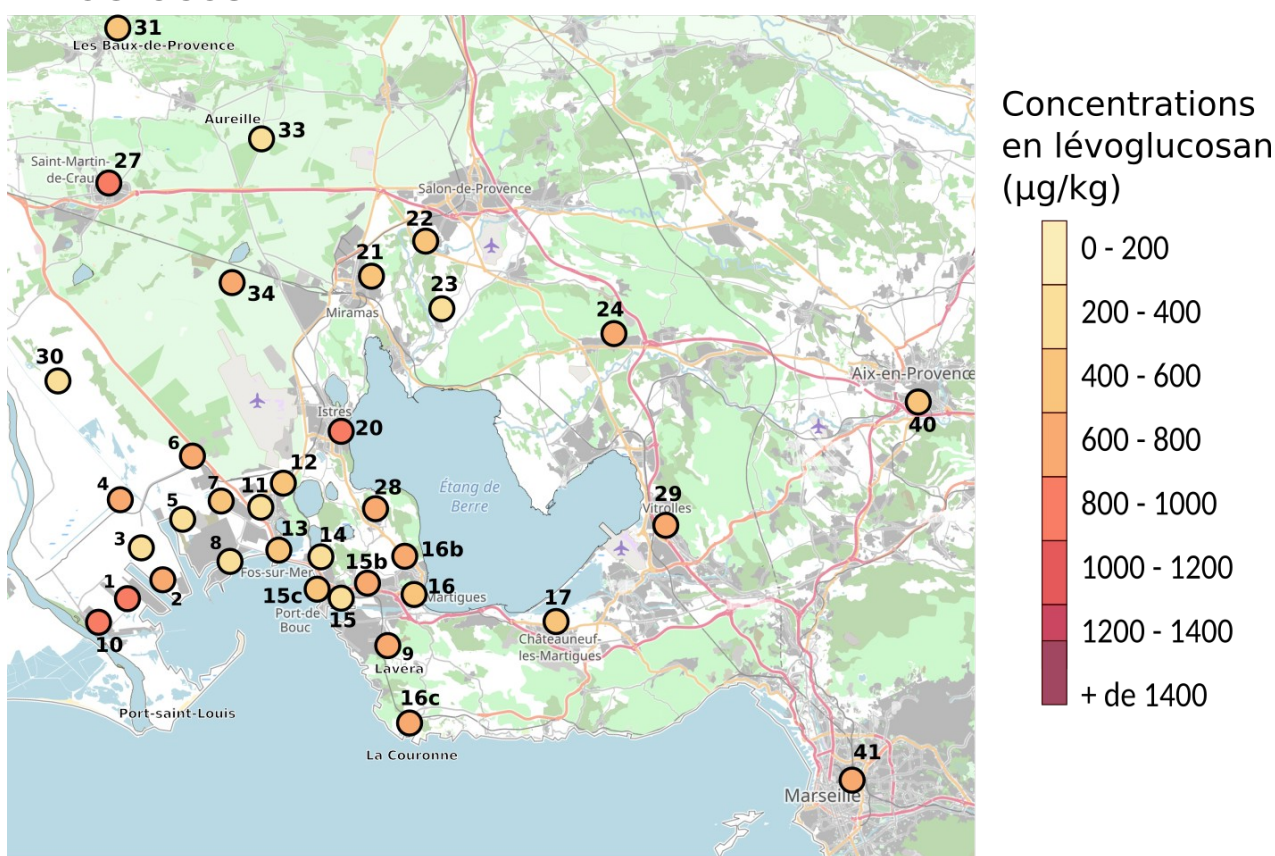


ILLUSTRATION 14 : Répartition géographique des concentrations en lévoglucosan (µg/kg)

## RÉFÉRENCES

**AFNOR** : Biosurveillance de l'air - Biosurveillance passive de la qualité de l'air à l'aide des lichens autochtones : de la récolte à la préparation des échantillons, Norme NF X43-904, **2013**.

**AFNOR-CEN** : Biosurveillance à l'aide de lichens - Évaluation de la diversité des lichens épiphytes, norme NF EN 16413, **2014**.

**Agnan Y.** : Bioaccumulation et bioindication par les lichens de la pollution atmosphérique actuelle et passée en métaux et en azote en France : sources, mécanismes et facteurs d'influence, Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse, **2013**.

**Armstrong R. and Bradwell T.** : Growth of foliose lichens: a review, *Symbiosis* 53 : 1-16, **2011**.

**AtmoSud** : Données et publications (<http://www.atmosud.org/donnees/acces-par-station>), consulté en sept. **2019**.

**Castell J.-F.** : Biosurveillance de la qualité de l'air, AgroParisTech / INRA (<http://biosurveillance-air.info/>), **2009**.

**Cecconi E., Fortuna L., Benesperi R., Bianchi E., Brunialti G., Contardo T., Di Nuzzo L., Frati L., Monaci F., Munzi S., Nascimbene J., Paoli L., Ravera S., Vannini A., Giordani P., Loppi S., Tretiach M.** : New interpretative scales for lichen bioaccumulation data: the Italian proposal, *Atmosphere* 10 : 136, **2019**.

**Dauphin C.-E., Dron J., Austruy A., Agnan Y., Granier V., Chamaret P.** : Participation de citoyens volontaires de la population locale dans les mesures de la qualité de l'air autour de la zone industrielle de Fos-sur-Mer, *Pollution Atmosphérique* 236, **2018**.

**Dauphin C.-E., Durand A., Lubonis K., Wortham H., Dron J.** : Determination Quantification of monosaccharide anhydrides by GC/MS in lichen as atmospheric tracers of biomass burningsamples, accepté pour publication dans *Journal of Chromatography A*, **2019**.

**Dron J., Austruy A., Agnan Y., Ratier A., Chamaret P.** : Utilisation de la biosurveillance lichénique sur la zone industrialo-portuaire de Fos-sur-Mer : retour sur trois ans de suivi à l'échelle d'un territoire intercommunal. *Pollution atmosphérique* 228, **2016**.

**Garrec J.P., Van Haluwyn C.** : Biosurveillance végétale de la qualité de l'air. *Tec & Doc* 117, **2002**.

**Gibson M.D., Heal M.R., Li Z., Kuchta J., King G.H., Hayes A., Lambert S.** : The spatial and seasonal variation of nitrogen dioxide and sulfur dioxide in Cape Breton Highlands National Park, Canada, and the association with lichen abundance. *Atmospheric environment* 64 :303-311, **2013**.

**Gombert S., Asta J., Seaward M.R.D.** : Lichens and tobacco plants as complementary biomonitors of air pollution in the Grenoble area (Isère, southeast France). *Ecological Indicators* 6 : 429-443, **2006**.

**Gramaglia C., Dauphin C.-E.** : Toucher la pollution industrielle du doigt grâce aux lichens. *Ethnographie d'une observation scientifique et citoyenne de l'environnement à Fos-sur-Mer. Techniques & Culture* 68, **2017**.

**IREP** : Registre des émissions polluantes (<https://www.georisques.gouv.fr/dossiers/irep-registre-des-emissions-polluantes>), consulté en sept. **2019**.

**Nimis P.L., Scheidegger C., Wolseley P.A.** : Monitoring with lichens - Monitoring lichens. *NATO Science Series - Kluwer Academic Publishers*, **2002**.

- Ocelli F., Cuny M.-A., Devred I., Deram A., Quarré S., Cuny D.** : Etude de l'imprégnation de l'environnement de trois bassins de vie de la région Nord-Pas-de-Calais par les éléments trace métalliques, *Pollution Atmosphérique* 220, **2013**
- Ratier, A.** : Biosurveillance de la zone industrialo-portuaire de Fos-sur-Mer par les lichens. - Rapport de stage Master2. Institut EcocitoyenÉcocitoyen pour la Connaissance des Pollutions, **2015**.
- Ratier A., Dron J., Revenko G., Austruy A., Dauphin C.-E., Chaspoul F., Wafo E.** : Characterization of atmospheric emission sources in lichen from metal and organic contaminant patterns. *Environmental Science and Pollution Research*, 25 (9) 8364–8376, **2018**.
- Ratier A., Dron J.** : Bioaccumulation de polluants dans les lichens, étude des effets saisonniers, de l'incertitude liée au prélèvement et comparaison de deux espèces. Rapport d'étude, Institut Écocitoyen pour la Connaissance des Pollutions, **2018**.
- Sarrazin L., Diana C., Wafo E., Pichard-Lagadec V., Schembri T., Monod J.** : Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in marine, brackish, and river sediments by HPLC, following ultrasonic extraction. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies* 29(1), 69–85, **2006**.
- Stefano L.** : Lichens as sentinels for air pollution at remote alpine areas (Italy). *Environmental science and Pollution Research* 21 : 2563 – 2571, **2014**.
- Swieboda M., Kalembe A.** : The lichens *Parmelia physodes* (L.) Ach. as indicator for determination of the degree of atmospheric pollution in the area contaminated by fluorine and sulphur dioxide emission. *Acta Societatis Botanicorum Poloniae* 47 :25 -40, **1978**.
- Sylvestre, A.** : Caractérisation de l'aérosol industriel et quantification de sa contribution aux PM 2.5 atmosphériques, Thèse de doctorat de l'Université d'Aix-Marseille, **2016**.
- De Temmerman L., Claeys N., Roekens E., Guns M.** : Biomonitoring of airborne mercury with perennial ryegrass cultures. *Environmental Pollution* 146 : 458-462, **2007**.
- Wafo E, Sarrazin L, Diana C, Schembri T, Lagadec V, Monod J-L.** : Polychlorinated biphenyls and DDT residues distribution in sediments of Cortiou (Marseille, France). *Marine Pollution Bulletin* 52(1), 104–107, **2006**.

# ANNEXES

## **Annexe A : Résultats des contrôles de qualité et des analyses de matériaux certifiés.**

- A1 : Métaux
- A2 : HAP
- A3 : PCB

## **Annexe B : Résultats détaillés des mesures de contaminants dans les lichens en 2017.**

- B1 : Métaux, concentrations
- B2 : Métaux, représentations cartographiques
- B3 : HAP
- B4 : PCDD/F
- B5 : PCB
- B6 : Lévo-glucosan

## **Annexe C : Visualisation des différences de concentrations selon les catégories de sites, grâce à la représentation des valeurs normalisées centrées et réduites (“z-scores”).**

- C1 : Métaux
- C2 : HAP
- C3 : PCDD/F, valeurs normalisées et contributions des congénères
- C4 : PCB

## **Annexe D : Evolution des concentrations dans les lichens depuis 2011.**

- D1 : Métaux
- D2 : HAP, par famille selon le nombre de cycles (taille)

## ANNEXE A

### Résultats des contrôles de qualité et des analyses de matériaux certifiés.

#### Annexe A1 : Métaux

Performances analytiques (précision en %, limites de détection en mg/kg)

Résultats de la comparaison des mesures et des valeurs certifiées d'un échantillon de lichen certifié IAEA-336 (concentrations en mg/kg).

La précision et les limites de détection sont déterminées par le laboratoire, sur la base d'expériences dédiées.

Éléments	Précision %	Lichen IAEA 336 mesures (N=3)	Lichen IAEA 336 valeurs certifiées	Limites de détection
Al	10	694	680*	0,1
Ca	10	2313	-	0,1
Ti	5	16,1	-	0,1
V	5	1,47	1,47*	0,1
Cr	5	1,19	1,06*	0,1
Mn	5	62	63 ± 7	0,1
Fe	10	440	430 ± 50	0,1
Co	5	0,29	0,29 ± 0,05	0,1
Ni	5	0,91	(0,93)**	0,1
Cu	5	3,31	3,60 ± 0,04	0,1
Zn	10	22	30,4 ± 3,4	0,1
As	5	0,60	0,63 ± 0,08	0,05
Mo	5	nd	(0,12)**	0,1
Ag	5	nd	(nd)**	0,1
Cd	5	0,10	0,12*	0,05
Sn	5	nd	(0,29)**	0,05
Sb	5	nd	0,07 ± 0,01	0,05
Hg	5	0,30	0,20 ± 0,04	0,1
Tl	5	nd	(nd)**	0,1
Pb	5	4,43	4,90*	0,1

\*Valeurs certifiées indicatives (leur fiabilité est moins grande que pour les valeurs fournies avec une marge d'erreur).

\*\*En l'absence de valeurs certifiées, les données sont comparées aux précédentes mesures de l'échantillon certifié dans le cadre des travaux de l'IECP. La correspondance de la nouvelle mesure avec de précédentes valeurs constitue a priori une indication positive.

## Annexe A2 : Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Rendements de la méthode obtenus pour chaque congénère par ajout dosé (à deux valeurs de concentrations) sur des échantillons de la campagne.

Précision calculée à partir de la variabilité observée sur 2 à 8 répliques d'analyses des 35 échantillons de terrain.

Résultats de la comparaison des mesures et des valeurs certifiées d'un échantillon de palourde certifié IAEA-336 (concentrations en µg/kg).

La limite de détection (1 µg/kg pour chaque congénère) est déterminée par le laboratoire, sur la base d'expériences dédiées.

congénères	Précision %	Rendements % concentration basse (N=4) – concentration haute (N=7)	Palourde IAEA 451 mesures (N=18)	Palourde IAEA 451 valeurs certifiées
Nap	7,9	98,6 – 102,2	14,9	14,8 ± 1,2
Acy	10,9	117,5 – 109,3	2,5	2,2*
Ace	8,6	115,5 – 123,5	2,1	2,0*
Flu	10,9	113,5 – 121,1	2,9	2,6*
Phe	7,4	106,6 – 103,3	18,9	15,8 ± 5,6
Ant	5,1	103,4 – 105,0	5,7	5,1*
FIA	5,8	128,8 – 116,5	47,3	49,3 ± 3,2
Pyr	4,2	103,5 – 105,7	43,4	40,0 ± 4,6
BaA	10,5	107,3 – 123,8	20,1	19,2 ± 1,3
Chr	8,4	102,0 – 112,4	29,1	26,9 ± 2,0
BbF	7,7	102,3 – 113,8	36,3	35,8 ± 6,2
BkF	13,3	115,2 – 120,8	20,6	14,7 ± 3,2
BaP	10,8	108,3 – 114,3	17,0	18,2 ± 2,4
BPe	14,8	109,4 – 110,4	6,5	19,5 ± 2,4
DBA	8,8	108,8 – 110,8	20,3	5,3 ± 1,4
IPy	9,1	108,6 – 106,3	19,8	23,8*

\*Valeurs certifiées indicatives (leur fiabilité est moins grande que pour les valeurs fournies avec une marge d'erreur).

## Annexe A3 : Polychlorobiphényles (PCB)

Rendements de la méthode obtenus pour chaque congénère par ajout dosé sur des échantillons de la campagne.

Précision calculée à partir de la variabilité observée sur 2 répliques d'analyses des 35 échantillons de terrain.

Résultats de la comparaison des mesures et des valeurs certifiées d'un échantillon de palourde certifié IAEA-336 (concentrations en µg/kg).

La limite de détection (0,01 µg/kg pour chaque congénère) est déterminée par le laboratoire, sur la base d'expériences dédiées.

congénères	Précision %	Rendements %	Palourde IAEA 451 mesures (N=6)	Palourde IAEA 451 valeurs certifiées
18	17,8	93,7	0,48	0,58*
28 (i)	28,3	93,7	0,61	0,85 ± 0,09
31	32,8	91,9	0,37	0,29 ± 0,02
44	21,9	94,5	0,60	0,40*
52 (i)	21,3	91,5	1,15	0,82 ± 0,04
95	26,9	92,7	0,64	0,58 ± 0,10
101 (i)	21,4	97,5	2,01	1,74 ± 0,14
105	22,3	108,2	0,70	0,49 ± 0,12
118	22,9	109,3	1,56	1,01 ± 0,08
128	19,5	110,8	0,63	0,49 ± 0,04
138 (i)	16,2	109,4	5,91	5,30 ± 0,58
149	16,5	102,8	3,84	3,33 ± 0,42
153 (i)	15,4	104,1	7,68	8,59 ± 0,78
156	26,4	126,7	0,63	0,56*
170	13,9	115,2	3,50	3,05 ± 0,40
174	22,0	105,5	1,53	1,32 ± 0,07
177	22,1	112,2	1,36	0,94 ± 0,10
180 (i)	17,5	109,5	6,84	6,56 ± 1,20
183	20,2	109,9	1,83	1,82 ± 0,22
187	21,2	110,3	4,19	3,97 ± 0,26
194	27,6	115,8	1,47	1,45 ± 0,09
195	26,2	118,7	0,64	0,45 ± 0,03

\*Valeurs certifiées indicatives (leur fiabilité est moins grande que pour les valeurs fournies avec une marge d'erreur).



## ANNEXE B

### Résultats détaillés des mesures de contaminants dans les lichens en 2017

#### Annexe B1 : Métaux, concentrations

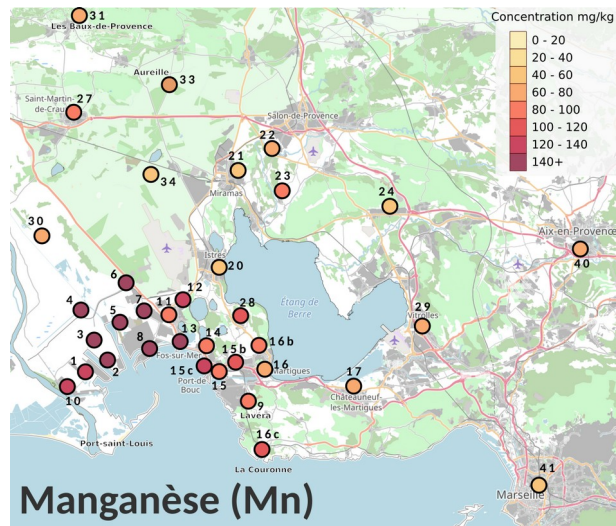
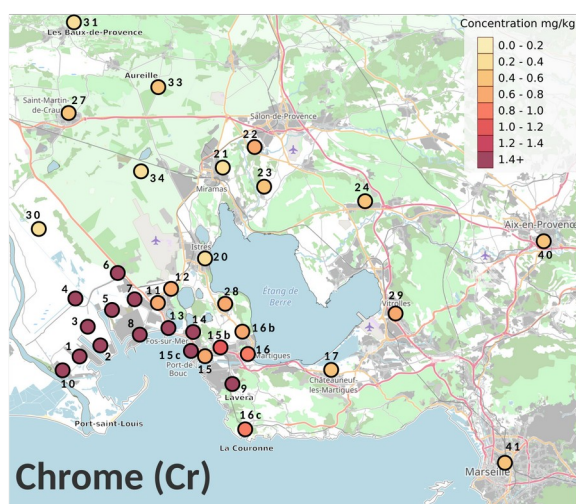
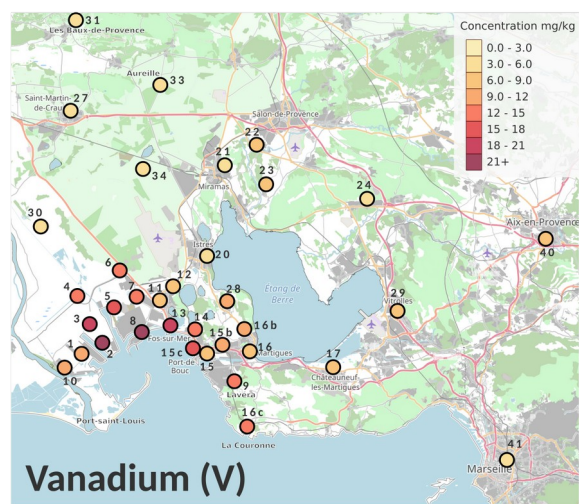
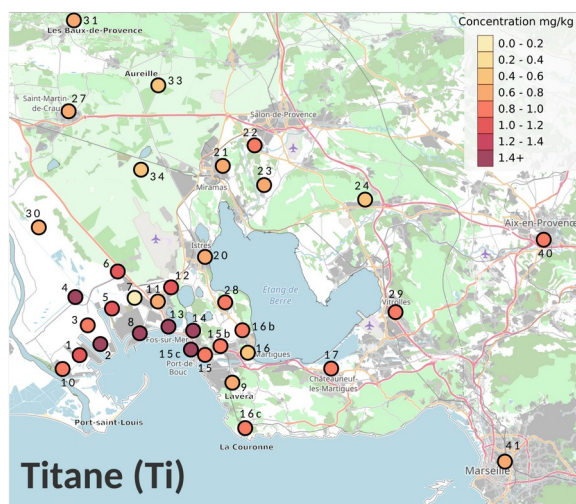
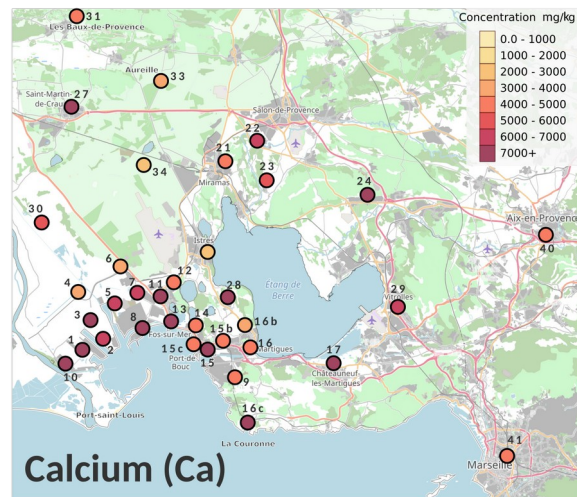
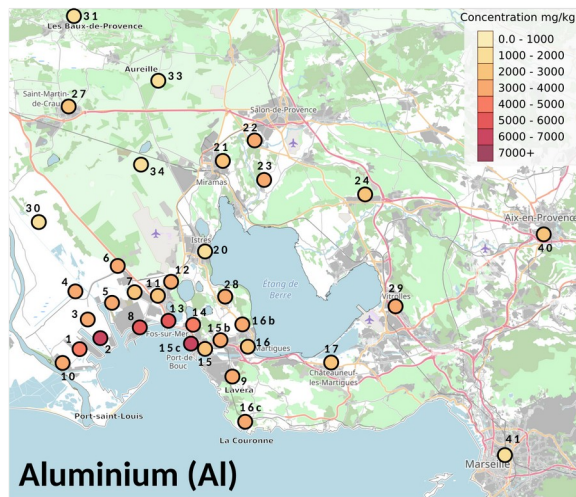
	Sites de typologie industrielle (concentrations en mg/kg sec)									
	GLO	GOU	CAB	SAL	TON	LAF	AUD	CAV	LAV	Moyenne
Al	4538	6355	3349	3866	3325	3049	2820	5270	3294	3985
Ca	8909	6308	7578	3716	6631	3129	6172	11973	4394	6535
Ti	107	189	83	166	105	104	18	206	78	117
V	10,5	23,1	18,0	13,3	16,3	12,8	12,4	26,8	12,1	16,2
Cr	23,1	56,1	30,0	44,5	49,4	21,8	22,6	44,1	30,4	35,8
Mn	123	268	195	213	428	242	282	879	86	302
Fe	7629	13130	11789	13387	36334	14652	8152	40352	5047	16719
Co	1,19	2,08	1,38	1,52	1,86	0,98	1,15	1,29	0,91	1,4
Ni	5,9	13,5	9,0	10,4	10,0	6,6	7,1	11,4	7,9	9,1
Cu	14,9	37,3	21,1	41,0	18,9	11,1	15,1	13,1	9,9	20,3
Zn	57	241	204	10	306	73	73	110	33	123
As	1,44	1,74	1,64	1,25	1,71	0,83	1,06	1,68	0,95	1,4
Mo	2,38	23,24	60,59	11,78	4,07	1,97	2,32	4,00	0,87	12,4
Ag	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,65	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1
Cd	0,12	0,68	0,57	0,55	0,89	0,49	0,51	1,37	0,12	0,6
Sn	1,66	7,01	2,21	2,37	2,91	1,49	2,44	2,36	0,80	2,6
Sb	0,90	1,63	1,77	2,17	1,37	0,52	1,65	0,32	0,22	1,2
Hg	0,16	0,27	0,21	0,20	0,13	0,12	0,20	0,15	0,30	0,2
Tl	0,10	<0,1	0,10	<0,1	0,16	<0,1	<0,1	0,14	<0,1	0,1
Pb	7,1	52,5	20,8	30,1	25,0	12,6	19,0	17,3	9,4	21,5

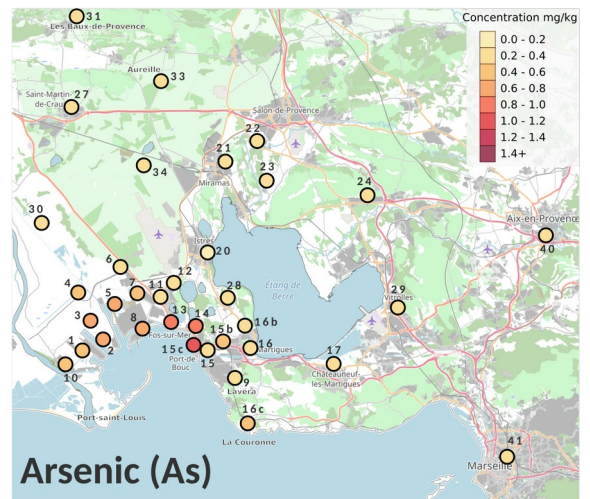
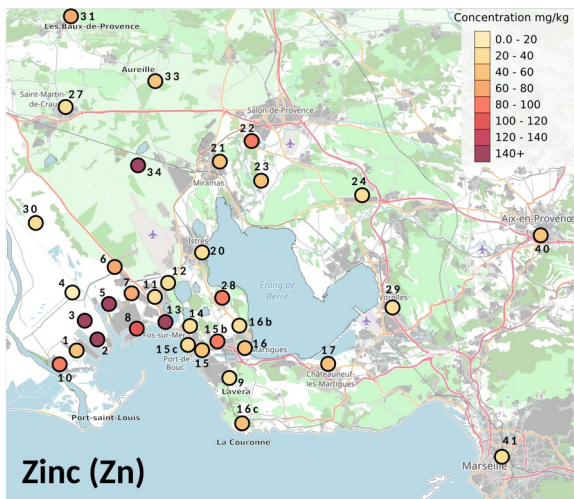
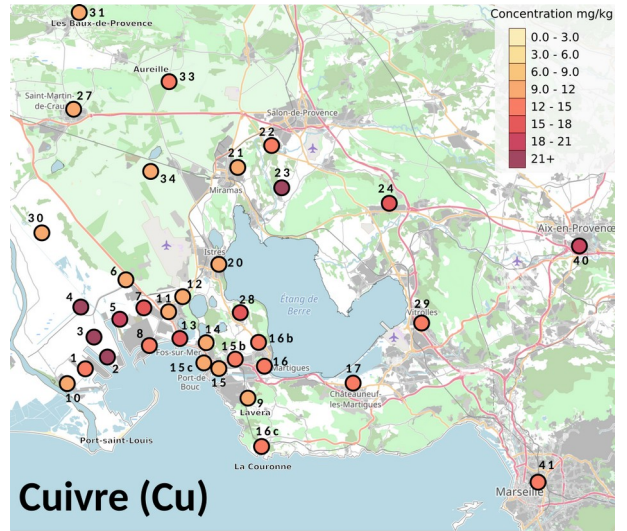
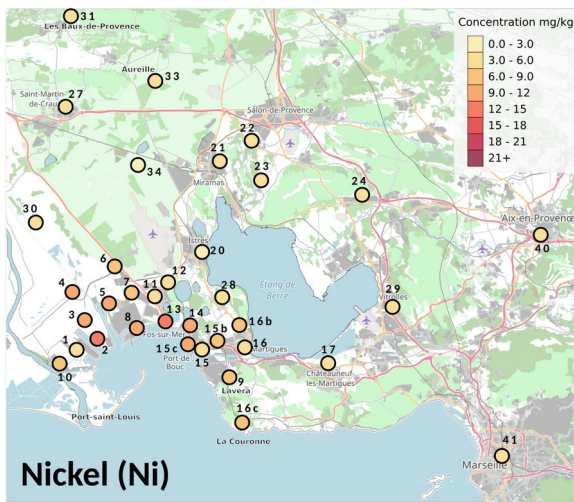
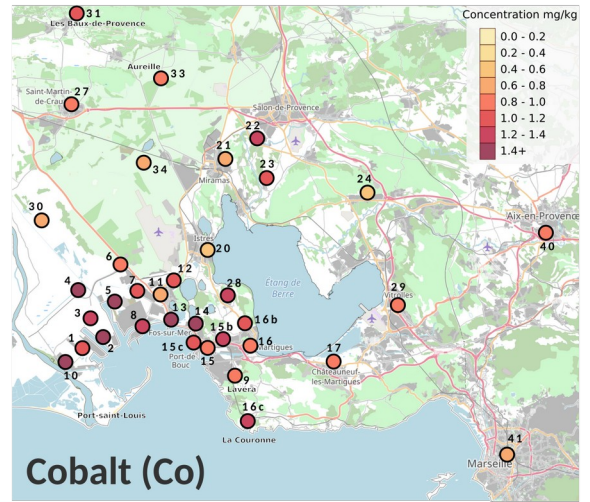
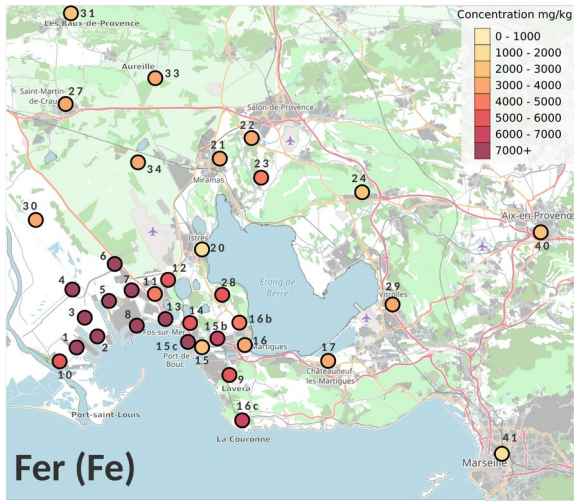
	Sites de typologie urbaine-industrielle (concentrations en mg/kg sec)											
	PSL	FOC	FOM	FOA	ENG	PDB	MAP	BOT	MAR	MAC	CHF	Moyenne
Al	3462	2678	3335	5433	4578	2120	3173	6691	2208	3352	2725	3614
Ca	8343	15144	4220	9180	4646	21710	4808	4478	4507	3699	7866	8055
Ti	92	77	110	180	248	98	88	205	59	97	80	121
V	9,4	6,6	8,3	18,0	14,7	6,0	11,0	16,7	7,0	9,5	6,9	10,4
Cr	30,6	9,9	11,5	25,9	31,4	9,3	17,2	23,4	12,7	11,8	8,0	17,4
Mn	126	93	128	196	95	92	105	124	76	93	65	108
Fe	5596	4128	5059	10741	5575	2709	6082	8876	3816	4671	3567	5529
Co	1,45	0,73	1,02	1,94	1,42	0,81	1,32	1,07	0,87	1,00	0,94	1,1
Ni	6,3	3,8	5,1	12,6	11,3	4,7	6,6	10,1	5,0	6,3	4,6	7,0
Cu	11,9	9,8	10,8	15,8	11,0	10,8	14,0	10,9	12,7	13,5	14,5	12,3
Zn	97	39	30	160	34	50	94	35	56	36	41	61
As	1,37	0,94	0,90	2,39	2,39	0,96	1,30	2,76	0,76	0,72	0,93	1,4
Mo	2,26	0,79	1,84	1,59	1,86	0,88	2,29	1,77	1,86	1,08	2,77	1,7
Ag	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cd	0,24	0,12	0,13	0,74	0,28	0,13	0,23	0,24	0,13	0,11	0,13	0,2
Sn	1,47	0,83	1,18	2,61	1,67	1,63	2,00	0,95	1,76	2,25	1,97	1,7
Sb	0,60	0,29	0,39	1,79	0,85	0,78	0,96	0,24	0,69	0,73	0,72	0,7
Hg	0,13	0,11	0,14	0,14	0,16	0,12	0,15	0,27	0,20	0,28	0,18	0,2
Tl	<0,1	<0,1	<0,1	0,25	<0,1	<0,1	0,13	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,1
Pb	11,3	8,4	9,2	25,7	24,3	8,3	17,1	18,3	8,7	7,1	8,9	13,4

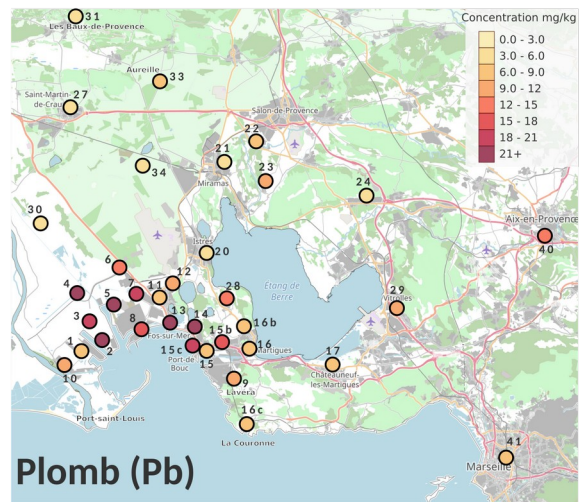
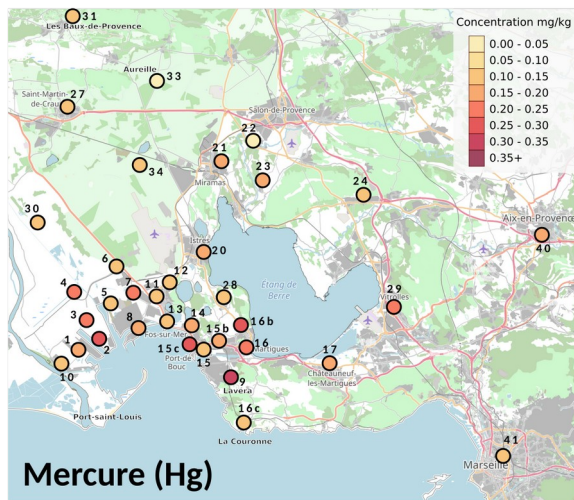
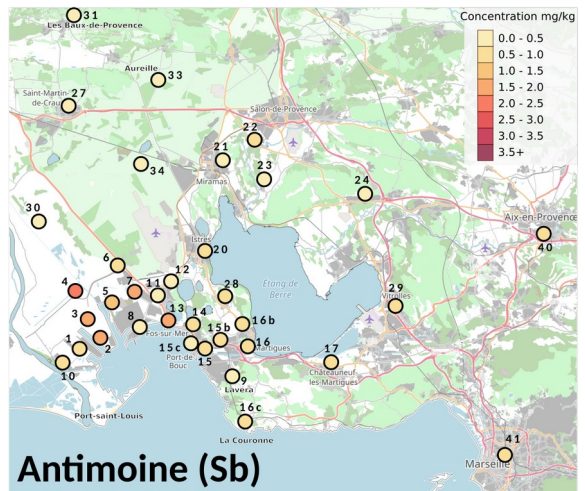
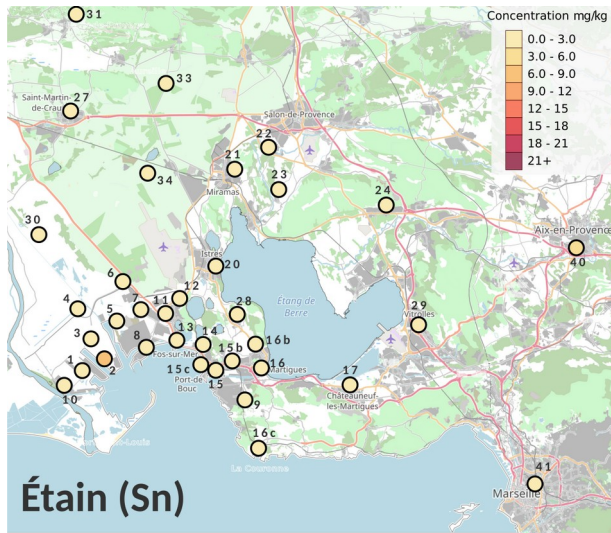
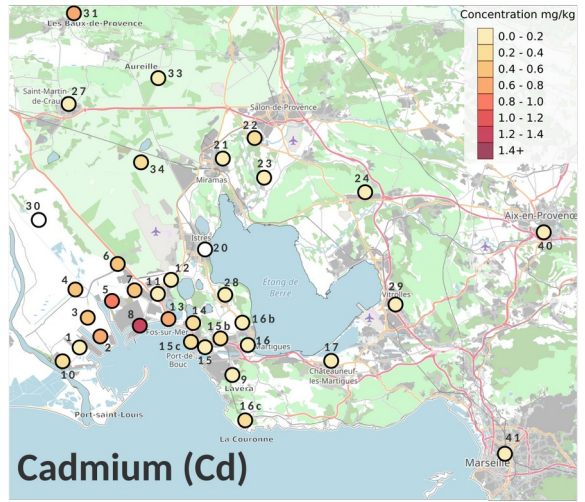
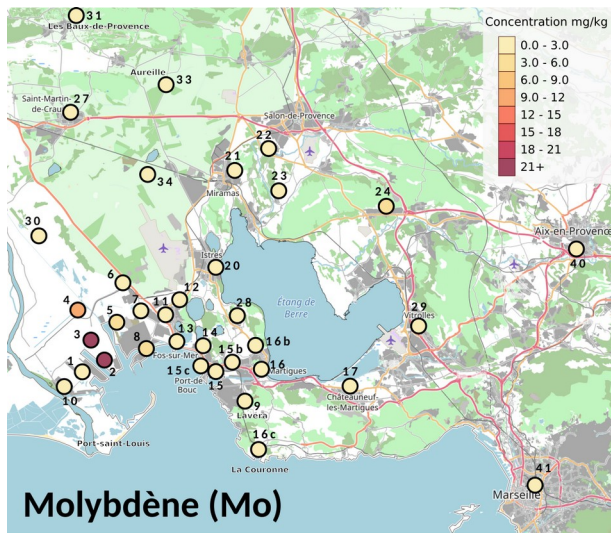
Sites de typologie urbaine-industrielle (concentrations en mg/kg sec)												
	COU	IST	MIR	GRA	COR	FAP	SMN	SMI	VIT	AIX	MRS	Moyenne
Al	3571	1672	2300	3320	3182	2159	2422	3374	3359	2423	1936	2702
Ca	14179	2952	4220	6216	5948	7295	7662	11636	6487	4805	7585	7181
Ti	90	65	60	87	76	56	64	84	84	86	71	75
V	12,8	3,9	5,0	7,6	7,4	4,9	5,3	9,0	7,9	6,1	4,3	6,7
Cr	13,7	4,6	5,9	10,5	8,4	7,0	7,1	11,0	9,9	7,5	7,4	8,5
Mn	102	47	59	67	82	52	92	113	66	61	54	72
Fe	6077	1888	3008	3745	4246	2276	3389	5019	3745	2685	1917	3454
Co	1,22	0,53	0,75	1,26	1,10	0,60	0,82	1,30	0,97	0,98	0,67	0,9
Ni	8,7	2,5	3,4	5,2	5,5	3,9	3,3	5,5	5,3	4,0	3,4	4,6
Cu	14,6	9,9	9,9	12,8	35,1	15,3	11,1	17,7	14,4	18,2	14,7	15,8
Zn	54	23	58	95	44	24	31	87	39	43	30	48
As	1,24	0,47	0,65	0,95	0,85	0,66	0,72	0,91	0,81	0,83	0,78	0,8
Mo	0,91	0,81	1,18	1,02	1,05	4,52	1,35	1,37	1,25	1,13	2,27	1,5
Ag	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cd	0,30	<0,1	0,16	0,32	0,12	0,06	0,17	0,09	0,13	0,18	0,07	0,2
Sn	1,77	1,74	1,05	1,56	1,12	0,99	1,07	2,64	1,63	3,11	1,96	1,7
Sb	0,62	0,59	0,48	0,78	0,35	0,36	0,29	0,91	0,56	1,00	0,81	0,6
Hg	0,12	0,15	0,16	<0,1	0,15	0,12	0,13	0,14	0,20	0,15	0,13	0,1
Tl	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Pb	7,2	4,6	5,6	8,6	10,1	5,3	5,1	13,3	10,7	12,3	8,6	8,3

Sites de typologie urbaine-industrielle (concentrations en mg/kg sec)					
	VIG	LBX	AUR	ENT	Moyenne
Al	1781	1765	1876	1719	1785
Ca	5015	4124	3045	2632	3704
Ti	69	64	51	51	59
V	4,2	5,2	4,5	4,5	4,6
Cr	5,8	5,5	6,0	5,7	5,8
Mn	63	63	65	59	63
Fe	3193	2610	3286	3009	3024
Co	0,71	1,09	0,84	0,65	0,8
Ni	3,2	3,4	3,3	2,8	3,2
Cu	9,0	10,7	12,4	11,5	10,9
Zn	21	74	44	191	83
As	0,74	0,75	0,88	0,59	0,7
Mo	1,75	0,83	1,10	1,35	1,3
Ag	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cd	<0,1	0,66	0,09	0,29	0,3
Sn	0,46	1,04	1,19	0,60	0,8
Sb	0,19	0,38	0,46	0,26	0,3
Hg	0,11	0,13	<0,1	0,11	0,1
Tl	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Pb	4,3	6,0	7,6	4,8	5,7

## Annexe B2 : Métaux, représentations cartographiques







Annexe B3 : HAP

Liste des 16 HAP définis comme prioritaires par l'agence américaine de l'environnement USEPA			
Abréviation	Nom	Nombre de cycles	Formule chimique
<b>Nap</b>	Naphtalène	2	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>
<b>Ace</b>	Acénaphtylène	3	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>
<b>Acy</b>	Acénaphène	3	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>
<b>Flu</b>	Fluorène	3	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>
<b>Ant</b>	Phénanthrène	3	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>
<b>Phe</b>	Anthracène	3	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>
<b>FIA</b>	Fluoranthène	4	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>
<b>Pyr</b>	Pyrène	4	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>
<b>BaA</b>	Benzo(a)anthracène	4	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>
<b>Chr</b>	Chrysène	4	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>
<b>DBA</b>	Dibenzo(ah)anthracène	5	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>
<b>BaP</b>	Benzo(a)pyrènes	5	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>
<b>BkF</b>	Benzo(k)fluoranthène	5	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>
<b>BbF</b>	Benzo(b)fluoranthène	5	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>
<b>BPe</b>	Benzo(ghi)pérylène	6	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>
<b>Ipy</b>	Indeno(1,2,3-cd)pyrène	6	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>

Concentrations en HAP pour chacun des sites (industriels et urbains-industriels).

	Sites de typologie industrielle (concentrations en µg/kg sec)									
	GLO	GOU	CAB	SAL	TON	LAF	AUD	CAV	LAV	Moyenne
<b>Nap</b>	39,1	157,8	70,3	43,3	159,7	71,3	60,5	236,8	32,2	<b>97</b>
<b>Ace</b>	19,6	38,3	25,3	25,3	21,9	31,1	25,3	24,9	18,9	<b>26</b>
<b>Acy</b>	28,6	45,2	38,2	37,9	22,4	23,0	24,8	23,7	37,8	<b>31</b>
<b>Flu</b>	19,0	35,7	34,6	25,0	48,2	14,7	12,6	17,7	15,3	<b>25</b>
<b>Ant</b>	286,2	311,2	118,1	180,6	173,3	58,4	67,9	160,4	145,1	<b>167</b>
<b>Phe</b>	382,8	251,5	99,4	386,3	211,9	114,8	114,2	137,2	228,2	<b>214</b>
<b>FIA</b>	1514,3	1195,6	325,6	1450,5	1026,6	525,6	518,8	670,3	1131,1	<b>929</b>
<b>Pyr</b>	555,2	562,8	333,5	567,7	467,0	396,4	849,9	406,4	466,2	<b>512</b>
<b>BaA</b>	97,5	230,8	172,6	163,1	132,0	29,0	48,7	94,8	63,6	<b>115</b>
<b>Chr</b>	62,5	289,8	139,1	134,8	196,5	35,0	44,4	119,0	62,6	<b>120</b>
<b>DBA</b>	63,4	211,5	86,9	109,8	153,1	34,8	44,3	92,1	47,8	<b>94</b>
<b>BaP</b>	26,5	72,3	25,3	48,0	38,5	26,3	29,6	47,8	37,1	<b>39</b>
<b>BkF</b>	34,4	166,0	58,9	48,5	51,0	28,3	41,3	53,3	32,5	<b>57</b>
<b>BbF</b>	30,0	92,7	47,4	48,3	65,7	22,8	26,9	27,7	61,3	<b>47</b>
<b>BPe</b>	26,8	137,1	67,0	39,0	39,9	39,1	43,5	50,8	23,0	<b>52</b>
<b>lpy</b>	97,8	307,6	90,8	79,3	128,8	22,0	34,5	64,9	95,7	<b>102</b>
<b>HAP16 total</b>	<b>3284</b>	<b>4106</b>	<b>1733</b>	<b>3388</b>	<b>2936</b>	<b>1472</b>	<b>1987</b>	<b>2228</b>	<b>2498</b>	<b>2626</b>

	Sites de typologie urbaine-industrielle (concentrations en µg/kg sec)											
	PSL	FOC	FOM	FOA	ENG	PDB	MAP	BOT	MAR	MAC	CHF	Moyenne
<b>Nap</b>	21,2	45,9	40,1	70,5	42,7	15,7	44,3	24,6	61,3	17,8	36,4	<b>38</b>
<b>Ace</b>	30,8	43,1	30,9	40,2	39,4	24,0	35,0	19,7	22,6	18,3	29,1	<b>30</b>
<b>Acy</b>	30,5	23,7	18,3	20,5	15,0	22,2	25,8	24,5	24,0	25,7	24,7	<b>23</b>
<b>Flu</b>	16,7	11,8	9,5	9,4	10,6	14,9	9,9	12,8	11,7	11,2	11,0	<b>12</b>
<b>Ant</b>	122,4	73,7	132,5	129,0	29,1	72,3	31,3	122,2	74,8	104,5	74,7	<b>88</b>
<b>Phe</b>	253,0	111,6	143,1	151,1	101,6	113,7	119,5	272,4	84,0	175,0	211,9	<b>158</b>
<b>FIA</b>	1427,3	449,4	467,9	606,7	240,1	810,5	282,0	1242,8	835,4	1189,8	848,7	<b>764</b>
<b>Pyr</b>	587,9	408,0	536,2	498,4	241,1	304,6	239,0	476,6	467,1	467,2	525,6	<b>432</b>
<b>BaA</b>	135,2	45,1	25,9	47,7	22,0	35,0	31,2	60,0	25,0	50,5	25,2	<b>46</b>
<b>Chr</b>	109,8	34,7	29,0	42,3	19,7	30,8	28,1	53,6	35,5	43,6	16,7	<b>40</b>
<b>DBA</b>	134,2	62,0	34,7	48,5	41,1	40,4	43,9	48,7	34,3	25,8	28,4	<b>49</b>
<b>BaP</b>	44,2	25,5	17,6	35,0	17,9	9,3	36,5	16,7	17,8	10,8	17,1	<b>23</b>
<b>BkF</b>	45,4	35,5	43,4	52,9	21,5	25,4	26,2	42,5	19,0	27,3	18,7	<b>33</b>
<b>BbF</b>	45,9	20,2	31,9	26,1	28,6	67,9	35,4	27,2	22,0	42,2	22,4	<b>34</b>
<b>BPe</b>	31,6	38,8	35,5	42,8	27,9	32,1	39,4	31,0	16,5	21,5	20,8	<b>31</b>
<b>lpy</b>	115,4	32,8	47,1	48,9	47,7	45,2	23,2	57,1	34,6	44,9	24,2	<b>47</b>
<b>HAP16 total</b>	<b>3152</b>	<b>1462</b>	<b>1644</b>	<b>1870</b>	<b>946</b>	<b>1664</b>	<b>1051</b>	<b>2532</b>	<b>1786</b>	<b>2276</b>	<b>1936</b>	<b>1847</b>

Concentrations en HAP pour chacun des sites (urbains et ruraux).

Sites de typologie urbaine (concentrations en µg/kg sec)												
	COU	IST	MIR	GRA	COR	FAP	SMN	SMI	VIT	AIX	MRS	Moyenne
<b>Nap</b>	18,8	13,1	23,4	71,1	36,7	18,7	18,5	41,2	34,7	36,7	29,3	<b>31</b>
<b>Ace</b>	17,4	9,2	17,7	39,9	23,2	17,1	22,1	34,1	21,0	27,6	24,9	<b>23</b>
<b>Acy</b>	24,8	27,6	28,0	26,0	28,8	26,3	24,2	19,3	37,5	27,4	21,3	<b>26</b>
<b>Flu</b>	14,7	16,4	14,5	14,0	10,3	12,3	12,5	10,6	14,0	12,1	7,3	<b>13</b>
<b>Ant</b>	97,9	127,1	178,3	31,3	76,1	105,9	71,7	109,3	67,3	56,7	95,6	<b>92</b>
<b>Phe</b>	254,6	235,2	286,7	58,5	221,3	137,8	145,8	111,4	186,5	172,7	107,9	<b>174</b>
<b>FIA</b>	1084,8	1521,8	1328,5	261,6	1010,1	970,7	855,8	347,5	862,0	723,5	635,5	<b>873</b>
<b>Pyr</b>	431,5	560,1	518,9	222,7	614,1	421,0	335,5	365,5	452,0	430,1	366,9	<b>429</b>
<b>BaA</b>	41,9	20,9	29,1	17,0	23,4	16,4	46,5	32,5	23,8	27,4	14,4	<b>27</b>
<b>Chr</b>	31,0	25,5	33,2	17,2	24,6	21,4	40,9	37,5	24,2	22,4	27,5	<b>28</b>
<b>DBA</b>	19,9	23,4	23,2	30,7	40,8	23,7	27,0	27,9	27,6	33,6	35,1	<b>28</b>
<b>BaP</b>	9,8	4,6	16,0	14,8	18,7	6,6	4,6	16,9	18,8	14,9	17,9	<b>13</b>
<b>BkF</b>	27,2	35,2	39,7	28,9	22,4	15,5	30,6	30,5	21,3	17,3	22,5	<b>26</b>
<b>BbF</b>	39,5	37,4	44,8	24,8	28,6	34,7	38,3	25,5	29,0	33,9	23,6	<b>33</b>
<b>BPe</b>	42,7	32,8	31,3	25,5	15,5	30,6	37,7	56,0	23,2	15,4	55,2	<b>33</b>
<b>lpy</b>	64,2	29,0	52,3	36,5	34,1	37,2	43,8	33,5	26,5	35,7	48,1	<b>40</b>
<b>HAP16 total</b>	<b>2221</b>	<b>2719</b>	<b>2666</b>	<b>921</b>	<b>2229</b>	<b>1896</b>	<b>1755</b>	<b>1299</b>	<b>1869</b>	<b>1687</b>	<b>1533</b>	<b>1890</b>

Sites de typologie rurale (concentrations en µg/kg sec)					
	VIG	LBX	AUR	ENT	Moyenne
<b>Nap</b>	39,3	33,1	35,7	50,5	<b>40</b>
<b>Ace</b>	28,0	22,3	12,2	20,9	<b>21</b>
<b>Acy</b>	19,3	24,3	15,5	24,6	<b>21</b>
<b>Flu</b>	10,7	14,3	11,2	10,1	<b>12</b>
<b>Ant</b>	62,4	90,8	139,4	129,3	<b>105</b>
<b>Phe</b>	169,2	132,2	99,9	202,8	<b>151</b>
<b>FIA</b>	61,8	609,8	763,5	431,3	<b>467</b>
<b>Pyr</b>	313,7	168,5	370,2	469,3	<b>330</b>
<b>BaA</b>	17,4	20,9	15,9	17,0	<b>18</b>
<b>Chr</b>	15,1	23,1	17,7	30,5	<b>22</b>
<b>DBA</b>	26,4	24,0	34,6	26,1	<b>28</b>
<b>BaP</b>	19,1	15,6	31,5	16,8	<b>21</b>
<b>BkF</b>	20,6	20,1	27,6	37,8	<b>27</b>
<b>BbF</b>	33,7	23,9	48,2	32,8	<b>35</b>
<b>BPe</b>	22,7	26,1	29,1	50,1	<b>32</b>
<b>lpy</b>	34,5	28,1	120,2	44,1	<b>57</b>
<b>HAP16 total</b>	<b>894</b>	<b>1277</b>	<b>1772</b>	<b>1594</b>	<b>1384</b>



Annexe B4 : PCDD/F

Liste des 7 PCDD (dioxines) et 10 furanes (PCDF) définis comme prioritaires par l'organisation mondiale de la santé OMS	
Abréviation	Nom
PCDD1	2,3,7,8 Tetrachlorodibenzodioxine
PCDD2	1,2,3,7,8 Pentachlorodibenzodioxine
PCDD3	1,2,3,4,7,8 Hexachlorodibenzodioxine
PCDD4	1,2,3,6,7,8 Hexachlorodibenzodioxine
PCDD5	1,2,3,7,8,9 Hexachlorodibenzodioxine
PCDD6	1,2,3,4,6,7,8 Heptachlorodibenzodioxine
OCDD	1,2,3,4,6,7,8,9 Octachlorodibenzodioxine
PCDF1	2,3,7,8 Tetrachlorodibenzofurane
PCDF2	1,2,3,7,8 Pentachlorodibenzofurane
PCDF3	2,3,4,7,8 Pentachlorodibenzofurane
PCDF4	1,2,3,4,7,8 Hexachlorodibenzofurane
PCDF5	1,2,3,6,7,8 Hexachlorodibenzofurane
PCDF6	2,3,4,6,7,8 Hexachlorodibenzofurane
PCDF7	1,2,3,7,8,9 Hexachlorodibenzofurane
PCDF8	1,2,3,4,6,7,8 Heptachlorodibenzofurane
PCDF9	1,2,3,4,7,8,9 Heptachlorodibenzofurane
OCDF	1,2,3,4,6,7,8,9 Octachlorodibenzofurane

Concentrations totales des 17 congénères de PCDD/F individuels, en PCDD (somme des dioxines), PCDF (somme des furanes), PCDD/F (somme des PCDD et des PCDF), et équivalents toxiques (I-TEQ) pour chacun des sites (industriels et urbains-industriels)

	Sites de typologie industrielle (concentrations en ng/kg sec)									
	GLO	GOU	CAB	SAL	TON	LAF	AUD	CAV	LAV	Moyenne
PCDD1	0,15	0,38	0,28	0,10	0,05	0,31	0,17	0,10	0,01	0,17
PCDD2	0,26	2,42	0,09	0,04	0,24	0,38	0,13	0,14	0,10	0,42
PCDD3	0,28	1,02	0,33	0,03	0,13	0,48	0,31	0,25	0,10	0,33
PCDD4	0,31	2,27	0,31	0,03	0,15	0,43	1,01	0,48	0,11	0,57
PCDD5	0,32	1,38	0,17	0,02	0,12	0,29	0,53	0,28	0,15	0,36
PCDD6	1,52	10,26	1,53	0,51	0,29	2,91	3,92	2,57	2,01	2,84
OCDD	3,60	14,80	4,20	0,80	0,31	8,30	13,30	8,80	21,50	8,40
PCDF1	0,81	0,26	0,45	0,06	0,42	0,71	0,28	1,57	0,10	0,52
PCDF2	0,42	1,49	0,82	0,08	0,67	0,98	1,17	1,67	0,12	0,82
PCDF3	0,73	2,24	0,62	0,09	0,67	1,48	1,07	1,08	0,10	0,90
PCDF4	0,37	1,30	1,24	0,11	0,06	0,92	0,94	1,66	0,21	0,76
PCDF5	0,36	1,76	1,07	0,14	0,07	0,82	0,82	1,34	0,25	0,74
PCDF6	0,33	1,61	0,40	0,22	0,05	0,65	0,59	0,66	0,16	0,52
PCDF7	0,10	0,11	0,10	0,10	0,06	0,20	0,08	0,09	0,10	0,10
PCDF8	1,02	5,37	5,29	0,76	0,06	1,63	3,06	2,90	1,05	2,35
PCDF9	0,23	0,50	0,97	0,13	0,07	0,41	0,27	0,27	0,10	0,33
OCDF	2,40	3,90	18,40	0,80	0,21	3,20	5,10	3,20	2,20	4,38
PCDD tot	6,44	32,53	6,91	1,54	1,29	13,09	19,37	12,62	23,98	13,09
PCDF tot	6,77	18,54	29,36	2,49	2,35	11,00	13,37	14,44	4,39	11,41
PCDD/F										
totaux	13,21	51,07	36,27	4,03	3,64	24,09	32,75	27,06	28,37	24,50
I-TEQ	1,11	5,14	1,21	0,27	0,77	1,98	1,42	1,56	0,27	1,52

	Sites de typologie urbaine-industrielle (concentrations en ng/kg sec)											
	PSL	FOC	FOM	FOA	ENG	PDB	MAP	BOT	MAR	MAC	CHF	Moyenne
PCDD1	0,06	0,46	0,26	0,28	0,27	0,16	0,24	0,07	0,17	0,20	0,11	0,21
PCDD2	0,22	0,62	0,34	0,35	0,07	0,03	0,10	0,21	0,27	0,08	0,10	0,22
PCDD3	0,47	0,51	0,45	0,98	0,09	0,28	0,24	0,24	0,15	0,16	0,25	0,35
PCDD4	1,37	0,37	0,59	0,83	0,13	0,31	0,25	0,27	0,12	0,18	0,47	0,44
PCDD5	0,82	0,48	0,42	0,87	0,13	0,49	0,28	0,32	0,14	0,17	0,50	0,42
PCDD6	10,03	2,83	3,06	6,91	10,38	4,61	1,74	4,51	1,79	1,01	6,15	4,82
OCDD	82,70	17,10	13,90	31,70	22,00	19,70	7,10	18,10	4,70	2,40	26,00	22,31
PCDF1	0,95	0,91	1,26	0,06	2,81	0,97	0,13	2,89	0,11	0,25	1,07	1,04
PCDF2	1,32	1,34	1,46	1,74	0,17	0,98	0,20	1,09	0,12	0,12	1,21	0,89
PCDF3	1,20	0,62	1,32	2,52	0,15	0,87	0,02	1,79	0,12	0,10	1,00	0,88
PCDF4	0,65	0,58	0,87	1,13	1,96	0,69	0,33	0,78	0,30	0,18	0,89	0,76
PCDF5	0,72	0,61	0,69	0,85	2,71	0,76	0,33	0,86	0,20	0,32	1,00	0,82
PCDF6	0,54	0,51	0,52	0,81	0,32	0,55	0,24	0,65	0,16	0,28	0,61	0,47
PCDF7	0,14	0,34	0,13	0,17	0,58	0,10	0,11	0,15	0,15	0,12	0,20	0,20
PCDF8	3,16	2,75	1,98	4,83	2,92	3,76	0,94	2,74	0,90	0,69	3,23	2,54
PCDF9	0,38	0,33	0,27	0,57	0,70	0,60	0,33	0,39	0,21	0,24	0,29	0,39
OCDF	4,30	4,50	3,70	19,50	7,40	10,10	2,20	5,80	1,10	1,70	3,50	5,80
PCDD tot	95,67	22,37	19,02	41,92	33,07	25,58	9,95	23,71	7,34	4,19	33,57	28,76
PCDF tot	13,36	12,49	12,20	32,18	19,72	19,38	4,83	17,14	3,38	4,00	12,99	13,79
PCDD/F												
totaux	109,02	34,86	31,22	74,10	52,79	44,97	14,77	40,86	10,72	8,19	46,56	42,55
I-TEQ	1,65	1,96	1,88	2,68	1,44	1,19	0,58	1,92	0,67	0,52	1,36	1,44

Concentrations totales des 17 congénères de PCDD/F individuels, en PCDD (somme des dioxines), PCDF (somme des furanes), PCDD/F (somme des PCDD et des PCDF), et équivalents toxiques (I-TEQ) pour chacun des sites (urbains et ruraux)

	Sites de typologie urbaine (concentrations en ng/kg sec)											Moyenne
	COU	IST	MIR	GRA	COR	FAP	SMN	SMI	VIT	AIX	MRS	
PCDD1	0,27	0,14	0,30	0,25	0,51	0,23	0,02	0,22	0,11	0,22	0,22	<b>0,23</b>
PCDD2	0,51	0,13	0,38	0,34	1,78	0,16	0,05	0,15	0,17	0,28	0,31	<b>0,39</b>
PCDD3	0,07	0,31	0,24	0,34	0,73	0,30	0,04	0,11	0,24	0,38	0,32	<b>0,28</b>
PCDD4	0,08	0,69	0,33	0,46	0,93	0,18	0,04	0,71	0,15	0,88	0,44	<b>0,44</b>
PCDD5	0,08	0,47	0,34	0,39	0,51	0,42	0,05	0,50	0,23	0,52	0,37	<b>0,35</b>
PCDD6	1,76	5,21	7,93	5,31	2,12	1,15	3,43	3,86	2,91	9,10	4,63	<b>4,31</b>
OCDD	7,10	16,60	20,00	19,40	6,90	4,60	20,50	19,60	10,20	51,50	17,00	<b>17,58</b>
PCDF1	2,75	1,58	0,76	0,87	2,74	0,65	0,30	0,40	0,27	1,34	1,50	<b>1,20</b>
PCDF2	0,95	1,13	2,42	0,46	1,61	0,43	0,00	0,30	0,25	0,72	0,56	<b>0,80</b>
PCDF3	1,20	0,72	1,25	0,50	2,23	0,33	0,00	0,36	0,30	0,44	0,75	<b>0,73</b>
PCDF4	0,31	0,91	2,55	0,31	0,92	0,40	0,01	0,28	0,27	0,55	0,54	<b>0,64</b>
PCDF5	0,32	0,88	1,67	0,18	1,06	0,47	0,01	0,36	0,28	0,65	0,44	<b>0,57</b>
PCDF6	0,13	0,61	1,14	0,75	0,96	0,44	0,01	0,45	0,23	0,45	0,26	<b>0,49</b>
PCDF7	0,32	0,12	0,53	0,19	0,68	0,25	0,02	0,10	0,04	0,25	0,13	<b>0,24</b>
PCDF8	2,12	2,26	3,88	2,10	1,28	0,63	0,49	1,30	0,99	2,78	1,30	<b>1,74</b>
PCDF9	0,53	0,30	2,32	0,39	0,69	0,31	0,39	0,14	0,28	0,20	0,42	<b>0,54</b>
OCDF	6,80	2,10	5,20	2,40	1,20	1,00	0,14	2,10	1,70	5,30	2,20	<b>2,74</b>
PCDD tot	<b>9,86</b>	<b>23,55</b>	<b>29,51</b>	<b>26,49</b>	<b>13,48</b>	<b>7,05</b>	<b>24,13</b>	<b>25,15</b>	<b>14,02</b>	<b>62,88</b>	<b>23,29</b>	<b>23,58</b>
PCDF tot	<b>15,42</b>	<b>10,61</b>	<b>21,72</b>	<b>8,14</b>	<b>13,37</b>	<b>4,91</b>	<b>1,38</b>	<b>5,78</b>	<b>4,61</b>	<b>12,67</b>	<b>8,11</b>	<b>9,70</b>
PCDD/F totaux	<b>25,29</b>	<b>34,15</b>	<b>51,23</b>	<b>34,64</b>	<b>26,85</b>	<b>11,96</b>	<b>25,50</b>	<b>30,93</b>	<b>18,63</b>	<b>75,55</b>	<b>31,40</b>	<b>33,28</b>
I-TEQ	<b>1,88</b>	<b>1,32</b>	<b>2,32</b>	<b>1,30</b>	<b>4,38</b>	<b>0,91</b>	<b>0,16</b>	<b>0,91</b>	<b>0,66</b>	<b>1,39</b>	<b>1,40</b>	<b>1,51</b>

	Sites de typologie rurale (concentrations en ng/kg sec)				Moyenne
	VIG	LBX	AUR	ENT	
PCDD1	0,07	0,09	0,19	0,06	<b>0,10</b>
PCDD2	0,04	0,57	0,32	1,55	<b>0,62</b>
PCDD3	0,23	0,27	0,32	0,15	<b>0,24</b>
PCDD4	0,23	0,47	0,47	0,21	<b>0,34</b>
PCDD5	0,18	0,86	0,40	1,18	<b>0,66</b>
PCDD6	1,53	4,01	3,64	2,28	<b>2,87</b>
OCDD	3,30	11,00	13,00	14,20	<b>10,38</b>
PCDF1	0,40	1,00	0,78	0,92	<b>0,78</b>
PCDF2	0,58	0,97	0,95	0,70	<b>0,80</b>
PCDF3	0,44	0,81	1,20	1,09	<b>0,89</b>
PCDF4	0,34	0,59	0,41	0,39	<b>0,43</b>
PCDF5	0,32	0,59	0,50	0,68	<b>0,52</b>
PCDF6	0,29	0,54	0,41	0,68	<b>0,48</b>
PCDF7	0,10	0,12	0,08	0,56	<b>0,22</b>
PCDF8	0,91	1,97	1,73	1,89	<b>1,63</b>
PCDF9	0,10	0,22	0,27	0,61	<b>0,30</b>
OCDF	1,40	2,00	1,70	4,80	<b>2,48</b>
PCDD tot	<b>5,59</b>	<b>17,27</b>	<b>18,34</b>	<b>19,63</b>	<b>15,21</b>
PCDF tot	<b>4,88</b>	<b>8,81</b>	<b>8,03</b>	<b>12,32</b>	<b>8,51</b>
PCDD/F totaux	<b>10,47</b>	<b>26,08</b>	<b>26,37</b>	<b>31,95</b>	<b>23,72</b>
I-TEQ	<b>0,59</b>	<b>1,62</b>	<b>1,56</b>	<b>2,73</b>	<b>1,63</b>

Annexe B5 : PCB

Concentrations totales en PCB mesurés (PCB-40), des PCB indicateurs (PCBi) et des PCB-Dioxin-Like (PCB-DL) pour chacun des sites

	Sites de typologie industrielle (concentrations en µg/kg sec)									
	GLO	GOU	CAB	SAL	TON	LAF	AUD	CAV	LAV	Moyenne
PCB indicateur	6,5	22,6	18,9	7,9	19,9	15,7	46,8	27,9	18,8	20,6
PCB-DL	3,0	4,8	3,7	3,8	3,8	3,3	11,5	14,4	3,8	5,8
PCB-40 totaux	24,8	70,2	48,7	25,2	48,2	39,1	140,8	70,6	50,3	57,6

	Sites de typologie urbaine-industrielle (concentrations en µg/kg sec)											
	PSL	FOC	FOM	FOA	ENG	PDB	MAP	BOT	MAR	MAC	CHF	Moyenne
PCB indicateur	7,4	17,7	22,2	24,8	18,9	27,4	12,9	16,1	26,6	8,8	19,7	17,8
PCB-DL	3,1	4,1	7,0	3,9	4,1	10,5	3,8	7,2	5,5	3,0	5,9	5,6
PCB-40 totaux	27,6	46,2	53,0	58,7	49,7	118,6	34,6	78,0	74,9	25,5	62,1	54,9

	Sites de typologie urbaine (concentrations en µg/kg sec)											
	COU	IST	MIR	GRA	COR	FAP	SMN	SMI	VIT	AIX	MRS	Moyenne
PCB indicateur	9,6	7,2	227,4	6,6	9,6	58,8	17,9	21,6	16,8	19,1	11,2	36,9
PCB-DL	3,3	4,2	31,4	2,6	5,6	39,7	7,1	5,2	6,7	7,1	2,5	10,5
PCB-40 totaux	29,5	24,7	540,9	19,1	32,2	171,3	44,7	57,9	54,4	47,9	27,9	95,5

	Sites de typologie rurale (concentrations en µg/kg sec)				
	VIG	LBX	AUR	ENT	Moyenne
PCB indicateur	8,3	5,6	10,6	19,7	11,1
PCB-DL	2,2	3,1	2,6	9,2	4,3
PCB-40 totaux	23,5	18,2	29,7	49,8	30,3

Concentrations moyennes de chacun des 40 congénères de PCB, selon la typologie des sites.

PCB	Industriel (µg/kg sec)			
	Min	Max	Moyenne	$\sigma$
CB18	1,29	5,02	2,18	1,14
CB20	0,17	1,91	0,94	0,63
CB28	0,41	1,81	0,96	0,46
CB31	0,13	0,89	0,45	0,23
CB44	0,32	4,62	1,48	1,73
CB52	0,61	4,40	1,63	1,22
CB60	0,08	3,67	0,86	1,41
CB77	0,01	0,14	0,05	0,04
CB81	0,00	0,13	0,04	0,04
CB87	0,54	3,21	1,53	0,88
CB92	0,21	1,31	0,56	0,38
CB95	0,42	4,84	1,70	1,39
CB101	0,91	6,55	2,43	1,84
CB105	0,91	4,52	2,02	1,27
CB114	0,01	0,53	0,08	0,17
CB118	0,50	9,36	2,14	2,81
CB123	0,01	0,46	0,13	0,18
CB126	0,02	0,56	0,19	0,24
CB128	0,73	6,78	2,47	1,96
CB136	0,08	1,03	0,28	0,29
CB138	1,68	11,10	4,93	2,77
CB141	0,43	6,98	2,53	2,04
CB149	1,06	6,12	2,90	1,50
CB151	0,74	3,18	1,51	0,92
CB153	1,70	16,23	6,26	4,23
CB156	0,21	3,34	0,87	0,95
CB157	0,00	0,06	0,02	0,02
CB167	0,00	0,03	0,01	0,01
CB169	0,07	0,29	0,21	0,06
CB170	0,46	6,81	2,04	1,92
CB174	0,52	4,58	1,48	1,25
CB177	0,44	4,80	1,35	1,33
CB180	0,91	12,24	4,34	3,29
CB183	0,32	3,90	1,09	1,10
CB187	0,64	7,50	2,07	2,12
CB189	0,02	0,05	0,04	0,01
CB194	0,51	2,48	1,07	0,60
CB195	0,49	1,67	0,85	0,39
CB196	0,27	2,76	0,79	0,79
CB201	0,27	4,22	1,06	1,24

PCB	Urbain-Industriel (µg/kg sec)			
	Min	Max	Moyenne	$\sigma$
CB18	1,00	3,86	2,59	1,04
CB20	0,42	1,72	0,85	0,44
CB28	0,41	2,56	1,20	0,70
CB31	0,23	1,07	0,63	0,30
CB44	0,37	5,16	2,00	1,72
CB52	0,78	5,01	2,19	1,25
CB60	0,09	6,71	1,45	2,08
CB77	0,01	0,09	0,04	0,02
CB81	0,01	0,13	0,05	0,04
CB87	0,72	6,55	2,08	1,63
CB92	0,20	4,56	0,92	1,24
CB95	0,64	3,45	1,72	1,08
CB101	0,89	5,66	2,73	1,44
CB105	1,00	3,81	2,07	0,96
CB114	0,02	0,28	0,07	0,10
CB118	0,52	3,73	1,74	0,94
CB123	0,01	0,30	0,09	0,13
CB126	0,02	0,40	0,10	0,12
CB128	0,72	4,53	2,22	1,19
CB136	0,09	3,87	0,55	1,11
CB138	1,55	5,75	3,99	1,45
CB141	0,53	4,68	2,59	1,53
CB149	1,32	3,26	2,46	0,60
CB151	0,46	6,30	1,98	1,62
CB153	1,76	7,42	5,05	1,77
CB156	0,22	2,98	0,85	0,80
CB157	0,00	0,04	0,01	0,01
CB167	0,00	0,05	0,01	0,01
CB169	0,04	0,37	0,21	0,10
CB170	0,66	3,33	1,65	0,79
CB174	0,52	9,28	1,91	2,57
CB177	0,51	5,00	1,54	1,50
CB180	1,31	7,87	3,26	1,90
CB183	0,41	3,92	1,21	1,20
CB187	0,65	4,69	1,64	1,17
CB189	0,01	0,07	0,03	0,02
CB194	0,62	1,22	0,91	0,24
CB195	0,42	1,30	0,81	0,27
CB196	0,28	2,20	0,84	0,65
CB201	0,31	2,70	0,93	0,81

Concentrations moyennes de chacun des 40 congénères de PCB, selon la typologie des sites (suite).

PCB	Urbain (µg/kg sec)			
	Min	Max	Moyenne	$\sigma$
CB18	0,95	2,84	1,52	0,55
CB20	0,28	1,72	0,86	0,45
CB28	0,04	1,47	0,64	0,44
CB31	0,09	1,05	0,46	0,34
CB44	0,29	4,79	1,17	1,27
CB52	0,58	8,98	2,12	2,38
CB60	0,08	1,05	0,29	0,27
CB77	0,01	0,08	0,04	0,03
CB81	0,01	0,06	0,02	0,02
CB87	0,49	10,07	2,28	2,67
CB92	0,17	4,20	0,89	1,13
CB95	0,63	15,57	2,73	4,31
CB101	0,81	12,94	3,33	3,44
CB105	0,90	15,14	3,88	4,65
CB114	0,02	0,38	0,12	0,12
CB118	0,42	25,87	3,91	7,34
CB123	0,01	0,40	0,21	0,16
CB126	0,02	0,68	0,25	0,22
CB128	0,67	15,42	3,16	4,30
CB136	0,07	1,73	0,38	0,52
CB138	1,44	56,54	9,46	16,13
CB141	0,44	5,04	2,20	1,82
CB149	0,95	25,85	5,28	7,50
CB151	0,44	8,32	1,91	2,31
CB153	1,55	71,78	11,17	20,56
CB156	0,18	12,21	1,74	3,50
CB157	0,00	0,09	0,01	0,02
CB167	0,00	0,05	0,01	0,01
CB169	0,16	0,56	0,25	0,12
CB170	0,42	56,82	6,03	16,85
CB174	0,34	30,13	3,36	8,88
CB177	0,41	21,71	2,60	6,34
CB180	0,70	92,56	10,16	27,34
CB183	0,23	24,50	2,72	7,23
CB187	0,36	32,80	3,93	9,58
CB189	0,01	0,05	0,03	0,01
CB194	0,19	10,63	1,45	3,05
CB195	0,36	7,27	1,23	2,02
CB196	0,12	14,05	1,68	4,11
CB201	0,18	17,57	2,00	5,17

PCB	Rural (µg/kg sec)			
	Min	Max	Moyenne	$\sigma$
CB18	0,52	2,16	1,57	0,77
CB20	0,52	1,49	0,80	0,46
CB28	0,16	0,88	0,53	0,37
CB31	0,16	0,89	0,58	0,32
CB44	0,24	1,33	0,66	0,50
CB52	0,43	2,32	1,20	0,84
CB60	0,09	0,28	0,15	0,09
CB77	0,01	0,06	0,04	0,02
CB81	0,01	0,03	0,02	0,01
CB87	0,41	2,25	1,17	0,78
CB92	0,15	0,84	0,39	0,31
CB95	0,48	0,83	0,64	0,15
CB101	0,84	3,01	1,68	0,96
CB105	0,72	3,88	1,56	1,55
CB114	0,02	0,96	0,33	0,44
CB118	0,42	2,15	1,11	0,74
CB123	0,01	0,68	0,30	0,34
CB126	0,03	0,48	0,24	0,24
CB128	0,84	1,99	1,36	0,49
CB136	0,06	0,24	0,13	0,08
CB138	1,67	5,36	2,90	1,71
CB141	0,41	1,87	1,29	0,66
CB149	0,79	3,06	1,58	1,02
CB151	0,26	0,97	0,57	0,36
CB153	1,71	5,71	3,27	1,71
CB156	0,23	0,78	0,46	0,23
CB157	0,01	0,06	0,03	0,03
CB167	0,01	0,03	0,02	0,01
CB169	0,07	0,27	0,17	0,09
CB170	0,45	0,70	0,59	0,11
CB174	0,23	0,54	0,40	0,15
CB177	0,32	0,57	0,47	0,11
CB180	0,82	2,45	1,49	0,72
CB183	0,22	0,32	0,27	0,04
CB187	0,44	0,69	0,58	0,13
CB189	0,02	0,04	0,03	0,01
CB194	0,32	1,00	0,56	0,32
CB195	0,46	0,66	0,55	0,09
CB196	0,26	0,58	0,38	0,14
CB201	0,22	0,35	0,26	0,06

## Annexe B6 : Lévo-glucosan

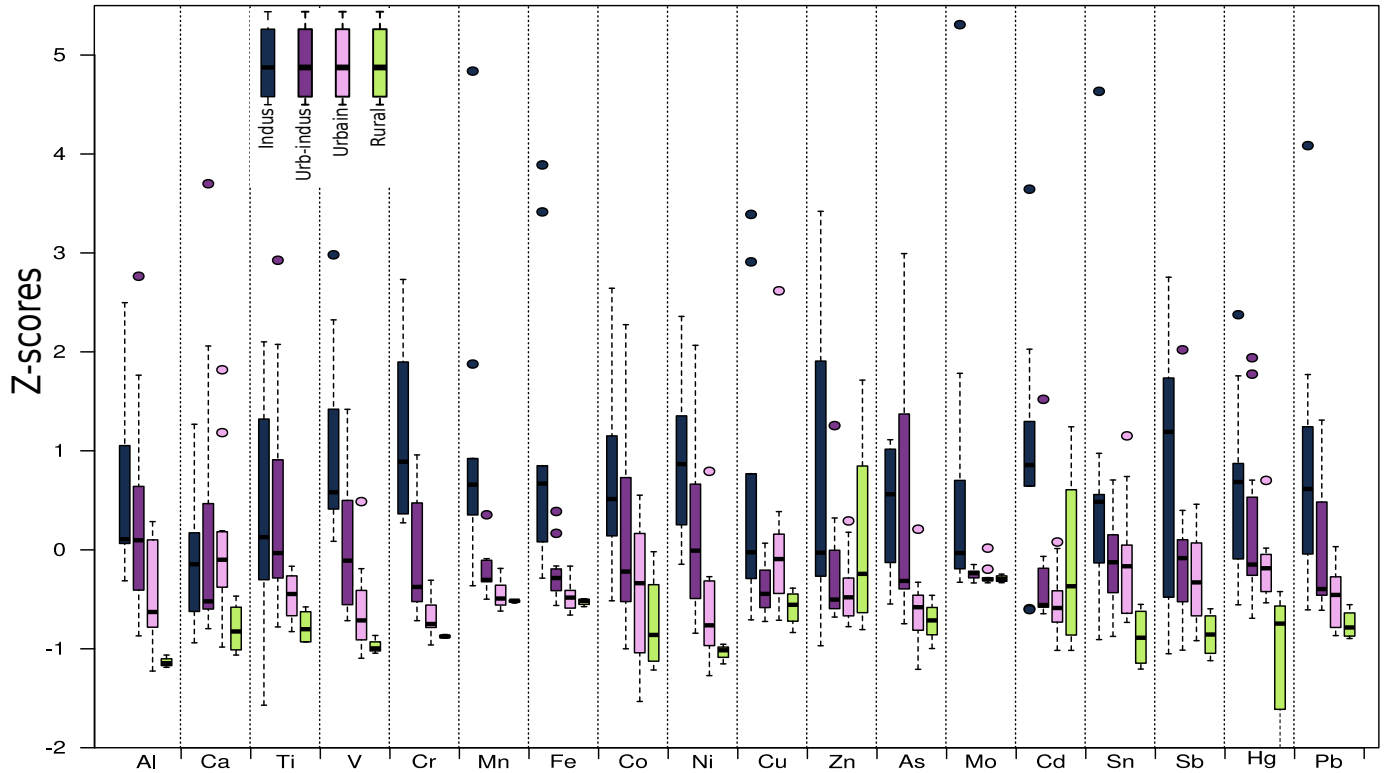
Concentrations en lévo-glucosan pour chacun des sites.

Site	Lévo-glucosan µg/kg sec
<i>Typologie industrielle</i>	
GLO	760
GOU	663
CAB	226
SAL	705
TON	218
LAF	586
AUD	355
CAV	350
LAV	590
<i>Typologie urbaine-industrielle</i>	
PSL	917
FOC	308
FOM	424
FOA	487
ENG	277
PDB	311
MAP	586
BOT	441
MAR	380
MAC	575
CHF	443
<i>Typologie urbaine</i>	
COU	636
IST	821
MIR	370
GRA	437
COR	291
FAP	747
SMN	194
SMI	701
VIT	705
AIX	413
MRS	572
<i>Typologie rurale</i>	
VIG	237
LBX	445
AUR	296
ENT	550

# ANNEXE C

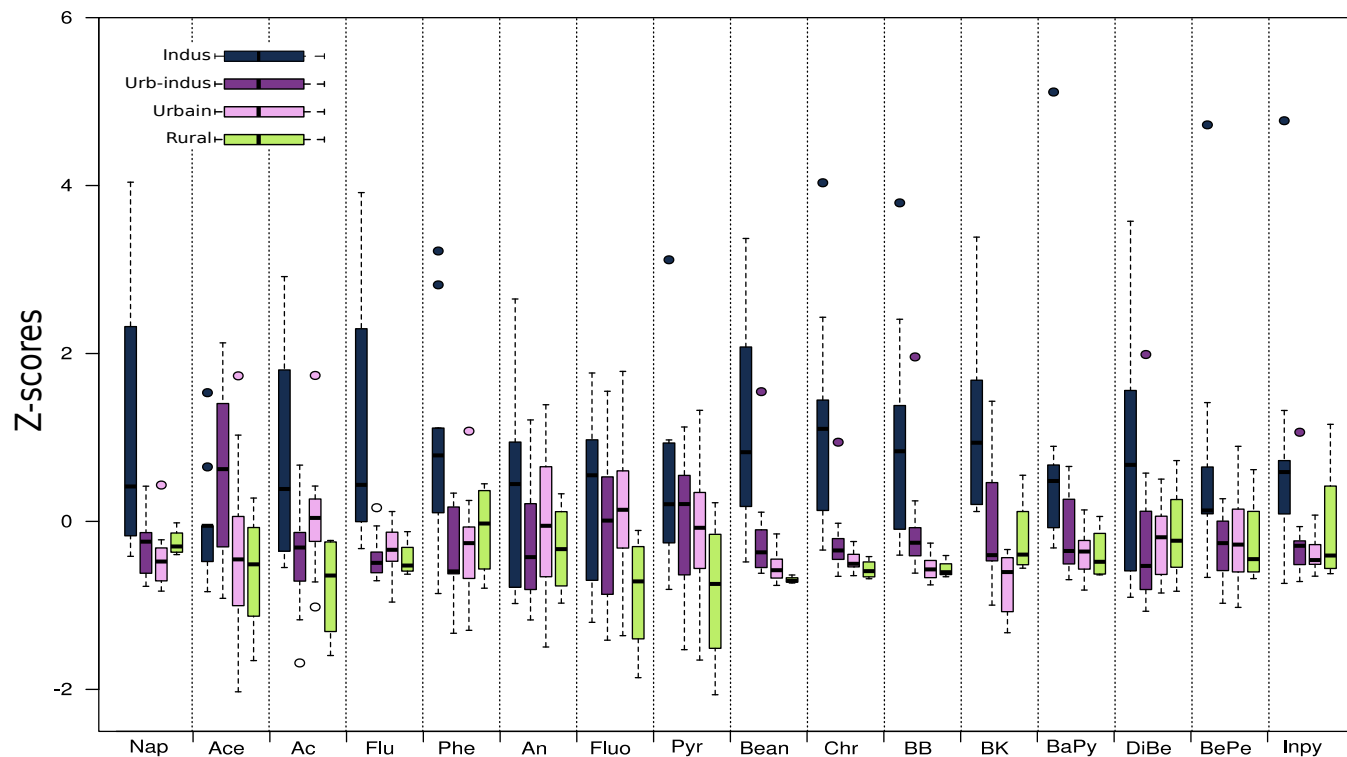
Visualisation des différences de concentrations selon la catégorie de site, grâce aux représentations des valeurs normalisées centrées et réduites (“z-scores”)

Annexe C1. Métaux

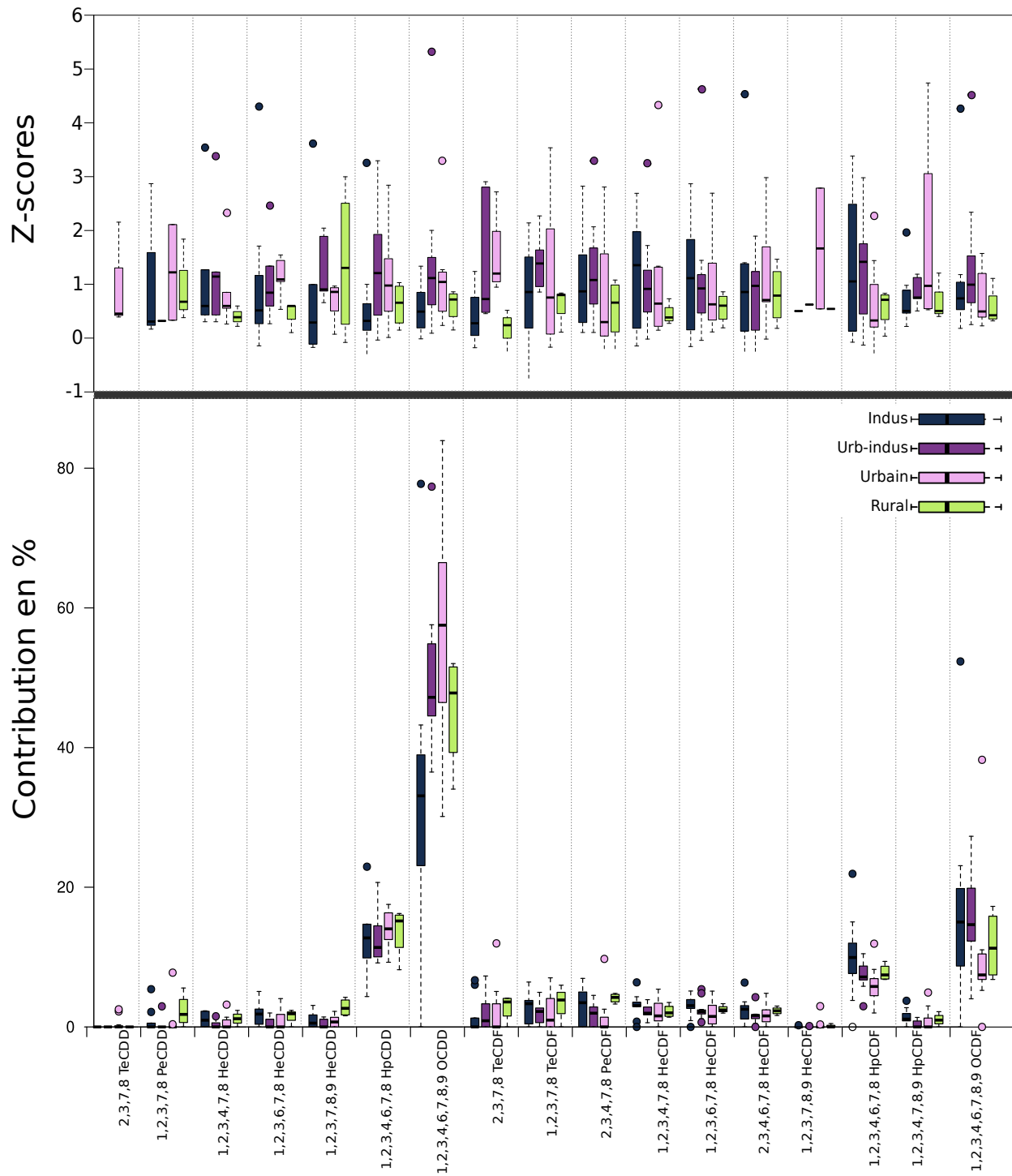




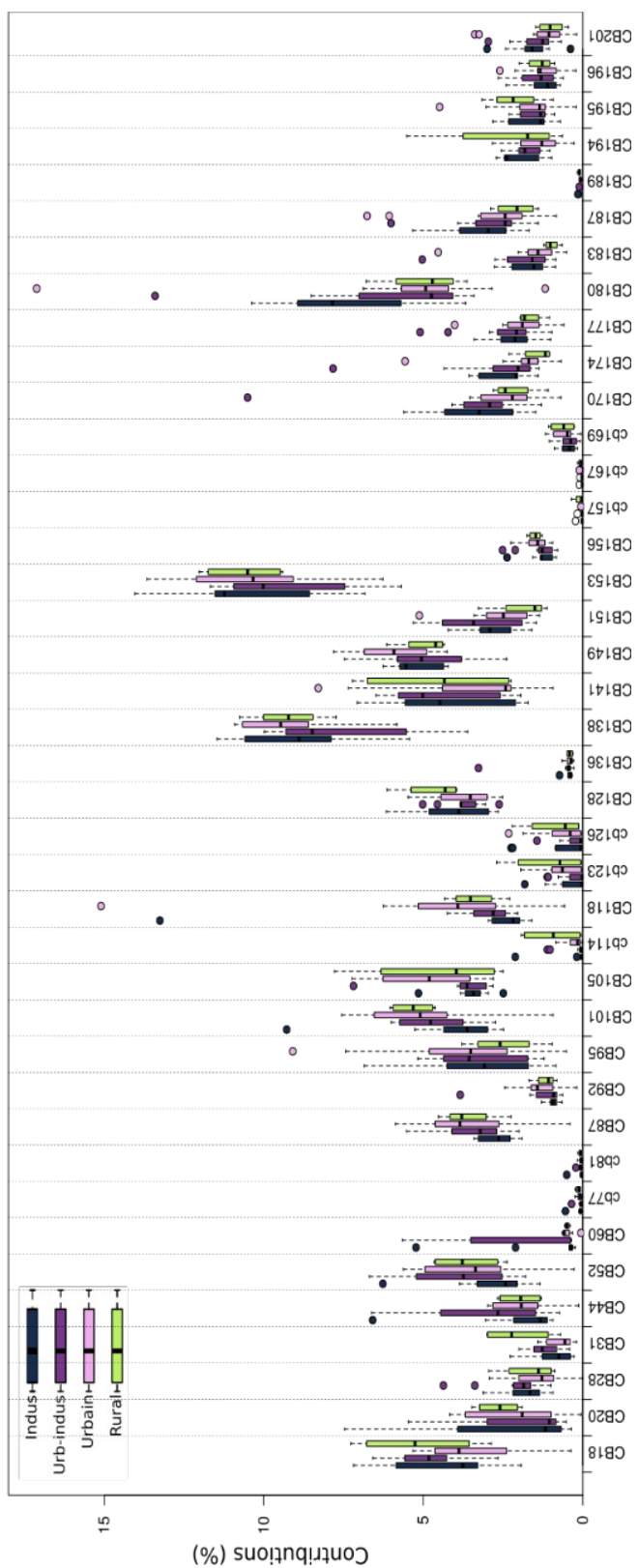
Annexe C2. HAP



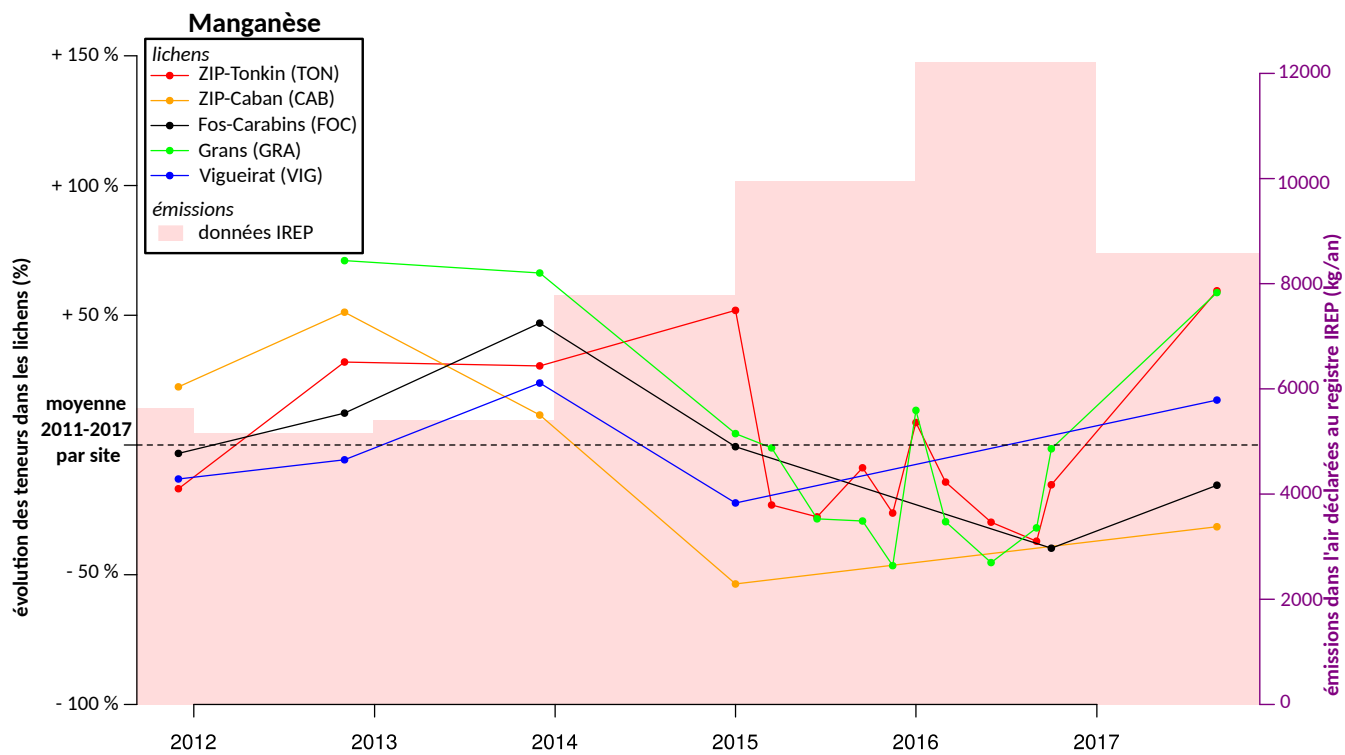
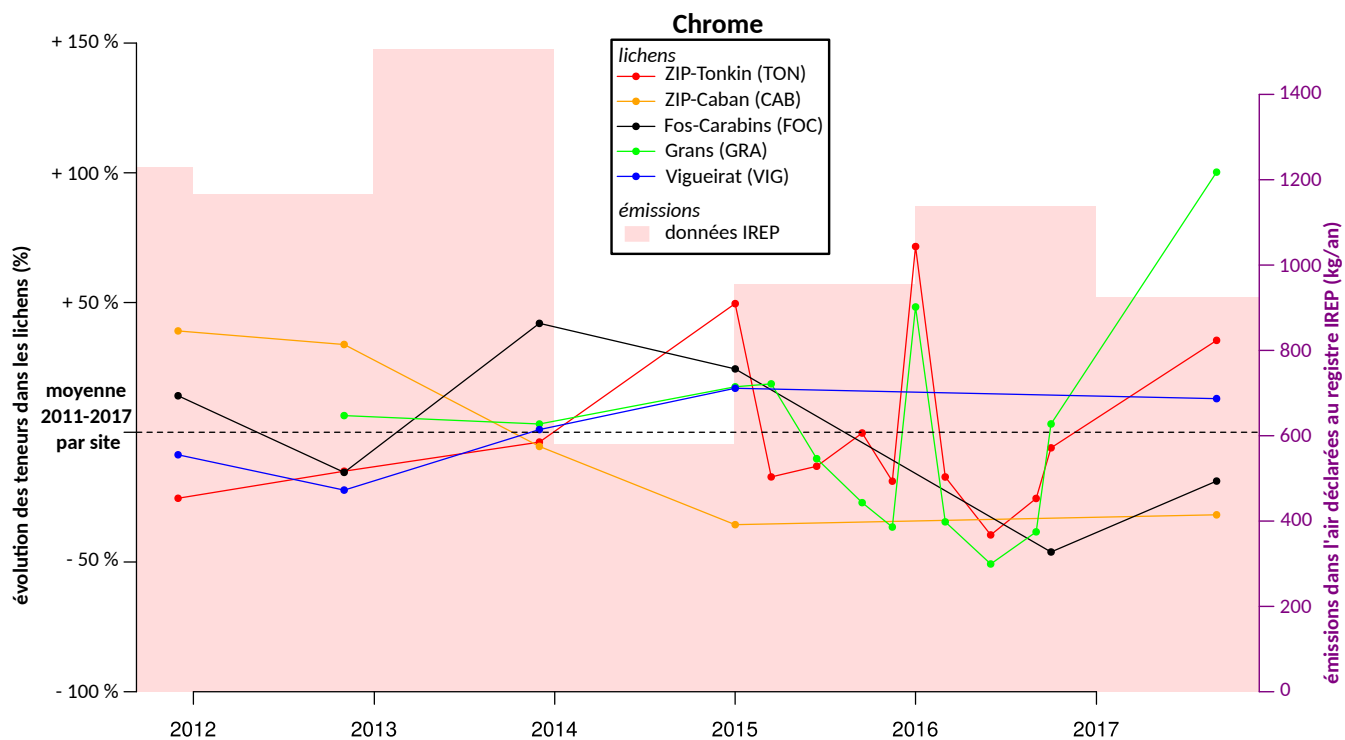
Annexe C3. PCDD/F, valeurs normalisées (en haut) et contributions des congénères aux totaux par catégorie.

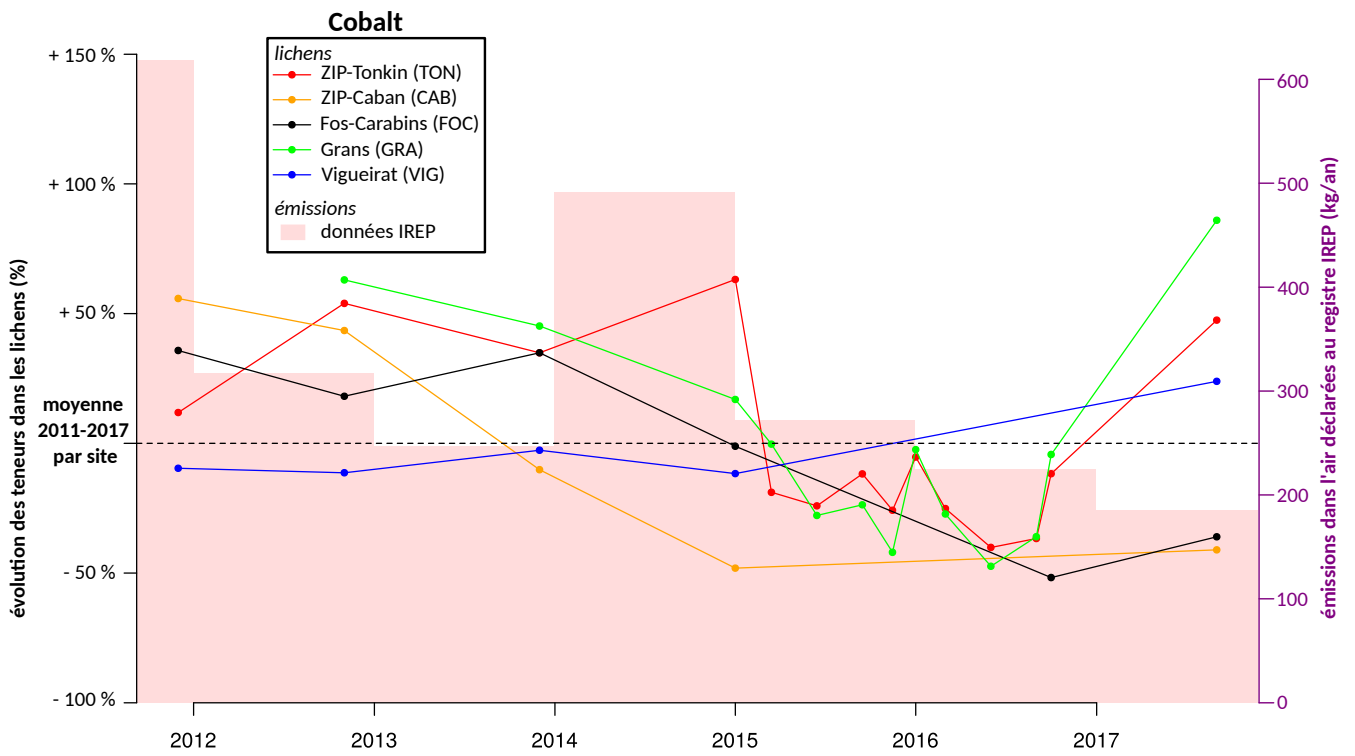
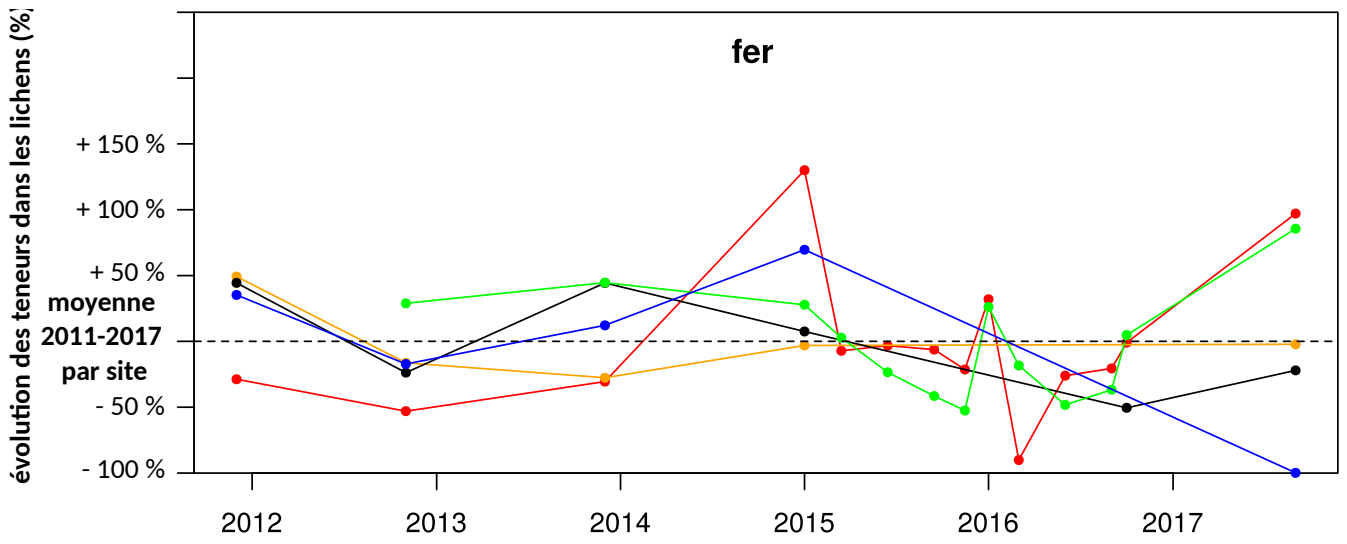


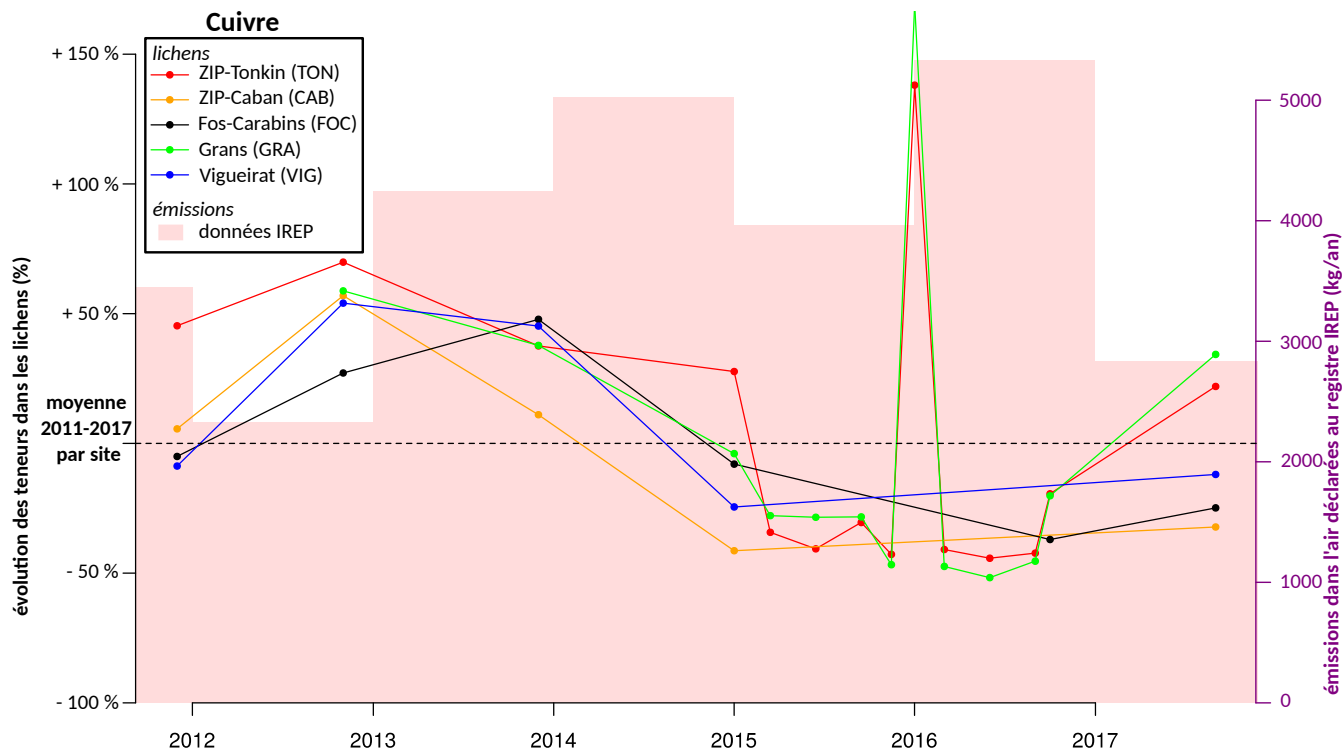
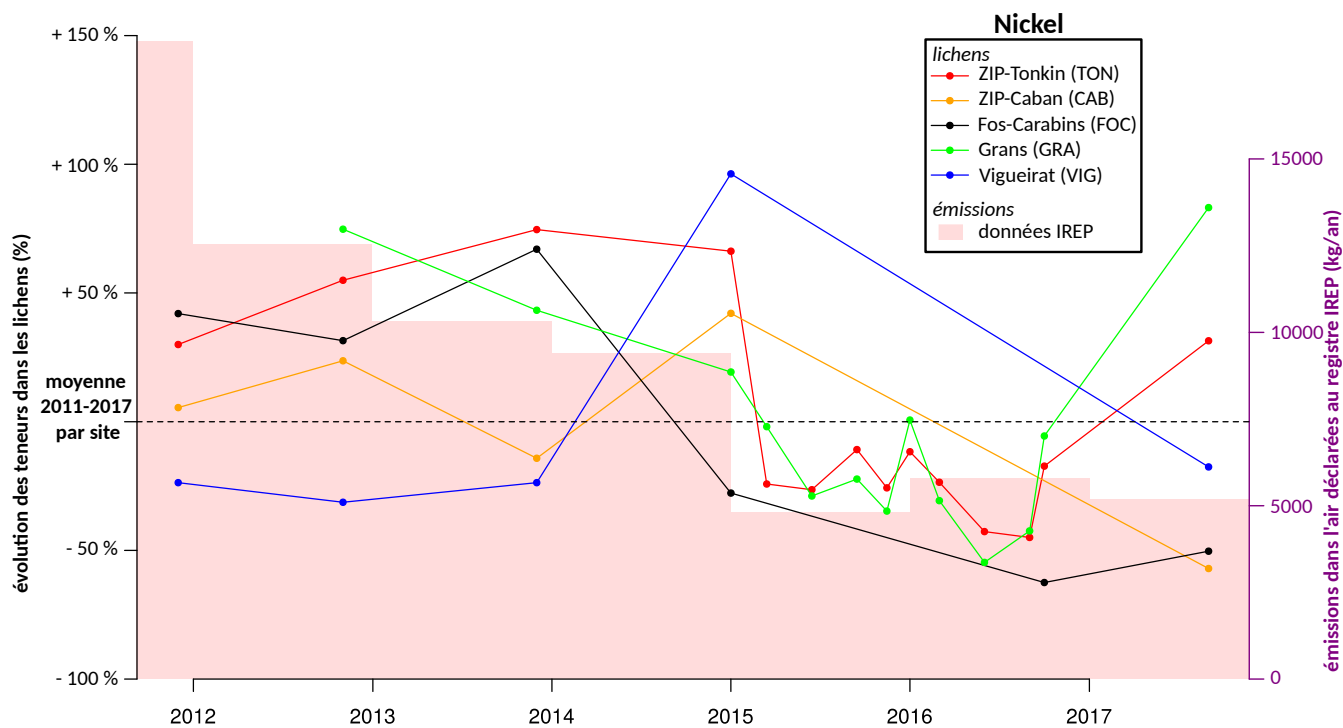
Annexe C4. PCB

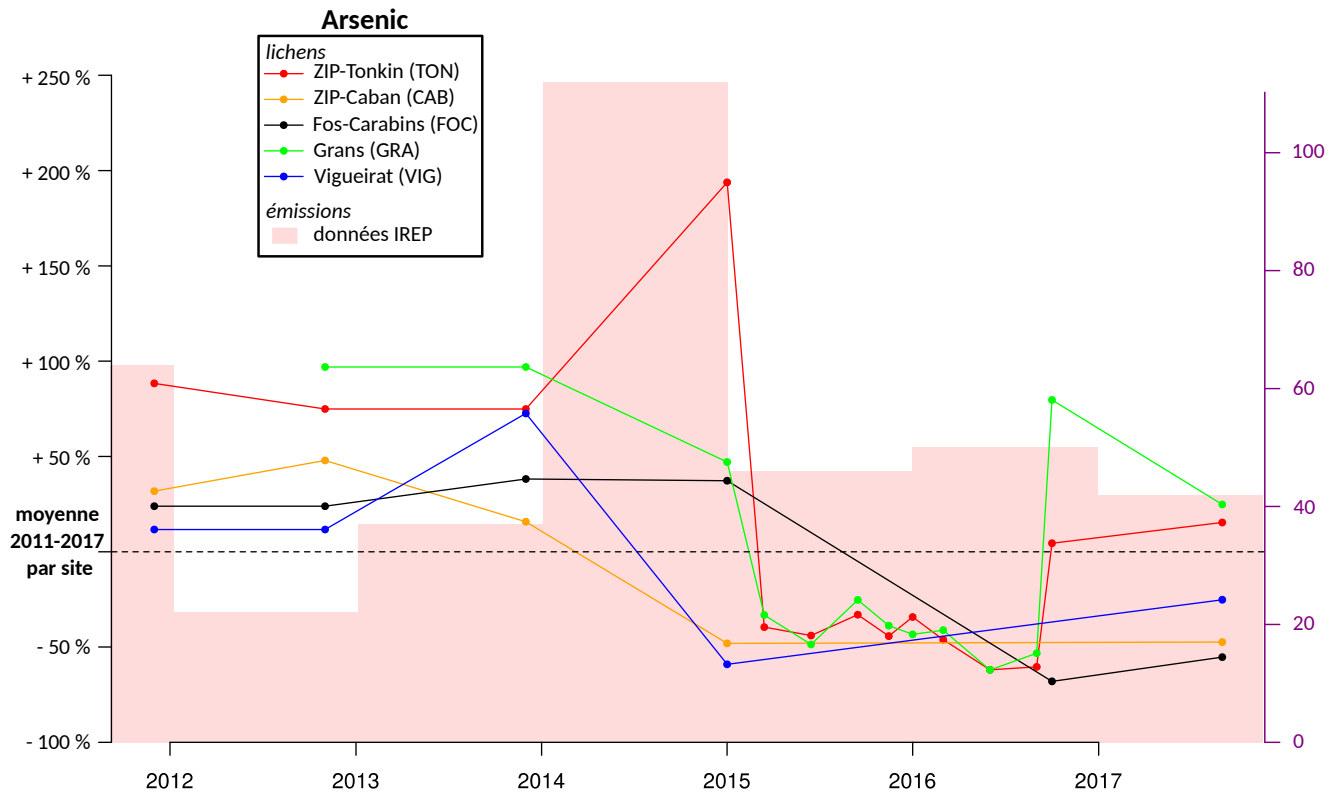
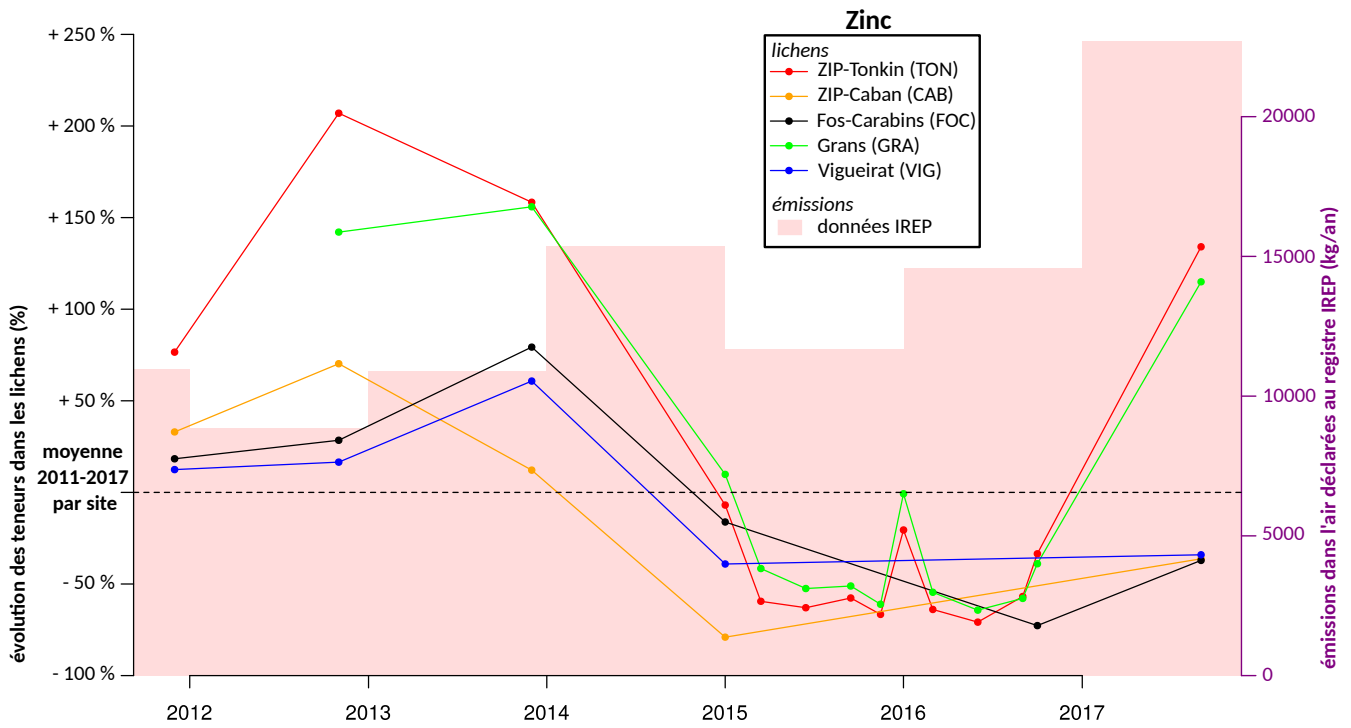




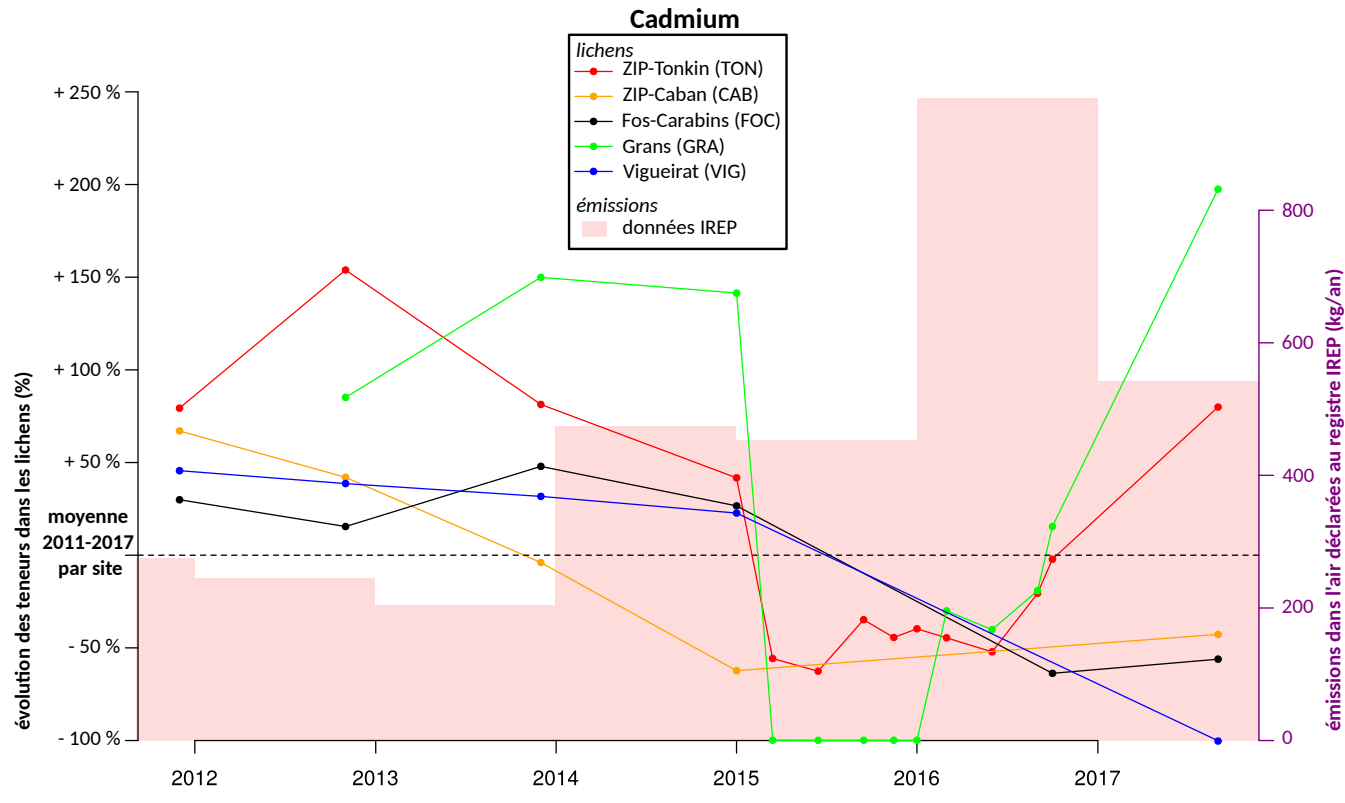
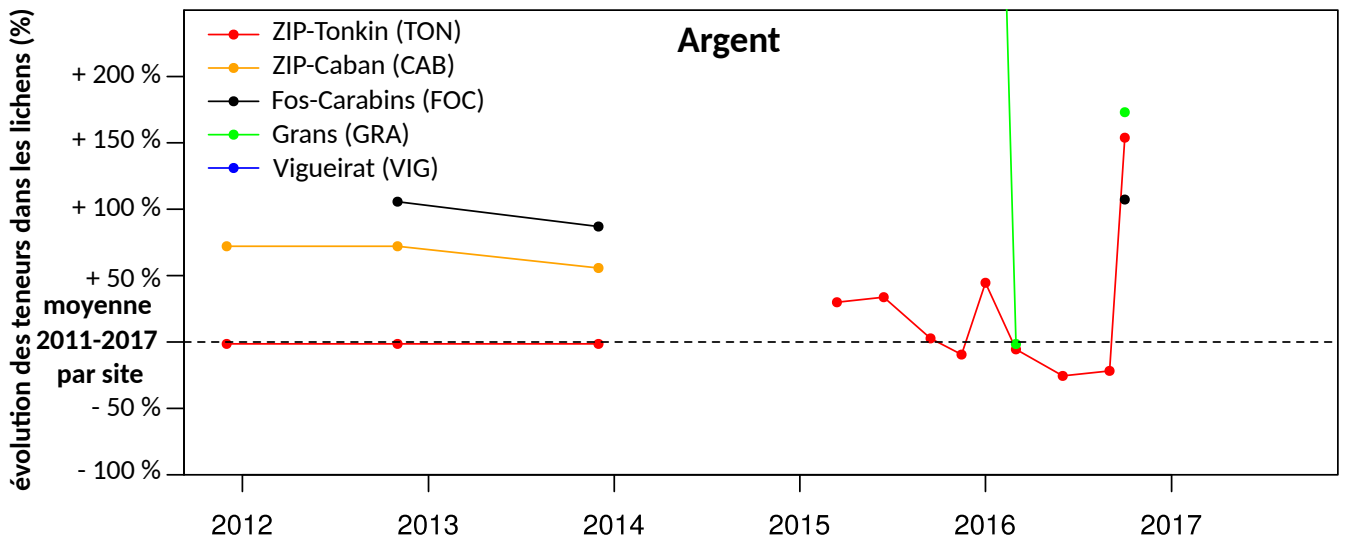


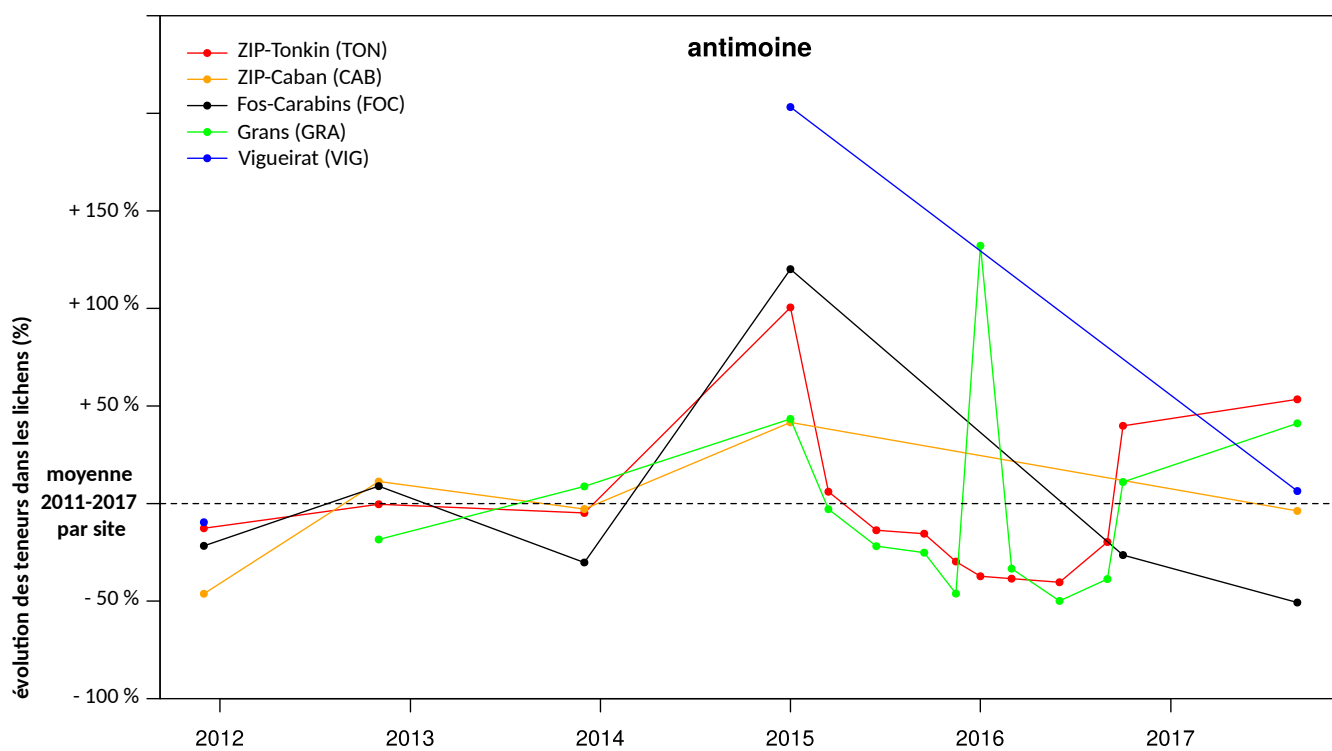
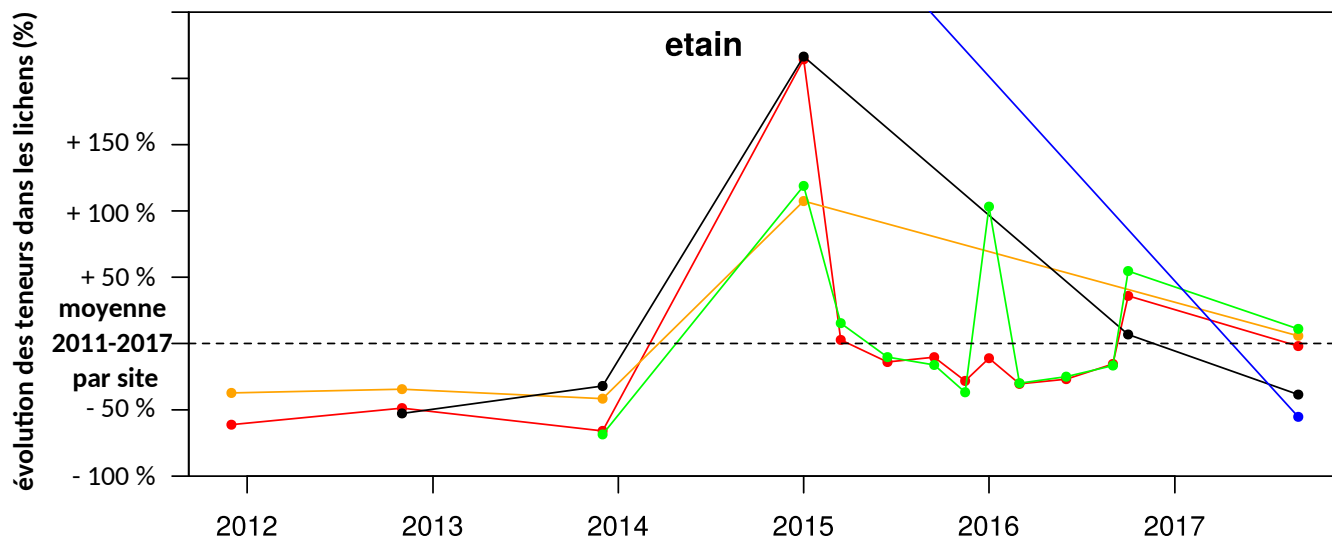


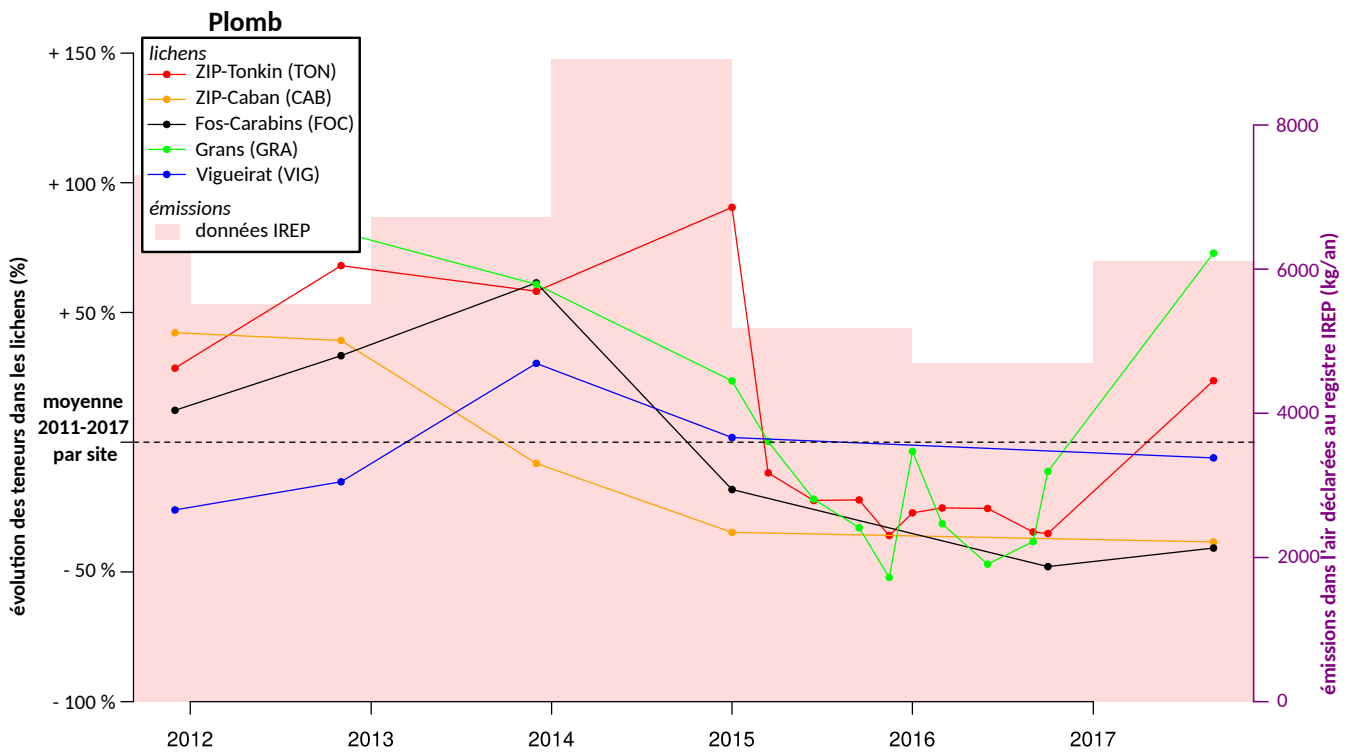
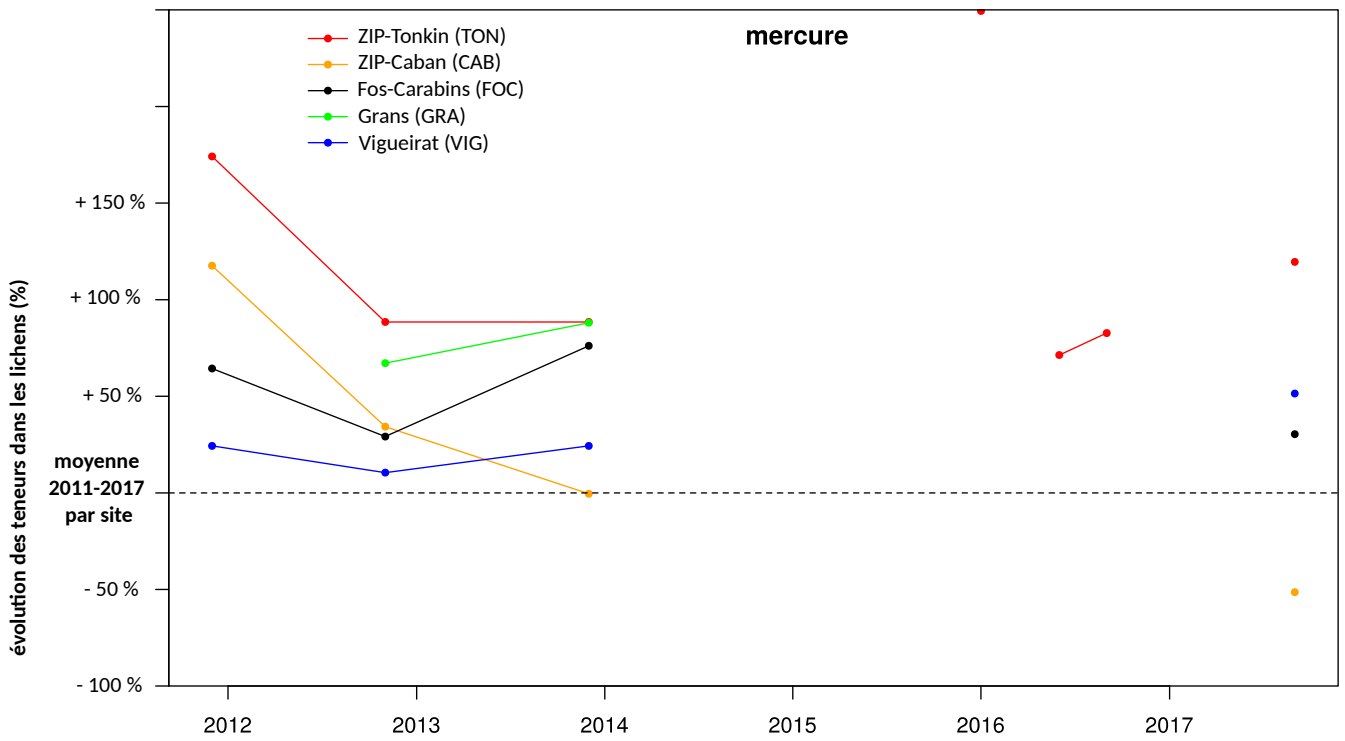












## D2: HAP, par famille selon le nombre de cycles (taille)

