



- Rapport de stage -

Biosurveillance de la zone industrialo-portuaire de Fos-sur-Mer par les lichens

Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions (IECP)

Aude Ratier
Master 2 Pollutions Chimiques et Gestion Environnementale
Promotion 23 - Université Paris Sud 11



Encadré par :

Mr Julien Dron, Responsable scientifique de l'IECP (*Entreprise*)

Mr Richard Gil, Responsable de la voie Chimie Organique du M1 Chimie, responsable de la voie PCGE du M1 StePE, équipe de Catalyse Moléculaire de l'Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay (*Universitaire*)

05 septembre 2015

Choix des illustrations

En haut de la page de garde, une vue de la zone industrialo-portuaire de Fos-sur-Mer, deuxième commune de France possédant le plus d'Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) soumises à la directive européenne Sévésco.

En bas, les illustrations présentent certaines activités que j'ai effectuées pendant mon stage : prélèvement de lichens *Xanthoria parietina*, préparation des échantillons (tri, broyage, lyophilisation) et analyses chimiques (ICP-MS).

Remerciements

Je tiens à remercier, dans un premier temps, toute l'équipe pédagogique du Master 2 Environnement spécialité « Pollutions Chimiques et Gestion Environnementale » de l'Université Paris Sud pour avoir assuré la partie théorique de celui-ci.

Je remercie Mr Richard Gil, mon tuteur universitaire, pour avoir encadré et assuré le suivi de mon stage. Je remercie également Mr Henri Wortham et Mr Philippe Chamaret, respectivement Président et Directeur de l'Institut Écocitoyen, pour m'avoir accueillie dans leur établissement pendant ces six mois de stage.

Je remercie tout particulièrement et affirme toute ma reconnaissance aux personnes suivantes, pour l'expérience enrichissante et pleine d'intérêt qu'elles m'ont fait vivre durant ces six mois de stage au sein de l'Institut Écocitoyen :

Julien Dron, mon maître de stage, pour m'avoir accordé toute sa confiance ; pour le temps qu'il m'a consacré tout au long de cette période, sachant répondre à toutes mes interrogations ainsi que ses multiples conseils concernant mon projet professionnel.

Annabelle Austruy, pour sa coopération professionnelle et la transmission de son savoir-faire tout au long de ces six mois,

Gautier Revenko et Charles-Enzo Dauphin pour m'avoir intégré rapidement au sein de l'Institut, mais aussi pour leurs conseils et l'aide apportée pour le tri des échantillons,

Sylvaine Goix, Véronique Granier, Sandra Alastra et Jocelyne Urban pour leur accueil sympathique et leur convivialité,

Alexandre Sylvestre, thésard, ainsi que Marine Roulier et Megan Leonard, stagiaires, pour votre présence et votre sympathie, les bons moments passés avec vous mais aussi votre collaboration professionnelle.

Je remercie également Emmanuel Wafo, Lydia Abou et Florence Chaspoul de la Faculté de Pharmacie d'Aix-Marseille, ainsi que toute leur équipe, pour m'avoir enseigné et encadré concernant les différentes méthodes d'analyses chimiques, de m'avoir consacré du temps, mais aussi pour leur convivialité.

Résumé

Mots clés : pollution - air - biosurveillance - lichens - bioindicateur - *Xanthoria parietina* - zone industrielle - métaux - PCB - PCDD/PCDF - HAP

La biosurveillance par les lichens est reconnue depuis de nombreuses années pour estimer la qualité de l'air. Deux approches de la biosurveillance par les lichens ont été réalisées à Fos-sur-Mer pour déterminer l'impact de la ZIP sur la qualité de l'air : la bioindication et la bioaccumulation. Sur l'ensemble de la zone d'étude, 51 espèces lichéniques ont été recensées : 32 espèces crustacées, 17 foliacées et 2 fruticuleuses. Les espèces les plus fréquemment rencontrées sont *X. parietina*, *P. adscendens* et *H. adglutinata*, espèces foliacées souvent présentes dans les milieux fortement anthropisés et perturbés. La diversité lichénique varie entre 15 et 23 espèces par station, étant plus élevée à mesure qu'on s'éloigne des centres industriels. L'indice de Shannon suit une évolution similaire, variant de 1,98 à 2,55 et l'IPA (indice de la pureté de l'air) qui varie entre 43 et 73. *X. parietina* a été sélectionné pour mesurer l'imprégnation des lichens vis-à-vis des polluants dans la zone d'étude. Les concentrations en polluants les plus élevées sont généralement mesurées au sein des zones industrialisées, et ce pour toutes les catégories étudiées (métaux, HAP, PCB et PCDD/PCDF). Fe et Al sont les métaux les plus concentrés (respectivement 7429 et 3607 mg.kg⁻¹ en moyenne) sur la zone d'étude, mais la grande majorité des métaux et métalloïdes recherchés (15 sur 18) ont été retrouvés dans l'ensemble des stations. Les concentrations totales en HAP, PCDD/PCDF et PCB sont relativement stables d'une année sur l'autre. Elles varient respectivement entre 108 et 1152 µg.kg⁻¹; 1,1 et 27,0 ng_{ITEQ}.kg⁻¹; 1270 et 16430 pg.g⁻¹ avec, en revanche, d'importantes disparités géographiques traduisant notamment l'incidence des zones industrielles. Les profils en HAP, PCB, PCDD/PCDF et métaux ont été étudiés et comparés aux années précédentes afin de dégager d'éventuelles différences d'exposition selon la localisation géographique des sites d'étude, permettant de déterminer d'éventuelles origines communes à ces polluants. De plus, les mesures d'imprégnation dans les lichens des différents polluants ont été mis en parallèle avec les mesures physico-chimiques atmosphériques disponibles sur la zone dans le but de déterminer si les concentrations dans les thalles de lichens pourraient refléter les données atmosphériques. Enfin, des prélèvements ont été effectués tous les 3 mois afin de déterminer l'impact de la saisonnalité sur les mesures d'imprégnation dans les lichens.

Summary

Keywords: pollution-air-monitoring-lichen-bioindicator-*X. parietina*-industrial area-metal-PCB-PAH-PCDD/F

The performance of biomonitoring with lichens is recognized since many years to estimate the air quality. Two approaches were conducted at Fos-sur-Mer to determine the impact of the industrial zone on the air quality: bioindication and bioaccumulation. Over the whole study area, 51 species have been recorded: 32 crustose species, 17 foliose and 2 fruticose. The most frequently encountered species are *X. parietina*, *P. adscendens* and *H. adglutinata*, leafy foliose species often found in highly exposed environments. Lichen diversity varies between 15 and 23 species per station, increasing with the distance from the industrial centers. The Shannon index and IPA values follow a similar pattern varying from 1.98 to 2.55 and from 43 to 73, respectively. *X. parietina* was selected to measure pollutants impregnation in the study area. Higher concentrations pollutants are generally measured by industrialized areas for all the contaminant categories (metals, PAH, PCB and PCDD/PCDF). Fe and Al are the most concentrated metals, 7429 and 3607 mg.kg⁻¹, respectively, in average on the 2011-14 period and for the whole the study area, and most of the metals and metalloids investigated (15 of 18) were found in all stations. The total concentrations of PAH, PCDD/PCDF and PCB are relatively stable from one year to another. They vary between 108 and 1152 µg.kg⁻¹; 1.1 and 27 ng_{ITEQ}.kg⁻¹; 1270 and 16430 pg.g⁻¹, respectively, with significant geographic disparities reflecting the impact of the industrial centers. The profiles of PAH, PCB, PCDD/PCDF and metals were studied and compared to the previous years data in order to identify possible differences in exposure according to the geographical location of the sampling sites and thus possibly common origins of those pollutants. Furthermore, the lichen impregnation in lichens of most contaminants have been put in parallel with the available atmospheric physicochemical measurements data in order to determine whether the concentrations in the lichen thalli may reflect atmospheric data. Finally, lichens were sampled every 3 months to determine the impact of seasonality on impregnation measurements in lichens.

Liste des abréviations

- AASQA : Association Agréée pour la Surveillance de la Qualité de l'Air
- ADEME : Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie
- ANR : Agence Nationale de la Recherche
- ANRT : Association Nationale de la Recherche et de la Technologie
- DIR Méditerranée : Direction Interdépartementale des Routes Méditerranée
- EPA : Agence de Protection Environnementale des États-Unis
- GC-HRMS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse haute résolution.
- HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
- HPLC : Chromatographie en phase liquide à haute performance
- ICPE : Installations Classées pour la Protection de l'Environnement
- ICP-MS : Spectrométrie de masse à détection par couplage plasma induit (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
- IECP : Institut Écocitoyen pour la Connaissance des Pollutions
- INSEE : Institut National de la Statistique et des Études Économiques
- IPA : Indice de Pureté Atmosphérique
- IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée
- MEDDE : Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Énergie
- Métaux : métaux et métalloïdes
- OMS : Organisation Mondiale de la Santé
- PCB : PolyChloroBiphényle
- PCB-DL : PCB Dioxin-Like
- PCBi : PCB indicateurs
- PCB-NDL : PCB NonDioxin-Like
- PCDD/PCDF : PolyChloroDibenzoDioxine / PolyChloroDibenzoFurane (dioxines et furanes)
- SAN Ouest Provence : Syndcat d'Agglomération Nouvelle Ouest Provence
- TEF : Facteur Équivalent Toxique
- UV : Ultraviolet
- X. parietina* : *Xanthoria parietina*
- ZI : Zone Industrielle
- ZIP : Zone Industriale-Portuaire
- ZNIEFF : Zone Naturelle d'Intérêt Ecologique, Faunistique et Floristique

Table des matières

Remerciements.....	1
Résumé.....	2
Summary.....	2
Liste des abréviations.....	3
Introduction.....	7
Partie 1 : Description générale.....	9
I. Présentation de l'Institut Écocitoyen.....	9
I.1. Historique.....	9
I.2. Organisation de l'IECP.....	9
I.3. Financements et partenariats.....	9
I.4. Les missions de l'IECP.....	9
I.5. Infrastructure et matériel.....	10
I.6. Les activités scientifiques de l'IECP.....	10
II. Zone d'étude.....	10
II.1. Description de l'espace naturel.....	11
II.2. Agriculture.....	11
II.3. Urbanisme.....	12
II.4. Trafics.....	12
II.4.a. Trafic maritime.....	12
II.4.b. Trafic routier.....	12
II.5. Description de l'environnement industriel.....	13
III. Biosurveillance par les lichens.....	14
III.1. Généralités sur la biosurveillance.....	14
III.2. Biosurveillance par les lichens.....	16
III.3. Biologie des lichens.....	16
III.3.a. Définition.....	16
III.3.b. Cycle de vie et reproduction des lichens.....	17
III.3.c. Écologie et diversité des lichens.....	17
Partie 2 : Matériels et méthodes.....	18
I. Sites d'étude et contexte.....	18
I.1. Choix des stations d'observations et de prélèvements.....	18
I.2. Météorologie.....	20
I.2.a. Précipitations et températures.....	20
I.2.b. Vents.....	21
I.3. Surveillance atmosphérique par AirPACA.....	21
I.3.a. Stations de mesures.....	21

I.3.b. Stratégie de prélèvements.....	21
II. Bioindication : Relevés de biodiversité lichénique.....	22
II.1. Échantillonnage.....	22
II.2. Détermination des espèces.....	22
II.3. Indices écologiques.....	23
II.3.a. Indice de diversité de Shannon (H').....	23
II.3.b. Indice de Pureté Atmosphérique (IPA).....	23
III. Bioaccumulation : Prélèvements et analyses de <i>X. parietina</i>.....	24
III.1. Choix de l'espèce <i>Xanthoria parietina</i>	24
III.2. Prélèvement des échantillons.....	24
III.3. Préparation des échantillons.....	24
III.4. Analyses chimiques.....	25
III.4.a. Métaux et métalloïdes.....	25
III.4.b. HAP.....	25
III.4.c. PCDD/PCDF.....	26
III.4.d. PCB.....	26
IV. Outils statistiques.....	26
IV.1. Boîtes à moustaches (ou boxplot).....	27
IV.2. Analyse en composante principale (ACP).....	27
IV.3. Dendrogramme (ou arbre binaire).....	28
Partie 3 : Richesse et diversité lichénique.....	29
I. Espèces rencontrées.....	29
II. Diversité lichénique et indice de Shannon.....	30
III. Détermination de l'indice de pureté atmosphérique (IPA).....	31
Partie 4 : Imprégnation des polluants atmosphériques par <i>X. parietina</i>.....	33
I. Métaux et métalloïdes.....	33
I.1. Généralités.....	33
I.2. Niveaux de concentration.....	33
I.2.a. Zone de Fos-sur-Mer.....	33
I.2.b. Comparaison avec d'autres zones industrielles.....	35
I.3. Distribution géographique.....	36
I.4. Variations dans le temps.....	36
I.5. Variabilité saisonnière.....	37
I.6. Typologies de l'imprégnation de <i>X. parietina</i>	38
I.7. Comparaison avec les mesures physico-chimiques atmosphériques.....	42
II. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP).....	43
II.1. Généralités.....	43
II.2. Niveaux de concentration.....	43
II.3. Distribution géographique.....	44
II.4. Variations dans le temps.....	44
II.5. Typologies de l'imprégnation de <i>X. parietina</i>	46
II.5.a. Zone de Fos-sur-Mer.....	46

II.5.b. Comparaison avec d'autres zones industrielles.....	47
II.6. Comparaison avec les mesures physico-chimiques atmosphériques.....	48
III. Dioxines et furanes (PCDD/PCDF).....	50
III.1. Généralités.....	50
III.2. Niveaux de concentration.....	51
III.2.a. Zone de Fos-sur-Mer.....	51
III.2.b. Comparaison avec d'autres zones industrielles.....	51
III.3. Distribution géographique.....	51
III.4. Variations dans le temps.....	51
III.5. Typologies de l'imprégnation de <i>X. parietina</i>	53
III.6. Comparaison avec les mesures physico-chimiques atmosphériques.....	55
IV. PolyChloroBiphényles (PCB).....	57
IV.1. Généralités.....	57
IV.2. Niveaux de concentration.....	58
IV.3. Distribution géographique.....	59
IV.4. Variation dans le temps.....	59
IV.5. Typologies de l'imprégnation de <i>X. parietina</i>	60
IV.5.a. Zone de Fos-sur-Mer.....	60
IV.5.b. Comparaison avec les profils d'autres études.....	63
V. Bilan général.....	65
Conclusion et perspectives.....	66
 Bibliographie.....	 67
Liste des illustrations.....	72
Liste des tableaux.....	74
Listes des annexes.....	75

Introduction

Fos-sur-Mer est la 2^{ème} commune de France possédant le plus d'Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) soumises à la directive européenne Sévésos : 14 sont répertoriées dans cette commune, et 43 aux alentours^[1].

Le territoire 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 portuaires du plus important port de commerce français rendent cette zone urbanisée particulièrement exposée aux émissions atmosphériques liées aux transports maritime et routier. De nos jours, la biosurveillance de la qualité de l'air est de plus en plus exercée, utilisant des organismes sensibles aux polluants (lichens, mousses, tabac) permettant 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 n'étant pas imposés, la mise en commun des données ne peut être pertinente car les conditions ne sont pas comparables. Par conséquent, cela ne permet pas de mesurer les effets cumulés des émissions. Le lien entre les études environnementales et les impacts sanitaires sont d'autant plus difficile à établir que la biosurveillance des zones d'habitations alentour n'est pas effectuée.

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 sur le territoire de Ouest Provence. Cette étude s'articule autour de deux approches de la biosurveillance offertes par les lichens, afin de caractériser les perturbations environnementales observées :

- **La bioaccumulation** : mesures d'imprégnation des lichens à différents polluants chimiques.
- **La bioindication** : relevés de biodiversité lichénique sur le territoire.

En 1866, William Nylander fut le premier à faire le lien entre la diversité en lichens d'un lieu et la qualité de l'air, après des observations effectuées au jardin du Luxembourg à Paris^[2]. Depuis, les lichens ont été utilisés dans différents contextes pour évaluer la qualité de l'air. Ce sont des bioindicateurs appropriés concernant les effets de la pollution de l'air, fournissant des informations fiables sur la qualité et les caractéristiques de l'environnement. En effet, ils dépendent des apports atmosphériques et, du fait de leurs caractéristiques biologiques (absence de racines et de cuticules), ils ne sont pas influencés par le support sur lequel ils se développent (arbres, roches, sols). Ce sont également des organismes pérennes, à l'inverse des ray-grass souvent utilisés comme bioindicateurs, qui sont saisonniers et influencés par les apports du sol. Les lichens maintiennent une morphologie uniforme dans le temps du fait de leur croissance lente et se retrouvent dans divers milieux, qu'ils soient industriels, urbains ou naturels. L'utilisation des lichens dans la biosurveillance offre de réaliser à la fois la bioaccumulation et la bioindication. Si l'Association Agréée pour la Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) régionale, Airpaca, fournit de nombreuses données réglementaires sur les niveaux de divers polluants dans l'air, la région et en particulier la ZIP de Fos n'avaient jamais bénéficié d'une étude de la qualité de l'air par biosurveillance intégrée sur un territoire intercommunal.

Le suivi réalisé depuis quatre ans a fourni une quantité importante de données, mettant en évidence d'importants contrastes en termes d'imprégnation comme de biodiversité lichénique, selon la localisation géographique des sites d'étude. Dans ce cadre, ce stage a eu pour objectifs :

- d'analyser les profils en Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), PolyChloroBiphényle (PCB), dioxines et furanes (PCDD/PCDF) et métaux et métalloïdes de 2014 et de les comparer aux années précédentes (2011 à 2013) afin de dégager d'éventuelles différences d'exposition selon la localisation

géographique des sites d'étude, permettant de déterminer d'éventuelles origines communes à ces polluants. Cette analyse des profils pourrait également apporter des éléments afin de vérifier que le changement méthodologique opéré par l'IECP cette année n'a pas eu d'impact majeur sur la qualité des résultats :

- de mettre en parallèle les résultats des mesures physico-chimiques atmosphériques de l'AASQA Airpaca et les mesures d'imprégnation dans les lichens sur les différents polluants dans le but de vérifier une éventuelle correspondance entre imprégnation des lichens et données atmosphériques ;
- de déterminer l'impact de la saisonnalité sur les mesures d'imprégnation dans les lichens ;
- de réaliser des relevés de biodiversité lichénique afin de compléter et améliorer ce volet essentiel de la biosurveillance, mais surtout d'estimer l'impact de la pollution sur la diversité lichénique.

Une présentation de l'Institut Écocitoyen pour la Connaissance des Pollutions et de la zone d'étude seront réalisées dans une première partie. Dans un deuxième temps, les matériels et méthodes utilisés lors de cette étude seront décrits. Enfin, dans une troisième et quatrième partie, les résultats et interprétations des relevés de biodiversité lichénique puis ceux des mesures d'imprégnations dans les lichens seront présentés.

Partie 1 : Description générale

I. Présentation de l'Institut Écocitoyen

L'institut Écocitoyen pour la Connaissance des Pollutions (IECP) a pour mission de définir et mettre en œuvre des études scientifiques visant à améliorer les connaissances sur les pollutions des différents compartiments (air, eau, sol) et leurs effets sur l'homme et l'environnement. Il est également chargé de communiquer ces informations aux citoyens et aux autorités communales des territoires de l'Étang de Berre et du Golfe de Fos.

I.1. Historique

L'histoire récente de la ZIP de Fos-sur-Mer est marquée par l'ensemble des problématiques environnementales et des liens d'opposition entre différents acteurs (citoyens, industriels, élus, services de l'État). Plus précisément, le projet d'implantation d'un incinérateur chargé des ordures ménagères de Marseille dans la zone industrielle de Fos-sur-Mer provoque le retour des problématiques sur la pollution de l'air^[3]. Sur ce constat, les élus du Syndicat d'Agglomération Nouvelle (SAN) Ouest-Provence ont décidé de doter le territoire d'une politique scientifique par la création de l'Institut Écocitoyen en 2010, qui incarne une forme d'aboutissement de l'implication des élus dans ce conflit qui dure depuis 10 ans.

I.2. Organisation de l'IECP

L'institut Écocitoyen est une association constituée d'un conseil administration, d'un conseil scientifique et d'une équipe opérationnelle :

- le conseil d'administration, où siègent les représentants de tous les acteurs qui sont regroupés par collèges (collectivités, associations de défense de l'environnement, acteurs économiques et scientifiques). Il comprend un bureau composé de trois membres : le président (Henri WORTHAM), le trésorier (Jacques CARLE) et la secrétaire (Catherine KELLER). Le conseil d'administration est un lieu où des demandes territoriales liées à l'aménagement et aux choix économiques émergent, il valide les choix du conseil scientifique et le budget de l'IECP.
- le conseil scientifique, regroupant des chercheurs issus d'organismes publics et des professionnels de santé, examine les questions posées et contribue à apporter la connaissance pour y répondre. Il trace la politique scientifique de l'IECP, donne son avis sur les actions en cours et en projet.
- Une équipe dite « opérationnelle » gère quotidiennement le travail de l'Institut. Elle se compose actuellement de 9 salariés et d'un doctorant (Annexe 1).

I.3. Financements et partenariats

- Les financeurs : le SAN Ouest Provence, la commune de Fos-sur-Mer, occasionnellement certaines communes hors Ouest Provence (exemple : la Fare-les-Oliviers), les appels à projets (ANRT, ANR, ADEME, MEDDE), et occasionnellement les industriels. L'IECP est en moyenne subventionné à hauteur de 700 000 € par an^[4].
- Partenariats scientifiques : Universités (Aix-Marseille, Toulouse, Avignon...), AirPACA, Tour du Valat.
- Partenariats locaux : villes, intercommunalités, associations, parcs et espaces naturels, Gipreb, Symcrau.

I.4. Les missions de l'IECP

L'Institut se situe dans un contexte où de fortes tensions sociales, environnementales et

économiques sont présentes, créant des situations parfois conflictuelles. En effet, le développement économique de la zone répondant à des logiques mondiales, la gestion des pollutions engendrées par ce développement (industries, trafics routier et maritime, agriculture, secteur tertiaire) tout en répondant aux inquiétudes des citoyens est difficile^[5]. L'Institut Écocitoyen a donc pour rôle de conduire les études et d'animer les discussions sur les thématiques environnementales et sanitaires d'un territoire soumis à des pollutions spécifiques.

Le dispositif des Volontaires pour l'Observation Citoyenne de l'Environnement (VOCE), soutenu par le Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie (MEDDAT), propose aux citoyens de mieux comprendre l'environnement en participant à l'acquisition de données scientifiques qui viendront compléter les études menées sur le territoire. Plus d'une cinquantaine de volontaires sont déjà inscrits et participent à des études. Dans ce cadre-là, j'ai pu participer à une réunion de formation VOCE dans la commune de La Fare-les-Oliviers, et ainsi former des citoyens à la biosurveillance par les lichens.

I.5. Infrastructure et matériel

L'Institut dispose d'un laboratoire d'une surface de 43 m² destiné à la préparation et à l'observation d'échantillons. Il dispose de :

- matériels de terrain (mesures sur site et prélèvements) : compteur granulométrique de particules atmosphériques ultrafines, remorque instrumentée pour les prélèvements et les mesures atmosphériques, sonde multiparamètres de type CTD (salinité, température, profondeur), et bouteille de prélèvements d'eau (Niskin).

- matériels de laboratoire : étuve, balance haute précision, sorbonne, station de production d'eau ultrapure, microscope, loupe binoculaire, lyophilisateur et broyeur.

L'inauguration du laboratoire a eu lieu le 16 avril 2015, où j'ai pu rencontrer des citoyens participant au programme VOCE, mais aussi des membres du conseil scientifique et du conseil d'administration.

I.6. Les activités scientifiques de l'IECP

Les activités scientifiques de l'Institut Écocitoyen sont envisagées selon trois types d'approches : l'environnement, la toxicité des polluants et la santé.

L'Institut réalise des études au niveau de l'air, l'eau, le sol et la santé. Plus particulièrement, les principales études réalisées (ou en cours de réalisation) par l'équipe de l'Institut depuis 2011 concernant le domaine de l'air sont les suivantes :

- Campagne de Mesure des COV et Particules (CAMESCOP)
- Suivi Long Terme de la Taille et du Nombre de particules (SULLTAN)
- Étude de Sources par les Traceurs Atmosphériques de la Matière Particulaire des Émissions (ESTAMPE)
- Biosurveillance de la qualité de l'air par les lichens (LICHENS)
- Bioindication de l'exposition aux COV par les pétunias (PETUNIA)

II. Zone d'étude

Le SAN Ouest Provence est une intercommunalité qui regroupe six communes, Cornillon-Confoux, Fos-sur-Mer, Grans, Istres, Miramas et Port-Saint-Louis-du-Rhône (Illustration 1). Son territoire s'étend sur 347,7 km² entre la mer Méditerranée au sud, la Camargue (ouest), la plaine de la Crau, l'étang de Berre (est) et la vallée du Rhône, et il est composé d'environ 100 000 habitants^[6].

Le territoire de Ouest Provence offre une grande diversité de paysages naturels et urbains, auxquels s'ajoute la première zone industrialo-

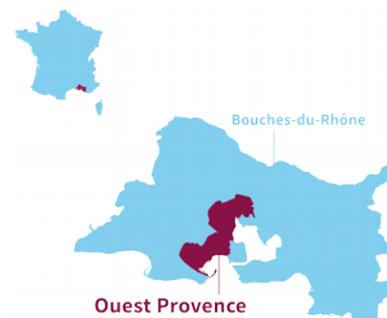


Illustration 1 : Localisation du territoire du SAN Ouest-Provence

portuaire de France et d'Europe du sud avec le bassin ouest du Grand Port Maritime de Marseille-Fos (GPM).)

II.1. Description de l'espace naturel

Le territoire du SAN Ouest-Provence est constitué à 44 % d'espaces naturels et agricoles (479 hectares d'espaces naturels, 18 kilomètres linéaires de plages et une partie de la réserve naturelle de la Crau). Il est entouré et composé par des ZNIEFF (Zone Naturelle d'Intérêt Écologique, Faunistique et Floristique) et des zones classées Natura 2000. Cette large couverture spatiale de zones protégées met en évidence la forte reconnaissance par les experts scientifiques d'éléments remarquables du patrimoine naturel de ce territoire^[6] :

- La **Crau** (formant un triangle compris entre les communes d'Arles, de Salon de Provence et de Fos sur Mer) est le dernier habitat de type steppe semi-aride d'Europe occidentale, abritant 31 espèces végétales et un grand nombre d'oiseaux rares protégés au niveau national ou régional. La décharge en plein air d'Entressen (mais n'étant plus en activité depuis 2010) et la base aérienne 125 situées au bord de la Crau sont un exemple marquant du fort contraste entre zone naturelle et activités anthropiques dans cette région^[7].

- La **Camargue**, formée par le delta du Rhône, est caractérisée par de nombreux milieux différents, composée par les rizières au nord, les marais salants au sud et bordée de plages le long de la mer Méditerranée. Cette zone abrite un patrimoine vivant exceptionnel et accueille de nombreuses espèces animales et végétales. Ce milieu est une halte migratoire pour de nombreux oiseaux, et seul lieu annuel de reproduction en Europe pour le flamant rose^[8]. Les **marais du Vigueirat**, sites naturels protégés de 1 200 hectares, constituent l'une des propriétés les plus remarquables du Conservatoire du littoral en Camargue. Une grande diversité floristique, des élevages de taureaux et de chevaux camarguais ainsi qu'une mosaïque de milieux naturels humides composent ce milieu^[9].

- Les **calanques** de la côte bleue, situées entre Martigues et Marseille, sont des espaces naturels terrestres et marins, constitués d'écosystèmes relativement préservés pour de nombreuses espèces vivantes. Toutefois, elles sont situées à proximité du complexe industriel de Lavéra.

- L'**Etang de Berre** a subi un aménagement acharné de ses rives depuis le début du XX^{ème} siècle (raffineries, centrale hydroélectrique, aéroport). Malgré cela, l'étang recèle encore des richesses naturelles insoupçonnées : il accueille plus de 250 espèces d'oiseaux sédentaires ou migrateurs. Les salines, marais et zones humides de l'étang de Berre font l'objet d'une attention particulière^[10].

Au bord de ces zones naturelles et remarquables se trouve la ZIP de Fos-sur-Mer, source de nombreux débats de par son influence sur la contamination des écosystèmes protégés au niveau régional et national.

II.2. Agriculture

On dénombre trois régions agricoles sur le territoire de Ouest Provence et ses alentours :

- La plaine de la Crau : En 2000, 129 exploitations agricoles sont principalement dédiées à la culture du foin de Crau et de cultures maraîchères. La superficie utilisée des exploitations était de 6 500 ha, principalement concentrés sur la commune d'Istres^[11].

- La Camargue : Aujourd'hui, l'activité se décline principalement dans l'élevage de bovins (augmentation par 5 du nombre de bovins depuis 1990) et la production de riz (riziculture), notamment à Port-St-Louis-du-Rhône^[12]. Les zones agricoles représentent 26% du delta camarguais, s'étendant sur 20 500 ha dont 13 500 ha de riziculture.

- Le nord de l'Etang de Berre : les vignobles y sont fortement implantés ainsi que la culture des oliviers et autres maraîchages.

Ces activités peuvent être à l'origine de polluants atmosphériques du fait de l'épandage de pesticides notamment, des élevages, mais aussi de pratiques de brûlage de déchets verts. A cela s'ajoutent,

occasionnellement, les feux de forêts. 95 feux ont été recensés en 2014 d'une surface totale de 22 ha, dans le département des Bouches-du-Rhône^[13].

II.3. Urbanisme

Dans sa configuration actuelle, le territoire du SAN Ouest Provence compte 99 523 habitants^[14] contre 38 110 habitants en 1968. Une telle progression s'explique par l'implantation de la zone industrielle depuis les années 1960-70, apportant de nombreux emplois. Une augmentation des émissions par les zones urbaines en PM10 (particules atmosphériques dont le diamètre est inférieur à 10 µm, réglementairement mesurées par leur masse) est constatée en hiver (à partir de mi-novembre) due au chauffage. Il s'agit d'une source non négligeable qui contribue, en plus des brûlages de biomasse, à la pollution aux PM 10 en hiver d'après Sylvestre et al. (thésard à l'IECP)^[15]. Toute la population est regroupée dans 6 villes (Istres 45 000 hab., Miramas 25 000 hab., Fos-sur-Mer 16 000 hab., Port-Saint-Louis 9 000 hab., Grans 4 000 hab., Cornillon-Confoux 1 500 hab.), laissant place à de forts contrastes entre des zones habitées et non habitées.

II.4. Trafics

II.4.a. Trafic maritime

Le Grand Port Maritime de Marseille Fos (GPMM), 1^{er} port français, est la porte d'entrée naturelle du sud de l'Europe. Il se positionne comme une alternative aux ports du Nord de l'Europe. Sur une zone aussi étendue que la ville de Paris, il dispose d'espaces et d'infrastructures pour accueillir à la fois des activités maritimes, logistiques et industrielles. Le port est constitué de deux bassins : les « bassins Est » localisés dans la ville de Marseille sur 400 hectares et les « bassins Ouest » situés à Fos (50 km à l'ouest de Marseille, 10 000 ha).

Port généraliste, il traite tous types de marchandises : hydrocarbures et vracs liquides (pétrole, gaz et produits chimiques), marchandises diverses (conteneurs et autres conditionnements), vracs solides (minerais et céréales) ; au total, 78 millions de tonnes de marchandises ont été traitées en 2014. Pour cela, il accueille près de 500 000 m² d'entrepôts sur plusieurs zones logistiques à proximité des terminaux à conteneurs de Fos (Ikea, Maisons du Monde, Geodis / Mattel...) et alentour, ainsi que des industries (raffineries, sidérurgie, industrie chimique).

Le GPMM répond également aux standards internationaux requis pour les activités de passagers, croisière et ferries. Plus de 2 millions de voyageurs transitent par le port de Marseille Fos chaque année. En moins de dix ans, il est devenu le 1^{er} port de croisières de France^[16].

Les émissions dues au trafic maritime peuvent provenir notamment de navires en navigation vers leur poste à quai, de navires en manœuvre ou chargement/déchargement à leur poste à quai, ou encore de remorqueurs circulant sur tout le Golfe de Fos et les darses. Les principales voies maritimes des bassins Ouest sont représentées dans l'Annexe 2.

II.4.b. Trafic routier

La concentration d'industries et de population ainsi que la position géographique du SAN Ouest Provence, situé sur l'axe Espagne/Italie nécessitent des voies de communication conséquentes, engendrant des trafics importants notamment :

- l'**A55** Marseille / Martigues : 60 000 véhicules par jour^[17] en 2003,
- l'**A54** de Nîmes à Arles / de St-Martin-de-Crau à Salon-de-Provence : 30 000 véhicules par jour en 2009^[17]

Un trafic important de poids lourds est constaté, lié aux flux inter-régionaux et internationaux qui desservent notamment les terminaux portuaires et les zones industrielles du GPMM, et aux axes de transit Espagne-Italie-Vallée du Rhône.

Plus localement, les principaux axes routiers régulièrement empruntés autour de la ZIP de Fos-sur-Mer sont la RN 268, la RN568 et la RN 569, figurés sur l'Annexe 2. L'essentiel de la desserte de la ZIP est effectué par la route, ce qui entraîne un fort trafic poids lourd sur ces voies d'accès.

II.5. Description de l'environnement industriel

Basée sur des atouts majeurs comme des plates-formes industrielles lourdes, ce sont plus de 10 000 ha de grands groupes industriels de sidérurgie, pétrochimie, chimie ou encore d'énergie qui se partagent la zone depuis les années 1970. Il existe 650 ICPE autour du Golfe de Fos et de l'Étang de Berre, dont 501 sont sous le régime d'autorisation et 57 soumises à la directive européenne Seveso^[1].

Géographiquement, les sites industriels se regroupent autour de Berre l'Étang, Fos-sur-Mer, le quartier de Lavéra à Martigues, et celui de la Mède à Châteauneuf-les-Martigues (Illustration 2). Des industriels comme Total et Esso (pétrochimie), ArcelorMittal (sidérurgie), Lyondell Basell et Naphtachimie (chimie), ou Kerneos (cimenterie), ainsi que deux incinérateurs (déchets ménagers et déchets industriels), représentent autant d'industries lourdes contribuant aux émissions de polluants dans l'air. A titre d'exemple, pas moins de 25% de la production d'acier en France est fabriquée dans cette zone^[18].

Les principales industries présentes et susceptibles d'émettre des polluants en milieu atmosphérique dans la zone d'étude selon l'IREP^[19] sont listées dans le Tableau 1.



Illustration 2 : Cartographie des activités industrielles autour de la zone d'étude.

Tableau 1 : Liste des principaux industriels de la ZIP de Fos et des alentours émetteurs de PM10 (entre 2007 et 2013), poussières totales (entre 2003 et 2013), PCDD/F (2003 à 2013), HAP (2005 à 2013)^[19].

Activité	Industriel	Commune	PM 10 (t/an)	Poussières totales (t/an)	PCDD + PCDF (g _{iteq} /an)	HAP (kg/an)
Sidérurgie / métallurgie / coke	Arcelormittal	13 776 Fos-sur-Mer	min : 874 max : 1 260	min : 1 340 max : 7 680	min : 3,3 max : 17	Min : 71 Max : 3 540
	Ascometal	13 776 Fos-sur-Mer	/	min : 161 max : 265	/	/
Énergie	Edf Centre De Production Thermique	13 500 Martigues	min : 55,8 max : 60	/	/	/
Pétrole / gaz	Plateforme De La MèDe	13 165 Châteauneuf-les-Martigues	min : 112 max : 204	min : 239 max : 452	/	/
	Raffinerie Esso	13 771 Fos-sur-Mer	min : 75,7 max : 75,7	min : 160 max : 281	/	/
	Raffinerie de Berre	13 130 Berre-l'Étang	/	min : 178 max : 301	/	/
	Petroineos Manufacturing France Sas	13 500 Martigues	/	min : 153 max : 253	/	/
Chimie / parachimie	Naphtachimie	13 500 Martigues	/	min : 151 max : 273	/	min : 59 max : 59
	Kem One Lavera	13 500 Martigues	/	/	min : 0 max : 1,1	/
	Kem One Fos-sur-Mer	13 771 Fos-sur-Mer	/	/	/	min : 1 230 max : 1 230
Industries minérales	Chaux de la Tour	13 820 Ensues-la-Redonne	/	/	min : 0 max : 1,7	/

III. Biosurveillance par les lichens

III.1. Généralités sur la biosurveillance

La biosurveillance consiste à révéler une altération de l'environnement via ses impacts sur le fonctionnement des organismes qui y vivent. Ce terme a été défini en 2002 par Garrec et Van Haluwyn^[20] comme «l'utilisation à tous les niveaux d'organisation biologique (moléculaire, biochimique, cellulaire, physiologique, tissulaire, morphologique, écologique) d'un organisme ou d'un ensemble d'organismes pour prévoir et/ou révéler une altération de l'environnement et pour en suivre l'évolution». Quatre dimensions sont associées à la biosurveillance : la biointégration, la bioindication, l'utilisation de biomarqueurs et la bioaccumulation (Illustration 3). Ces quatre niveaux reprennent les différentes échelles décrites dans la définition de Garrec et Van Haluwyn^[20].

- L'approche écologique : la **biointégration** (présence ou absence d'espèces sensibles ou

tolérantes à divers polluants) et la **bioindication** (altération physiologique, tissulaire ou morphologique au niveau de l'individu). Ces deux notions sont fréquemment confondues, par conséquent la bioindication englobe souvent la biointégration.

- L'approche moléculaire, ou **biomarquage**, utilise des marqueurs de la biologie structurale ou fonctionnelle (enzymes, génétique, etc.), qui mettent en évidence des altérations non visibles à l'œil nu chez un individu, du fait de son exposition à un ou plusieurs contaminants.
- L'approche chimique, ou **bioaccumulation**, étudie la quantité de polluants accumulés à l'intérieur des tissus d'un organisme. Elle illustre donc leur présence dans l'environnement où croît l'organisme.

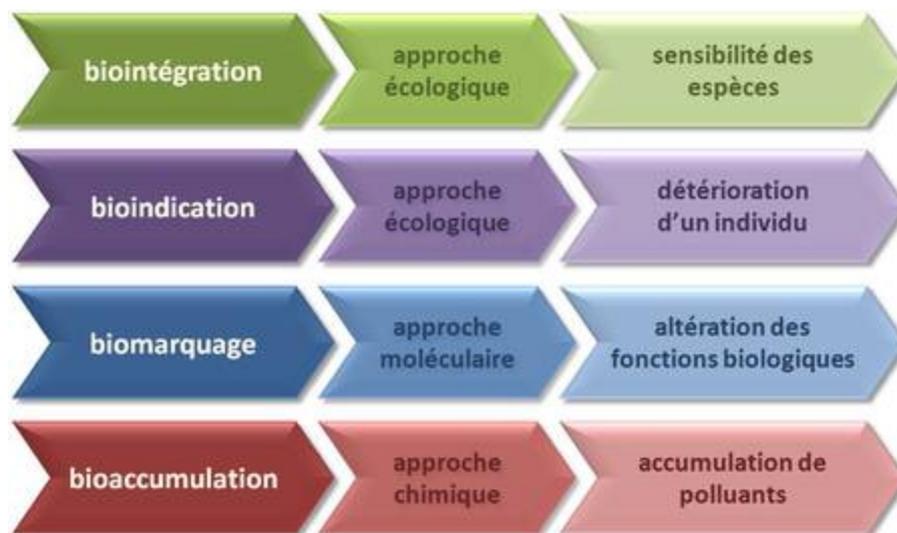


Illustration 3: Les différentes approches de biosurveillance selon l'échelle d'étude. © Yannick Agnan

La biosurveillance peut s'effectuer à partir de prélèvements d'organismes déjà présents dans le milieu (biosurveillance passive) ou bien elle peut nécessiter une transplantation d'échantillons à un endroit précis (biosurveillance active)^[21]. Dans le cadre de cette étude, il s'agit d'une biosurveillance passive.

La biosurveillance présente plusieurs avantages majeurs^[21] :

- une approche globale : l'ensemble des polluants du milieu est pris en considération, il s'agit d'une approche complémentaire aux capteurs physico-chimiques ;
- une simplification protocolaire : seule une récolte du matériel biologique est réalisée au moment souhaité ;
- une vision de la pollution intégrée sur plusieurs semaines à plusieurs mois ;
- une réduction des coûts (capteurs « gratuits »).

En revanche, la biosurveillance présente aussi des inconvénients^[21] :

- la difficulté de remonter directement à la concentration en polluant dans le milieu atmosphérique ;
- la nécessité d'un grand nombre de stations pour identifier l'origine d'une pollution locale ou de fond ;
- l'absence de suivi en temps réel possible (intégration sur plusieurs semaines au moins) ;
- la possibilité de compétition entre l'absorption de différents polluants ;
- la difficulté de trouver des matrices biologiques dans les environnements trop pollués ;
- le manque de données sur les effets biologiques causés par les contaminants.

III.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 composés toxiques de l'air environnant dans leurs tissus^[22]. 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 au contraire 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 part cette sensibilité, les lichens sont utilisés comme témoins de la qualité de l'air, comme bioindicateurs^[23].

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^[24]. Le mécanisme de bioaccumulation des polluants dans les lichens le mieux compris *a priori* concerne les métaux, les autres étant encore mal connus. L'ensemble des éléments chimiques de l'atmosphère vont être directement déposés sur le thalle du lichen. Les particules contenant des métaux, souvent insolubles, vont être piégées et s'accumuler à l'intérieur de la matrice biologique, au niveau de la médulle centrale. Toutefois, il ne faut pas négliger les processus de désorption pouvant modifier la teneur résultant de la bioaccumulation (par exemple un lessivage, ou forte baisse de concentration atmosphérique), il en résulte un équilibre entre les concentrations atmosphérique et lichénique. 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^[21]. Deux normes ont été mises en place au sujet de la biosurveillance par les lichens :

- NF X43-903 (AFNOR), intitulée « Détermination d'un indice biologique de lichens épyphites (IBLE) » ;
- NF X43-904 (AFNOR), intitulée « Utilisation des lichens : récolte et préparation des échantillons » et son homologue européen prEN 16413 (CEN).

III.3. Biologie des lichens

III.3.a. Définition

Les lichens sont des organismes issus de la symbiose d'un champignon (mycobionte) et d'une algue (photobionte)^[21].

- Le champignon apporte l'eau et les minéraux indispensables à la symbiose et ancre la structure sur le milieu (sol, roches, arbres). Chaque espèce de lichen correspond à une espèce distincte de champignon. Celui-ci est responsable de la morphologie du thalle lichénique (ensemble de l'appareil végétatif du lichen). Les 3 thalles majoritairement retrouvés sur les arbres sont les thalles :
 - **crustacés** : fortement adhérents au substrat, ils représentent 80 % des espèces (Illustration 4a) ;
 - **foliacés** : morphologie en forme de feuilles plus ou moins lobées au pourtour (Illustration 4b) ;
 - **fruticuleux** : ils forment des lanières ou des tiges plus ou moins ramifiées. Ils sont pendants ou dressés, fixés aux arbres et arbustes par un point unique (Illustration 4c).



(a) crustacé



(b) foliacé



(c) fruticuleux

Illustration 4: Les différentes morphologies du thalle lichénique.

D'autres formes de thalles existent (complexes, squamuleux, gélatineux), mais elles sont plus rares notamment sur les arbres.

- L'algue impliquée dans la symbiose lichénique est dans 90 % des cas une algue verte (chlorolichens) et, dans les 10 % restants il s'agit d'une cyanobactérie (cyanolichens). L'algue synthétise la matière organique à partir de la photosynthèse et du CO₂, ce qui permet une indépendance du lichen vis-à-vis de son support. Les cellules algales sont localisées dans la partie la plus superficielle du lichen la plus exposée aux rayonnements solaires nécessaires à la photosynthèse.

Du point de vue microscopique, la structure du thalle est composée de quatre parties : le cortex supérieur, la couche algale, la médulle et enfin le cortex inférieur qui peut porter des rhizines (Illustration 5).

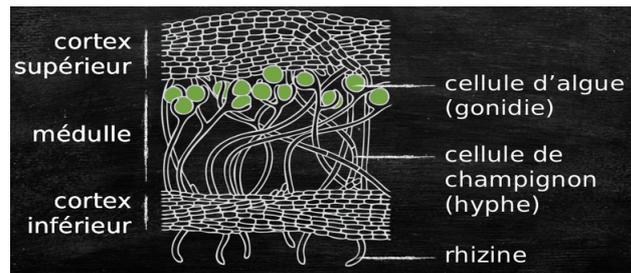


Illustration 5 : Coupe transversale d'un lichen. © Yannick Agnan

III.3.b. Cycle de vie et reproduction des lichens

Les lichens sont connus pour leur lente croissance (du millimètre au centimètre par an), responsable de leur longévité^[21]. Le taux de croissance varie selon l'espèce considérée et le milieu de vie, les plus gros thalles crustacés pouvant atteindre plusieurs siècles.

La multiplication des lichens peut se faire de deux façons distinctes, par reproduction sexuée ou asexuée :

- La **reproduction sexuée** ne fait intervenir que le champignon. Elle s'opère via l'apothécie, la lirelle et le périthèce (Illustration 6a, b et c). Celles-ci produisent les spores qui, émises dans l'air, se développeront après la rencontre avec une algue appropriée.

- La **reproduction asexuée** fait intervenir deux structures particulières : les soralies (amas poudreux libérant des sorédies) et des isidies (excroissances du thalle) (Illustration 6d et e). Ces fragments lichéniques sont transportés par le vent et peuvent, en conditions favorables, coloniser de nouveaux milieux.

III.3.c. Écologie et diversité des lichens

Les lichens présentent une grande diversité, tant en nombre d'espèces qu'au niveau de leur morphologie. Il est estimé à 20 000 le nombre d'espèces de lichens dans le monde, et près de 3 000 en France. Leur grande diversité rend difficile leur détermination. L'ensemble des caractères morphologiques, microscopiques et chimiques est indispensable pour préciser l'espèce. Les différentes espèces lichéniques se regroupent en fonction de divers facteurs écologiques : substrat (arbre (corticole), roche (rupicole), sol (saxicole), climat, interactions biologiques entre espèces ou avec les plantes et les animaux^[25].



Illustration 6 : Organes reproductifs des lichens. © Y. Agnan

a) apothécies

b) lirelles

c) périthèces

d) soralies

e) isidies

Partie 2 : Matériels et méthodes

I. Sites d'étude et contexte

I.1. Choix des stations d'observations et de prélèvements

L'institut Écocitoyen a engagé depuis 2011 une biosurveillance lichénique complète sur le territoire incluant la ZIP de Fos ainsi que les villes alentours, afin d'établir une vision intégrée à l'échelle du territoire intercommunal de l'impact des pollutions sur des organismes vivants, permettant également de compléter les mesures physico-chimiques disponibles.

La zone d'étude a d'abord été centrée sur la ZIP et les villes adjacentes (Port-St-Louis-du-Rhône et Fos-sur-Mer). Les centres-villes d'Istres et de Miramas ainsi qu'un site au sud-est de Fos-sur-Mer (Engrenier) ont également été pris en compte dès 2011 afin d'examiner l'impact de la ZIP sur des villes ou des quartiers plus éloignés. Une station située au sein de la réserve naturelle du Vigueirat avait été choisie afin de constituer un site de référence local, éloigné de tout centre urbain et axe routier et situé à 16 km du centre de la ZIP. Les années suivantes ont vu s'étendre la zone d'étude vers des localités de l'intercommunalité Ouest-Provence plus éloignées (Grans et Cornillon-Confoux en 2012), mais aussi autour du complexe pétrochimique de Lavéra en 2013 (Lavéra, Port-de-Bouc, Martigues), ainsi que dans la commune de La Fare-les-Oliviers (3 stations) et dans les Alpilles (Les Baux de Provence, Destet, Aureille) en 2014. Ces extensions ont pour objectifs d'analyser l'influence éventuelle des zones industrielles au-delà de 10 km sur

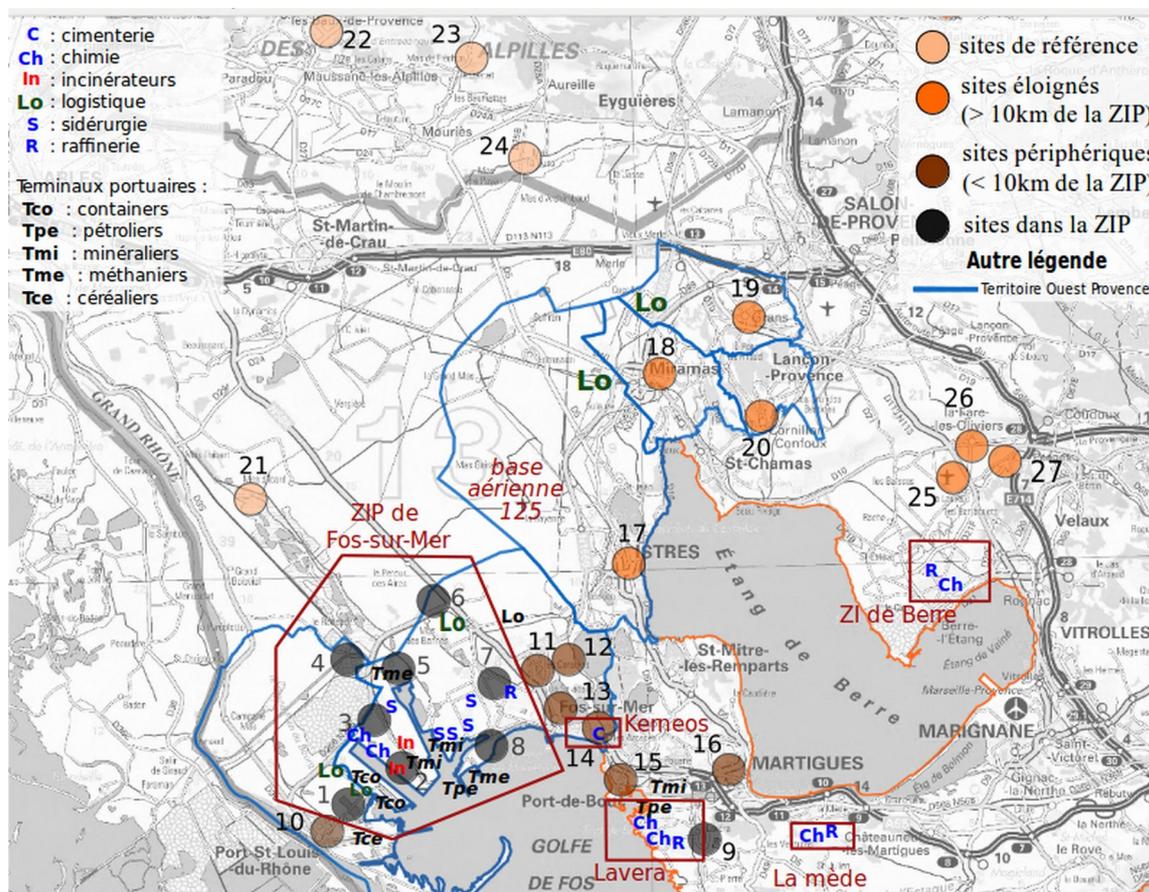


Illustration 7 : Cartographie des différentes sites d'étude en fonction de leurs catégories.

l'imprégnation et la diversité lichénique, ainsi que de tenir compte et mesurer l'impact des autres centres industriels à proximité de Fos-sur-Mer (complexe industriel de Lavéra notamment, La Mède, Berre).

Ainsi, en 2014, il est recensé 27 sites d'étude (contre 13 en 2011) indiqués sur l'illustration 7 et répertoriés dans le Tableau 2 :

Tableau 2: Liste et catégories des stations en fonction de leur distance aux principaux centres industriels autour de Fos-sur-Mer (ZIP de Fos centrée sur le complexe sidérurgique et Lavéra).

Nom station	CODE	Distance de la ZIP (km)	Catégorie	Commune
1 : Gloria	GLO	6	Industriel	Port-Saint-Louis-du-Rhône
2 : Goulevielle	GOU	2,5	Industriel	Port-Saint-Louis-du-Rhône
3 : Caban	CAB	4	Industriel	Port-Saint-Louis-du-Rhône
4 : Salins	SAL	5	Industriel	Port-Saint-Louis-du-Rhône
5 : Tonkin	TON	5,5	Industriel	Fos-sur-Mer
6 : Fossette	LAF	6	Industriel	Fos-sur-Mer
7 : Audience	AUD	3,5	Industriel	Fos-sur-Mer
8 : Cavaou	CAV	2	Industriel	Fos-sur-Mer
9 : Lavéra	LAV	2	Industriel	Martigues
10 : Port-Saint-Louis	PSL	7,5	Périphérie	Port-Saint-Louis-du-Rhône
11 : Fos-carabins	FOS1	5	Périphérie	Fos-sur-Mer
12 : Fos-Mazet	FOS2	6,5	Périphérie	Fos-sur-Mer
13 : Fos-Oliviers	FOS3	5	Périphérie	Fos-sur-Mer
14 : Engrenier	ENG	5,5	Périphérie	Fos-sur-Mer
15 : Port de bouc	PDB	3,5	Périphérie	Port-de-Bouc
16 : Martigues	MAR	4,5	Périphérie	Martigues
17 : Istres	IST	11	> 10km	Istres
18 : Miramas	MIR	20	> 10km	Miramas
19 : Grans	GRA	25	> 10km	Grans
20 : Cornillon	COR	21	> 10km	Cornillon
21 : Vigueirat	VIG	16	Réf. Locale	Arles
22 : Les Baux de Provence	LBX	36,5	Réf. Locale	Les Baux de Provence
23 : Destet	DES	31,5	Réf. Locale	Mouriès
24 : Aureille	AUR	28	Réf. Locale	Aureille
25 : La Fare – Aéroport	FAA*	29,1	> 10km	La Fare les Oliviers
26 : La Fare – Pétaque	FAP*	30,8	> 10km	La Fare les Oliviers
27 : La Fare – Ecole	FAE*	32,6	> 10km	La Fare les Oliviers

* Ces stations sont toutefois distantes de seulement 6 à 7 km du centre pétrochimique de Berre.

Les stations ont été classées en 4 catégories selon leur distance à la zone industrielle de Fos ou de Lavéra :

- les stations situées en plein cœur de la ZIP de Fos ou au niveau du complexe pétrochimique de Lavéra (stations numérotées de 1 à 9) ;
- les stations situées en périphérie des sites industriels, à moins de 10 km (stations numérotées de 10 à 16) ;
- les stations dites « éloignées », situées à plus de 10 km des complexes industriels (stations numérotées de 17 à 20 et 25 à 27). Parmi elles, notons les stations de La Fare (25 à 27) qui sont toutefois situées à moins de 10 km du site pétrochimique de Berre ;
- les stations dites de référence, ou stations témoins, situées dans des régions éloignées de tout centre urbain et de grand axes routiers (stations numérotées de 21 à 24).

De manière générale, pour chaque catégorie, les numéros des stations sont distribuées de l'ouest vers l'est.

I.2. Météorologie

I.2.a. Précipitations et températures

Les prélèvements de *X. parietina* (bioaccumulation) sont effectués, si possible, en dehors de périodes de fortes précipitations pour éviter tout lessivage des polluants et conserver des conditions les plus comparables possible d'une campagne à l'autre (Illustration 8).

Il est important de souligner que les dates de campagnes annuelles de prélèvements de *X. parietina* diffèrent légèrement suivant les années :

- prélèvements de 2011 et 2013 : début décembre
- prélèvements de 2012 : début novembre
- prélèvements de 2014 : début janvier 2015

Ces différences peuvent influencer les concentrations retrouvées chez *X. parietina*, même si l'on se situe globalement toujours en saison hivernale. En effet, les travaux de Sylvestre et al. (2014)^[15], doctorant à l'IECP, ont montré que la combustion de déchets verts en fin d'automne et le chauffage résidentiel à partir de décembre peuvent contribuer de façon importante aux niveaux de PM10, notamment dans le nord de la zone d'étude et à Port-Saint-Louis-du-Rhône (Annexe 3). Cet effet peut donc aussi impacter l'imprégnation des lichens.

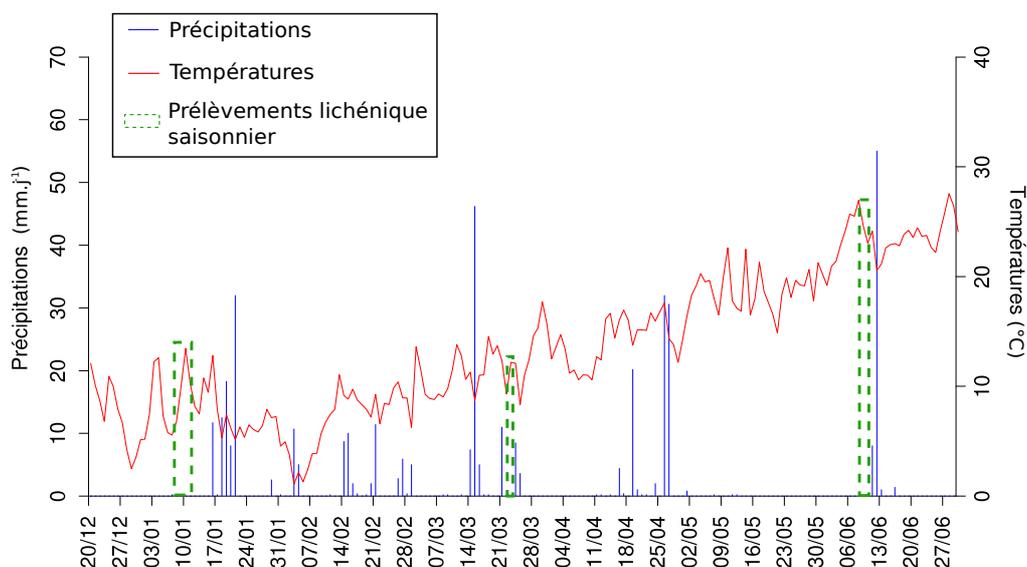


Illustration 8 : Variations des précipitations et températures moyennes journalières (Istres) du 20 décembre 2014 au 30 juin 2015. Les périodes de prélèvements de *X. parietina* pour les campagnes 2014-2015 y sont également indiquées.

1.2.b. Vents

Sur l'Ouest des Bouches-du-Rhône, et plus généralement dans la région Provence Alpes Côte d'Azur (PACA), les vents dominants sont les suivants (Annexe 4) :

- Le **mistral** est un vent soutenu dont la direction s'établit à nord-nord-ouest au niveau du Golfe de Fos (environ 40 % du temps) et qui peut perdurer plusieurs jours, notamment en hiver où il peut même demeurer jusqu'à plusieurs semaines.
- Le **marin**, vent de sud-est, est plus fréquent au printemps et en automne (environ 20 % de l'année).
- Le **sirocco**, ou vent du sud, est un vent chaud et sec en été en provenance du Sahara et peut transporter du sable saharien. Il s'accompagne de températures caniculaires.
- Le **levant**, ou vent d'est, souffle le plus fréquemment en fin d'automne, en hiver et au début du printemps.
- Les **brises thermiques** se traduisent par une alternance entre un vent de sud à sud-est la journée (brise de mer) et un vent plus faible et généralement orienté en provenance du nord-est la nuit (brise de terre). Elles sont présentes en été, et parfois en fin de printemps et début d'automne.

1.3. Surveillance atmosphérique par AirPACA

1.3.a. Stations de mesures

AirPACA, née en 2012 de la fusion des deux AASQA (Association Agréée de Surveillance de la Qualité de l'Air) initialement présentes, Airfobep (Ouest des Bouches-du-Rhône) et AtmoPACA (reste de la région PACA), est l'AASQA de la région PACA^[26].

Pour remplir son rôle réglementaire de surveillance, d'information et de prévention de la qualité de l'air, AirPACA dispose de plus d'une trentaine de stations de mesures fixes des différents polluants atmosphériques sur le territoire de l'ouest des Bouches-du-Rhône. Dans la zone étudiée ici par la biosurveillance lichénique, des données de surveillance des HAP sont disponibles dans 2 stations (Fos/Carabins et Port-de-Bouc/La Lègue) sur la période 2011-2014^[26] et une étude ponctuelle d'un an conduite en 2011-2012^[27] fournit des résultats de mesures atmosphériques en PCDD/PCDF et 10 métaux pour 3 stations (Fos/Carabins, Port-de-Bouc/La Lègue et Port-Saint-Louis-du-Rhône). Les sites de Fos/Carabins et Port-Saint-Louis-du-Rhône sont particulièrement proches des stations de prélèvements de *X. parietina* (< 250 m). En revanche, la station de Port-de-bouc est plus éloignée (environ 1 km).

1.3.b. Stratégie de prélèvements

Dioxines et furanes / métaux

- Les retombées atmosphériques : la méthode utilisée répond aux dispositions de la norme NF X43-014. L'équipement mis en œuvre est la jauge OWEN, d'une contenance de 20 L. La durée de prélèvements est de l'ordre de 2 mois (Tableau 3).
- L'air ambiant (PM10) : il n'existe pas de norme ou de recommandations nationales. Le choix de la méthode s'est porté sur un prélèvement à haut débit ($30 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$) avec une tête de coupure PM10 sur un couplage de filtre et de mousse pour piéger les fractions particulaires et gazeuses. La durée d'échantillonnage est de l'ordre de 5 jours (Tableau 3). Le préleveur est conforme à la norme EN 12341.

Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

Les HAP sont mesurés dans l'air ambiant uniquement, à Fos-sur-Mer (2011 à 2013) et Port-de-Bouc (2014). Les prélèvements durent 24 h et sont effectués 1 jour sur 6 toute l'année.

Il faut noter que les prélèvements sont beaucoup plus fréquents à la station de Fos-sur-Mer, ce qui rend cette station plus représentative vis-à-vis des résultats obtenus dans les lichens.

Tableau 3: Dates des prélèvements effectués par AirPACA dans les retombées atmosphériques et l'air ambiant pour les PCDD/PCDF et métaux.

	Fos-sur-Mer	Port-de-bouc	Port-Saint-Louis-du-Rhône
Retombées Atmosphériques (prélèvements de 2 mois)	De août 2011 à juillet 2012	De août 2011 à juillet 2012	août-septembre 2011 décembre-janvier 2012 avril-mai 2012
Air ambiant (prélèvements sur 5 jours)	De septembre 2011 à juillet 2012 (sauf mars 2012)	septembre et décembre 2011 mars et juin 2012	octobre 2011 janvier, avril et juillet 2012

II. Bioindication : Relevés de biodiversité lichénique

La bioindication, l'un des deux volets étudiés de la biosurveillance par les lichens, doit suivre un protocole spécifique, comme cela a été le cas tout au long de ce stage. La démarche consiste à réaliser un relevé de flore lichénique, c'est-à-dire déterminer les différentes espèces présentes et leur fréquence d'apparition. Des tests statistiques ainsi que le calcul de différents indices permettent d'obtenir des échelles de mesure de la qualité de l'air correspondantes.

Lors de ce stage, trois sites ont été étudiés concernant la bioindication des lichens : il s'agit des sites de Grans (supérieur à 10 km de la ZIP), Martigues (inférieur à 10 km de Lavéra) et Tonkin (au cœur de la ZIP de Fos). Ils s'ajoutent aux 10 autres que l'IECP avait réalisé l'an passé.

II.1. Échantillonnage

Afin de relever un nombre d'espèces lichéniques significatif du site étudié, l'échantillonnage s'effectue sur dix arbres^[28], en diversifiant les espèces d'arbres (phorophytes) afin d'améliorer la représentativité de la diversité lichénique. Les différentes espèces d'arbres, leurs diamètres (supérieur à 30 cm) et leurs inclinaisons (inclinaison maximale de 10°) sont recherchés au mieux, mais ne vérifient pas toujours le cadre de la norme (NF X 43-903). Par exemple, les tamaris sont pratiquement les seules espèces présentes dans la ZIP, et ne respectent pas nécessairement ces critères.

Le relevé est effectué sur les quatre faces de chaque arbre à l'aide d'une grille d'observation composée de cinq mailles de 10 x 10 cm superposées verticalement. Pour éviter l'influence du sol, la grille est placée à au moins 1 m de hauteur (Annexe 5). Pour déterminer la fréquence de chaque espèce lichénique, on note la présence ou l'absence de ces dernières dans les différentes mailles de la grille d'observation, soit une fréquence allant de 0 (espèce absente) à 5 (espèce présente dans toutes les mailles). Ces fréquences sont indiquées pour chaque face de l'arbre sur la fiche de terrain (Annexe 5). Sur les fiches de terrain sont également mentionnés le nom du site, les coordonnées GPS de chaque arbre, les espèces des arbres sur lesquels les relevés sont réalisés, l'altitude ainsi que des observations complémentaires (météo, vent, température).

II.2. Détermination des espèces

Lorsqu'elles ne peuvent être identifiées avec certitude sur le terrain, les espèces lichéniques sont récoltées au couteau et conservées dans un sac en plastique, puis confirmées ou corrigées au laboratoire par observation à la loupe binoculaire (grossissement 5× à 40×, Leica S6D), voir même au microscope (de 50× à 400×, Zeiss LabA1). Des guides de détermination de référence sont utilisés^[29; 30], possédant des clés de détermination se basant sur des critères morphologiques et pouvant faire appel à des tests chimiques. Trois sont employés, à savoir la potasse (test K), l'hypochlorite de sodium (test C) et le paraphénylène diamine (test P), ils provoquent des réactions colorées qui dépendent des acides présents dans les lichens.

II.3. Indices écologiques

Depuis les années 1970 durant lesquelles la pollution atmosphérique acide a fait l'objet d'une préoccupation grandissante, des protocoles de bioindication se sont développés. Les méthodes quantitatives sont les plus utilisées pour qualifier la qualité de l'air, notamment via le calcul de l'indice de Shannon (H') et l'indice de pureté atmosphérique (IPA).

II.3.a. Indice de diversité de Shannon (H')

L'indice de Shannon est utilisé dans de nombreuses applications écologiques pour qualifier la qualité d'un écosystème. Il est sensible aux variations d'importance des espèces les plus rares, permettant de mesurer la biodiversité lichénique de chaque station (diversité spécifique). Sa formule est la suivante :

$$H' = - \sum_{i=1}^n p_i \ln(p_i)$$

i , espèce lichénique
 p_i , proportion relative de l'espèce i
 n , nombre total d'espèces observées

L'indice de Shannon reflète principalement la diversité des espèces dans chaque station alors que l'IPA laisse également une place importante à la fréquence de l'espèce sur l'ensemble de la zone d'étude^[31].

II.3.b. Indice de Pureté Atmosphérique (IPA)

En 1970, une approche floristique quantitative a été élaborée au Québec^[32] permettant la détermination d'un indice de pollution à partir de la flore lichénique : l'indice de pureté atmosphérique (IPA). Il se calcule à partir du nombre et de la fréquence des espèces rencontrées dans une station, selon la formule suivante :

$$IPA = \frac{1}{10} \times \sum_{i=1}^n (Q_i \times f_i)$$

i , espèce lichénique
 n , le nombre d'espèces dans la station
 Q_i , l'indice écologique de l'espèce i
 f_i , le coefficient de recouvrement de l'espèce i (de 1 : rare à 5 : abondante)

Avec, $Q_i = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^i N_{ij}$

i , espèce lichénique
 j , le site où l'espèce i est présente
 N_{ij} , le nombre d'espèces accompagnantes de l'espèce i
 m , le nombre total des sites d'étude

Le coefficient Q d'une espèce est déterminé empiriquement en additionnant le nombre d'espèces accompagnantes présentes sur tous les sites étudiés (les résultats sont donc dépendant de la qualité de l'ensemble des relevés sur la zone d'étude), puis en divisant par le nombre total des sites d'étude (soit 13). L'échelle des valeurs d'IPA fournit alors une correspondance au niveau de la qualité de l'air (Illustration 9)^[21].



Illustration 9: Échelle mettant en relation l'IPA et la pollution atmosphérique^[33].

III. Bioaccumulation : Prélèvements et analyses de *X. parietina*

III.1. Choix de l'espèce *Xanthoria parietina*

Constituée d'un thalle foliacé, cette espèce lichénique est dite « polluotolérante » (espèce tolérante à la pollution), pouvant se trouver dans des sites extrêmement pollués^[34]. Répandu dans la plupart des régions du monde, très abondant dans certaines régions et très voyant en raison de sa couleur jaune-orange vif, ce lichen est l'un des plus étudiés du globe. La face inférieure du thalle de *X. parietina* est blanchâtre et comporte quelques rhizines. La couleur de ce lichen varie suivant l'ensoleillement, responsable de la quantité de parietine dans le cortex du jaune à l'orangé.

Le thalle de *X. parietina* est recouvert en son centre d'apothécies, le plus souvent de couleur orangée. C'est une espèce **héliophile**, **nitrophile**, à la fois **corticole** (se développant sur les écorces des arbres) et **saxicole** (se développant sur les roches), occupant préférentiellement des substrats à pH élevés^[30; 34].

De par ces caractéristiques, *X. parietina* est le matériel lichénique utilisé pour cette étude concernant le volet de l'imprégnation des polluants dans les lichens (bioaccumulation). La teneur en eau des lichens varie principalement selon l'humidité extérieure, et donc dépendante de l'exposition du lichen au soleil selon la saison ou l'heure de la journée. Celle-ci reste faible et, dans le cas présent, comprise entre 5 et 20 % en masse. Afin d'éliminer les variations de concentrations dues aux variations de poids total, toutes les concentrations sont exprimées par rapport au poids sec des échantillons.

III.2. Prélèvement des échantillons

Pour chacune des stations, des thalles entiers de *Xanthoria parietina* ont été prélevés sur des troncs d'arbres à au moins 1 m de haut pour s'affranchir de l'influence du sol, pouvant potentiellement interférer sur la composition de l'échantillon, notamment en métaux^[24]. Les parcelles ont une surface de 200 m² environ, mais peuvent parfois être plus étendues lorsque *X. parietina* est peu abondante (Port de Bouc, Martigues, Fos-Oliviers et la Fare-Aérodrome notamment). 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^[35].

Les prélèvements d'échantillons se sont effectués sur différentes espèces 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 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 ultrapure après chaque utilisation. Les échantillons de 10 à 15 g ainsi obtenus sont ensuite amenés jusqu'au laboratoire de préparation de l'IECP dans des flacons en plastique préalablement étiquetés, où ils sont immédiatement conservés à 4 °C en attendant leur préparation.

Les prélèvements de *X. parietina* ont été effectués en janvier 2015 pour la campagne 2014 préalablement à mon arrivée sur l'ensemble des 27 sites, puis tous les 3 mois environ (mi-mars, mi-juin, début septembre 2015) sur 3 sites (Tonkin, Grans et Port-Saint-Louis) afin d'évaluer l'influence de la saison sur les concentrations en polluants mesurées dans les lichens.

III.3. Préparation des échantillons

Au laboratoire, les échantillons de lichens sont d'abord triés avec du matériel non métallique préalablement lavé à l'eau ultrapure (pince en plastique et couteau en céramique), en retirant délicatement les poussières, les débris de végétaux, les espèces non souhaitées et les écorces. Aucun lavage n'est appliqué pour éviter tout lessivage potentiel d'éléments mobiles^[36]. Au minimum, 4 g d'échantillons de chaque station sont ainsi triés, puis stockés à -30 °C pendant au moins 24 h.

Ils sont ensuite lyophilisés (- 55 °C / 0,035 mbar, Christ-Alpha 1-4 LD) pendant 72 h, préféré 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. Entre chaque échantillon, les capsules et billes sont lavées pendant 5 min dans un bain acide 5 %, rincées à l'eau ultrapure, lavées à l'acétone puis rincées à l'eau ultrapure. Elles sont ensuite séchées à l'étuve à 40 °C. Après le broyage, la fine poudre est récupérée dans des flacons NALGENE® préalablement étiquetés, puis stockés à -30 °C en attendant la réalisation des analyses chimiques.

III.4. Analyses chimiques

J'ai réalisé les analyses des métaux et des HAP des échantillons de suivi saisonnier (6 échantillons au total) au laboratoire d'Analyses Chimiques de la Faculté de Pharmacie de la Timone à Marseille (encadrées par F. Chaspoul et E. Wafo). Ceux de 2014 ont suivi le même protocole. Pour les échantillons des années précédentes, les prélèvements ont été effectués par un bureau d'études (Aair Lichen) et les analyses ont été confiées par ce bureau d'études à un laboratoire privé^[37].

III.4.a. Métaux et métalloïdes

Au total, 18 métaux et métalloïdes (Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Tl, V et Zn) ont été analysés dans les lichens, au Laboratoire d'Analyses Chimiques de la Faculté de Pharmacie de la Timone à Marseille.

Environ 300 mg d'échantillons secs 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 μ -wave labstation) pendant 20 min à 180°C. L'échantillon est ensuite dilué 5 fois dans de l'eau ultrapure 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 μ L) afin de créer un complexe Hg-Au permettant d'éviter toute perte de mercure. Cette solution est laissée au repos pendant 72h à température ambiante avant d'être analysée par ICP/MS.

III.4.b. HAP

L'analyse des HAP a porté sur les 16 composés définis comme prioritaires par l'agence américaine de l'environnement (USEPA, Annexe 6), au Laboratoire d'Analyses Chimiques de la Faculté de Pharmacie de La Timone à Marseille. Les échantillons lyophilisés et broyés (0,5 g) subissent une extraction par de l'acétone dans une cuve à ultrasons, et de l'eau ultrapure est ensuite ajoutée jusqu'à obtenir un mélange acétone/eau à 40 % (v/v). Cet extrait est ensuite purifié sur cartouche C-18 1g (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 liquide haute performance (HPLC, Waters Alliance 2695) reliée à un détecteur UV (Waters 2487) et un détecteur à fluorescence (Waters 2475). La HPLC est équipée d'une colonne C-18 (Waters PAH C18 5 μ m 4,6 x 250 mm), dans laquelle la phase liquide, constituée d'eau et d'acétonitrile est injectée à un débit de 1 mL.min⁻¹. Au cours de l'analyse, la part d'acétonitrile augmente selon un gradient linéaire passant de 65 % à 100 % sur une durée de 25 min. Cette

teneur est maintenue jusqu'à la fin de l'analyse, qui dure 40 min, hors phases de reconditionnement de la colonne. L'acénaphthylène et l'indéno(1, 2, 3, cd)pyrène sont détectés par UV et les 14 autres HAP par fluorescence. Cette méthode est validée suivant la norme AFNOR XP T 90-210 et s'appuie sur les travaux de Wafo et al. (2006)^[38]. Des étalons et des blancs sont analysés régulièrement pour s'assurer de la qualité des résultats. De plus, chaque échantillon est extrait et analysé deux fois, afin d'évaluer l'incertitude de mesure en intégrant la préparation depuis l'extraction à l'acétone et l'analyse.

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.

III.4.c. PCDD/PCDF

L'analyse des PCDD/PCDF a été effectuée sur les 17 congénères de dioxines (PCDD) et furanes (PCDF) de la liste établie par l'OMS (Annexe 7) au Laboratoire départemental de la Drôme à Valence.

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), l'ajout de traceurs ¹³C 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/PCDF 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 40m x 0.18 mm x 0.18 µm) avec de l'hélium comme gaz vecteur, à 1 mL.min⁻¹. 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).

III.4.d. PCB

Au total, 18 congénères de PCB (Annexe 8) ont été analysés (les 6 indicateurs et les 12 PCB-DL) par le Laboratoire d'Analyses Chimiques de la Faculté de Pharmacie de La Timone. Les lichens (1 g environ) préalablement lyophilisés et broyés sont extraits sur système Soxhlet par de l'hexane à 45 °C pendant au moins 16 h. 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 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. L'éluat obtenu (fraction A) contient la plupart des PCB hormis 8 des 12 PCB-DL (CB77, CB81, CB169, CB114, CB123, CB157, CB167 et CB189).

Le reste de la fraction A est concentré à 1 mL et passé sur une colonne remplie de silice activée (600 °C pendant 4 h) et élué par de l'hexane. Cette seconde fraction (fraction B), contient les 8 PCB-DL restants.

La fraction A (PCB et 4 PCB-DL), à laquelle les étalons internes Mirex et OCN sont ajoutés, est analysée par chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée à un détecteur à capture d'électrons (ECD). Le chromatographe (modèle HP 6890) est équipé d'une colonne DB5 (J&W) et le programme de température passe de 60 à 160 °C à une vitesse de 10 °C.min⁻¹, puis à 280 °C à une vitesse de 2 °C.min⁻¹. Cette dernière température est alors maintenue pendant 10 min, portant la durée totale d'analyse à 80 min. La fraction B (8 PCB-DL) est analysée par GC couplée à un spectromètre de masse. 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 à 100 °C à une vitesse de 25 °C.min⁻¹, puis de 100 à 280 °C.min⁻¹ à une vitesse de 5 °C.min⁻¹. Cette dernière température est maintenue pendant 10 min portant la durée totale d'analyse à 51 min. Le détecteur MS balaye les masse allant de m/z 50 à 550, et son bon fonctionnement est vérifié quotidiennement.

Un échantillon de référence est également analysé afin de contrôler la conformité des résultats obtenus lors de ces analyses. Un duplicat de chaque échantillon est réalisé dès l'extraction.

IV. Outils statistiques

L'ensemble des analyses statistiques et des représentations graphiques ont été réalisées avec le logiciel statistique R (version 3.2).

Pour une meilleure exploitation des données, une série d'analyses multivariées et différentes représentations des données ont été employées, elles sont décrites dans les paragraphes suivants.

IV.1. Boîtes à moustaches (ou boxplot)

Les boîtes à moustaches (ou boxplot en anglais) sont une représentation graphique de la répartition des valeurs d'une variable quantitative Illustration 10. Elles sont particulièrement utiles pour comparer les distributions de plusieurs variables ou d'une même variable entre différents groupes, mais peuvent aussi être utilisées pour représenter la dispersion d'une unique variable. Le carré au centre du graphique est délimité par les quartiles à 25 et 75 % de la distribution empirique, avec la médiane représentée par une

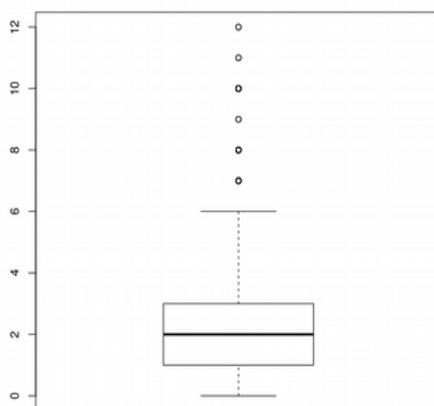


Illustration 10 : Exemple de boîte à moustache.

ligne plus sombre à l'intérieur. Les « fourchettes » s'étendant de part et d'autres ont une longueur maximale égale à 1,5 fois la taille de la boîte. Si aucune valeur ne dépasse cette marge, elles correspondent alors aux maximum et minimum. Les points se situant éventuellement au-delà de cette fourchette sont représentés par des cercles et considérés comme des valeurs extrêmes, potentiellement aberrantes^[39].

IV.2. Analyse en composante principale (ACP)

L'analyse en composantes principales (ACP), donne une représentation synthétique, numérique ou graphique, des données. Cette méthode est particulièrement intéressante lorsque l'on dispose d'un grand nombre de variables (types de polluants, congénères) pour chaque observation (sites d'étude). L'ACP va conduire à un sous-espace de plus petite dimension, tel que la projection sur ce sous-espace retienne la majeure partie de l'information. Le principe de l'ACP est d'établir une nouvelle base orthonormée dans laquelle les axes (appelés composantes) sont construits séquentiellement de façon à expliquer le maximum de variance sur les données. Les nouveaux axes sont ainsi ordonnés, le premier axe (ou composante 1) portant la plus grande part de la variabilité des données et le dernier axe portant la plus faible part.

Le but étant de conserver le maximum de variabilité avec le minimum de composantes, la décroissance de la variance est observée sur les différentes composantes et on cherche une rupture de la pente. Ainsi, on remarque pour l'ensemble des ACP présentées dans ce travail qu'une rupture de la pente s'effectue entre la deuxième et la troisième composante. En se rapportant aux valeurs de proportions de variance cumulées, les deux premières composantes portent entre 80 et 99% de la variance sur l'ensemble des ACP réalisées durant ce stage. On peut donc choisir de réduire l'espace à ces 2 premières composantes.

La représentation graphique des observations sur les composantes de l'ACP permet de visualiser la proximité entre les individus. Elle permet également de mettre en évidence des corrélations entre les variables^[40].

IV.3. Dendrogramme (ou arbre binaire)

La classification ascendante hiérarchique est une technique qui permet de mesurer les proximités entre observations. Ainsi, les stations les plus proches sont d'abord regroupées, puis des sous-ensembles de stations sont à leur tour considérées comme plus ou moins voisines les unes des autres. Ces liens se font deux à deux par un calcul de distances afin d'établir une classification en arborescence, dite ascendante, puisque des regroupements sont recherchés. Le regroupement de stations similaires est nommé « cluster », ou classe.

Il existe plusieurs systèmes de mesure efficace pour évaluer un éloignement (distance) entre variables. Dans cette étude, seule la méthode de la distance maximale (ou « complete linkage ») a été utilisée, puisqu'elle permet un regroupement compact des données. Elle consiste à calculer la distance maximale entre les échantillons de deux classes. Les classes avec la plus petite distance maximale sont reliées^[41].

Une fois les liens hiérarchiques effectués, ils apparaissent sur un dendrogramme. Le dendrogramme, ou arbre hiérarchique, montre non seulement les liaisons entre les classes, mais également la hauteur des branches qui nous indique leur niveau de proximité.

Toutefois, ajouter ou supprimer une seule observation ou variable dans une classification ascendante hiérarchique peut conduire à des résultats complètement différents. Cet outil dépend également de la méthode choisie pour calculer la distance entre deux classes et des valeurs extrêmes. Il s'agit là d'un outil statistique permettant une meilleure compréhension de la structure d'un jeu de données mais ne peut constituer à lui seul une « preuve statistique » ; il nécessite une comparaison des résultats avec d'autres analyses statistiques^[41].

Partie 3 : Richesse et diversité lichénique

Les résultats obtenus concernant la bioindication sont séparés en trois parties : les espèces lichéniques rencontrées sur la zone d'étude, la richesse et la diversité spécifique lichénique ainsi que l'indice de pollution atmosphérique (IPA) pour chaque station.

I. Espèces rencontrées

Les relevés lichéniques effectués sur les 13 stations de la zone d'étude montrent une diversité globale de 51 espèces (Annexe 9). On dénombre 32 espèces crustacées, 17 espèces foliacées et 2 espèces fruticuleuses. Les espèces les plus fréquemment rencontrées sont *Xanthoria parietina*, *Physcia adscendens* et *Hyperphyscia adglutinata*, espèces foliacées souvent présentes dans les milieux fortement anthropisés et perturbés^[42; 43]. Les trois ensembles dominants (lichens crustacés, foliacés et fruticuleux) montrent de grandes disparités selon le site étudié (Tableau 4).

Tableau 4 : Répartition du nombre d'espèces lichéniques relevées sur les 13 sites d'étude suivant les morphologies du thalle (crustacé, foliacé et fruticuleux).

Stations	Crustacés	Foliacés	Fruticuleux
5 : Tonkin	8	7	0
10 : Port-Saintt-Louis	8	6	1
11 : Fos-carabins	7	10	0
16 : Martigues	7	10	0
18 : Miramas	11	8	0
19 : Grans	9	11	0
21 : Vigueirat	13	9	0
22 : Les Baux	8	8	0
23 : Destet	7	14	2
24 : Aureille	11	8	0
25 : Fare - Aérodrome	6	9	0
26 : Fare - Pétanque	7	8	0
27 : Fare - Ecole	9	9	1

Les sites de Tonkin (ZIP), Port-Saintt-Louis (< 10 km de la ZIP), Miramas (> 10 km), Vigueirat (référence) et Aureille (référence) sont caractérisés par une majorité de lichens crustacés généralement résistants à une forte pollution atmosphérique^[30]. En revanche, la Fare-les-Oliviers (> 10km mais proche de Berre-l'Etang), Grans (> 10 km), Destet (référence), les Baux-de-Provence (référence), Fos (< 10 km) et Martigues (< 10 km) sont dominés par des lichens foliacés, pouvant se développer dans des zones de pollutions atmosphériques intermédiaires, comme les villes par exemple^[30]. D'autre part, les lichens fruticuleux se font plus rares dans les zones urbaines ou industrielles ils sont considérés comme les plus sensibles à la pollution atmosphérique^[30]. Seulement deux espèces de lichens fruticuleux ont été retrouvées (*Evernia prunastri* et *Ramalia sp.*), à Port-Saint-Louis, Destet (avec une abondance plus importante) et La Fare - Ecole. D'après Van Haluwyn et Lerond (2013)^[30], la présence de ces deux espèces désigne une zone de pollution moyenne.

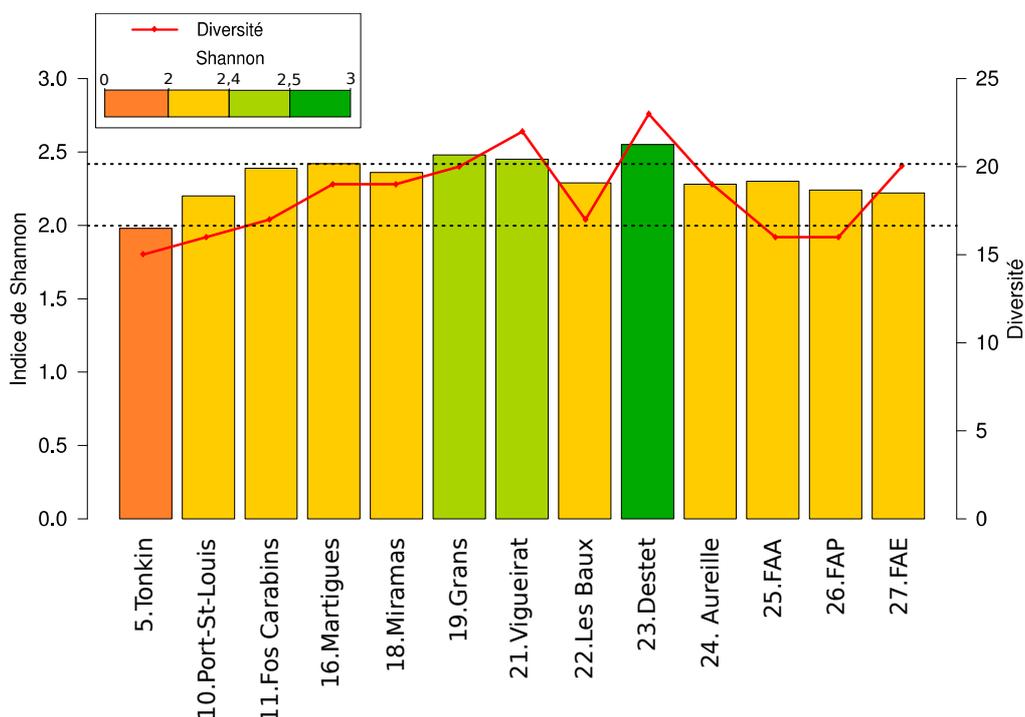


Illustration 11 : Diversité lichénique et valeurs de l'indice de Shannon (lignes indicatrices pour $H' = 2$ et $H' = 2,4$) pour chacune des 13 stations au cours de l'année 2014.

II. Diversité lichénique et indice de Shannon

La diversité lichénique (Illustration 11) varie entre 15 et 23 espèces par station, avec une moyenne de 18 espèces rencontrées par site. Les stations de références (Vigueirat, les Baux, Aureille et Destet) présentent la plus grande diversité avec une moyenne de 20 espèces, et une diversité maximale de 23 espèces relevées sur la station de Destet, suivi du Vigueirat (22 espèces). Inversement, la station située en plein cœur de la ZIP de Fos (Tonkin) présente la biodiversité la plus faible avec 15 espèces observées. Par ailleurs, la diversité lichénique enregistrée sur les stations résidentielles et les stations éloignées de la ZIP est de 17 espèces en moyenne. Une particularité est remarquée pour la station des Baux-de-Provence puisqu'elle présente une diversité lichénique plus faible que les autres sites de références (Vigueirat, Destet, Aureille), mais plutôt semblable à celle de Fos-sur-Mer, Port-Saint-Louis ou la Fare-les-Oliviers.

L'indice de Shannon suit une évolution similaire à celle observée pour la diversité lichénique (Illustration 11), ce qui est cohérent avec le fait qu'il traduit principalement le nombre d'espèces présentes.

La station de Destet possède ainsi l'indice de Shannon le plus élevé ($H' = 2,55$) pour 23 espèces relevées sur le site. De même, les stations de Grans et Vigueirat ont un indice de Shannon élevé comparé aux autres sites. A l'inverse, Tonkin se distingue par l'indice de Shannon le plus faible ($H' = 1,98$) pour 15 espèces identifiées. Les autres stations ne semblent pas se démarquer par une variation importante de l'indice de Shannon.

Par ailleurs, une particularité est observée pour les sites des Baux et Aureille puisque les indices de Shannon de ces deux stations ne sont pas très élevés par rapport à leur situation géographique, voir plus faibles qu'à Fos-sur-Mer ou la Fare-les-Oliviers. Leur utilisation comme références locales de part leurs situations géographiques est donc remise en cause.

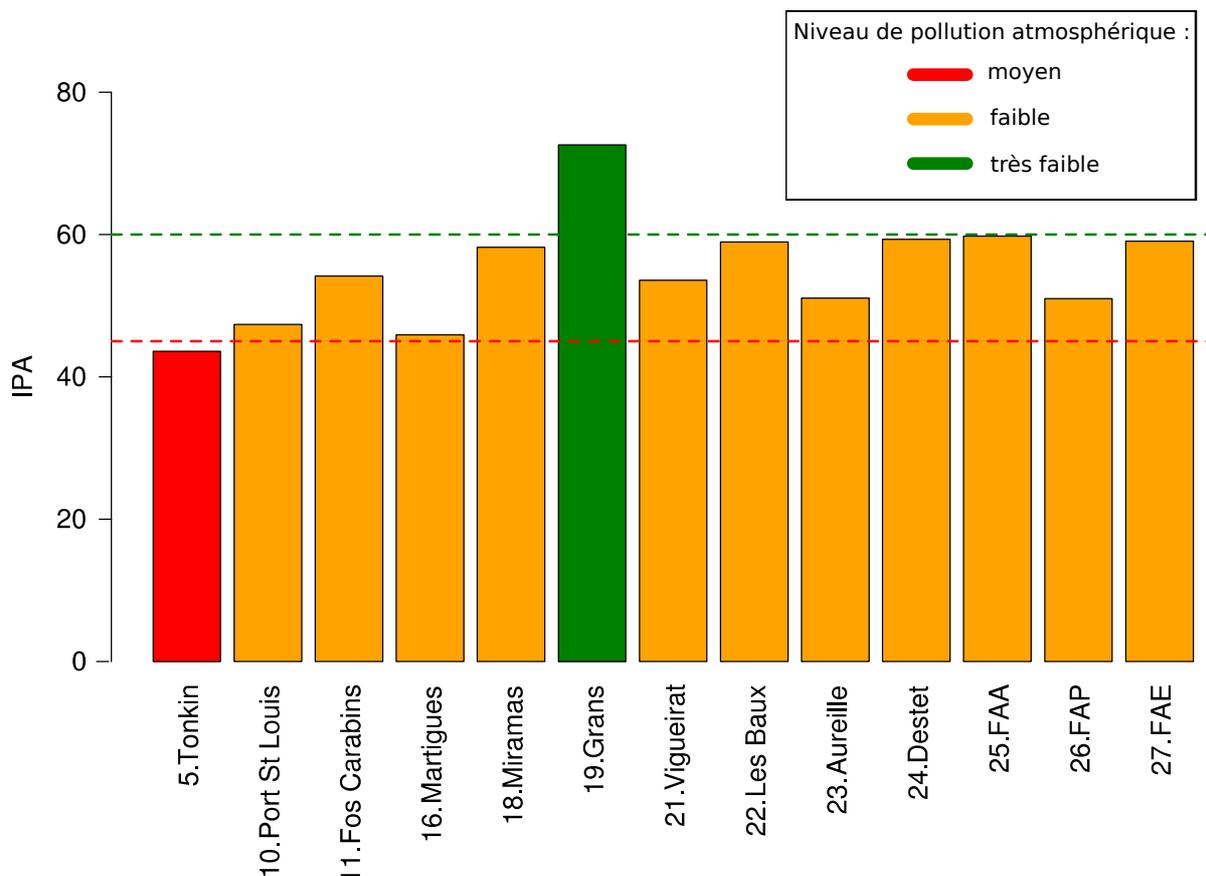


Illustration 12 : Indice de pureté atmosphérique (IPA) des 13 sites d'étude au cours de l'année 2014.

III. Détermination de l'indice de pureté atmosphérique (IPA)

L'IPA est un indice écologique utilisé dans de nombreuses études. Les valeurs de l'IPA varient entre 43 (Tonkin) et 73 (Grans) (Illustration 12).

Sur l'ensemble de la zone d'étude, les valeurs des IPA retrouvés correspondent pour une grande majorité à une pollution atmosphérique faible ($45 < \text{IPA} < 60$) selon l'échelle de Kricke et Loppi (2002)^[33]. Les catégories proposées pour une relation entre l'IPA et la pollution atmosphérique semblent plutôt cohérentes dans le cadre de notre étude, même si une surestimation de la qualité de l'air par cette mesure est soupçonnée.

Toutefois, on observe une différence importante entre l'IPA de la station de Tonkin (IPA = 43) et celui de Grans (IPA = 73). Les stations de Tonkin, Port-Saint-Louis et Martigues sont caractérisées par un IPA plus faible que les autres stations, signe d'une pollution atmosphérique plus prononcée. A l'inverse, Grans est la station la moins impactée : il s'agit de la seule station ayant un IPA supérieur à 60. Aussi, les stations de La Fare-les-Oliviers, Destet, les Baux-de-Provence et Miramas présentent également des valeurs d'IPA relativement hautes (environ 60).

Ici, les IPA relevés au Vigueirat et Aureille sont proches des valeurs retrouvées à Fos (à moins de 10 km de la ZIP) et à La Fare-les-Oliviers (à proximité de Berre). Cela montre la difficulté à choisir un site de référence.

D'autre part, il est important de souligner que l'IPA est dépendant du nombre d'espèces déterminées sur l'ensemble des 13 stations, pouvant être soumis à des variations si la zone d'étude s'agrandit. De ce fait, on peut se demander si la diversité lichénique relevée sur la zone d'étude est bien représentative d'une région méditerranéenne comparable.

Afin de voir si un lien peut être établi entre la géographie des stations et l'ensemble des indices écologiques abordés dans ce rapport, une analyse en composante principale (ACP) est réalisée (Illustration 13). D'un point de vue global, les indices écologiques (la diversité et l'IPA principalement) varient dans le même sens, c'est-à-dire de plus grandes valeurs lorsque l'on s'éloigne de la ZIP, signe d'une plus faible pollution atmosphérique. Il ressort que les lichens présents à Tonkin, Martigues et Port-St-Louis-du-Rhône reflètent une pollution atmosphérique non négligeable. En revanche, Grans et Destet sont les sites les mieux placés car ils ont une meilleure diversité et de meilleurs indices (Shannon et IPA). Toutefois, ces résultats montrent, encore une fois, que le choix des stations des Baux-de-Provence (22) et Aureille (24) comme sites de références n'est pas justifié, malgré leur localisation à l'écart des centres urbains et de la ZIP.

De par ces observations, il apparaît nécessaire de réaliser un ou plusieurs relevés de flore lichénique au niveau des versants nord des Alpilles, dans les Cévennes ou le Luberon, très à l'écart de toute influence humaine. Cela permettra de relativiser les observations réalisées ici par rapport à des stations de références naturelles méditerranéennes.

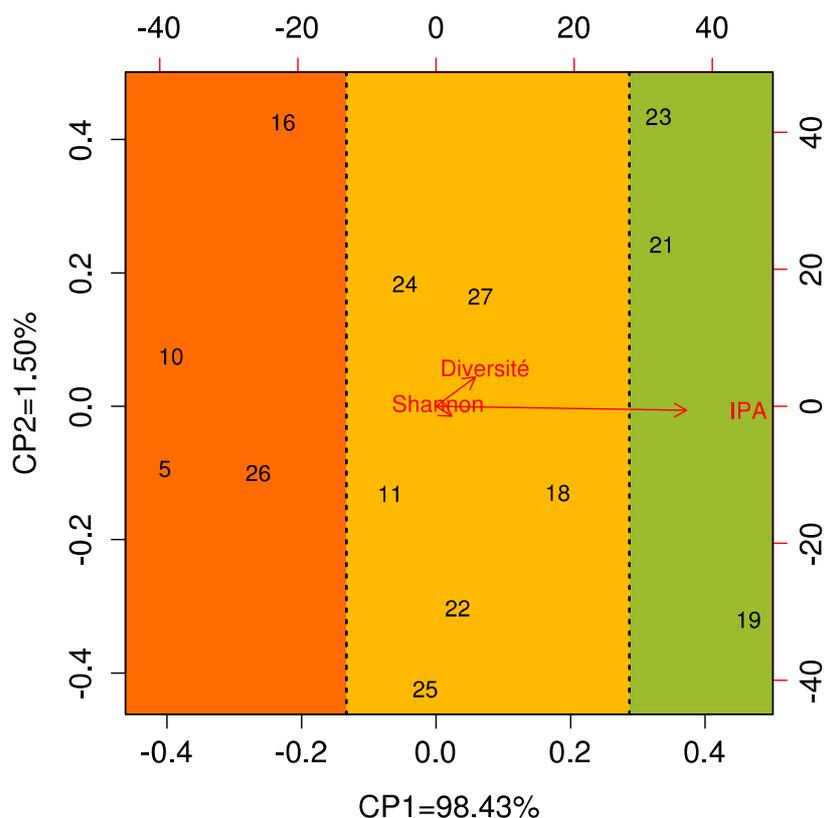


Illustration 13 : Analyse en composante principale des sites d'étude variant suivant différents paramètres qui sont l'indice de Shannon, la diversité et l'IPA.

Partie 4 : Imprégnation des polluants atmosphériques par *X. parietina*

I. Métaux et métalloïdes

I.1. Généralités

Le transport des métaux et métalloïdes par voie atmosphérique est réalisé au sein de particules d'aérosols. Les émissions naturelles en éléments traces vers l'atmosphère ont diverses origines^[44] :

- l'altération des roches et l'érosion éolienne (Al, Co, Cr, Fe, Mn, Ni et V),
- l'activité volcanique (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Sb),
- la formation de vagues et d'embruns marins, représentant près de 10 % de l'émission des métaux vers l'atmosphère (Cu, Fe, Ni, Pb, Sb, V et Zn),
- les feux de biomasse qui sont responsables d'émissions ponctuelles (Cu, Pb et Zn).

Les émissions anthropiques de métaux et métalloïdes vers l'atmosphère dans la zone d'étude proviennent^[27] :

- de l'extraction, de la transformation et de la distribution d'énergie (Ni, V, Zn, Pb et Cr),
- de l'industrie manufacturière, du traitement des déchets et de la construction (Zn, V, Ni, Pb, Cr et Hg),
- du transport routier (Cu, Zn, Mn, Sb...),
- du transport non routier (Pb et Cu),
- du tertiaire, commercial et résidentiel (Zn, Pb et Cr),
- de l'agriculture, sylviculture et aquaculture (Pb, Zn, Cu et As).

Des contaminations anthropiques en Cr, Fe, Ni et V ont été constatées près de la zone industrielle de l'Etang de Berre^[45].

Certains éléments sont essentiels pour des fonctions métaboliques chez les êtres vivants (Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Sn, V et Zn), aussi appelés oligoéléments, mais peuvent devenir toxiques à certains niveaux de concentration. En revanche, As, Cd, Cs, Hg, Pb, Sb ou Ti ne présentent pas de caractère indispensable pour les organismes vivants. Ils sont appelés éléments toxiques puisqu'ils entraînent, à tout niveau de concentration, des effets délétères pour la santé. Certains d'entre eux sont classés comme cancérigènes (c'est le cas notamment de As, Cd, ou Pb).

Les teneurs dans l'air ambiant en As, Cd, Ni et Pb sont les seules réglementées dans l'air, aussi bien au niveau national qu'europpéen, fixées à une valeur limite respective de 6, 5, 20 et 500 ng.m⁻³ en terme de moyenne annuelle^[46].

I.2. Niveaux de concentration

I.2.a. Zone de Fos-sur-Mer

Les valeurs de concentrations les plus élevées en métaux et métalloïdes sont généralement mesurées au sein des zones industrialisées, comme illustré pour le chrome (Illustration 14). Les concentrations sont entre 1 et 70 fois plus élevées dans les échantillons de lichens situés au niveau des sites industriels que dans les échantillons références. Cela concerne particulièrement les éléments suivants : Ag, Cd, Fe, Cr, Mn, Pb, V et Zn (Annexe 10).

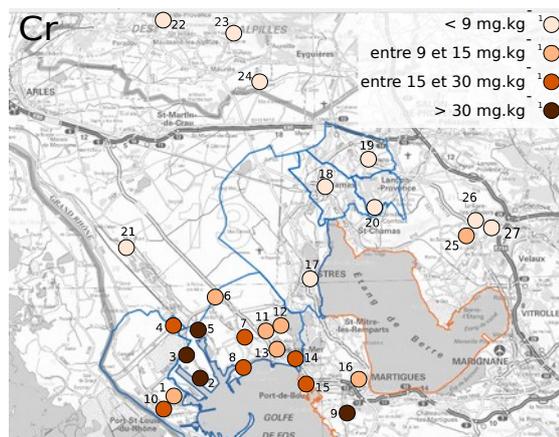
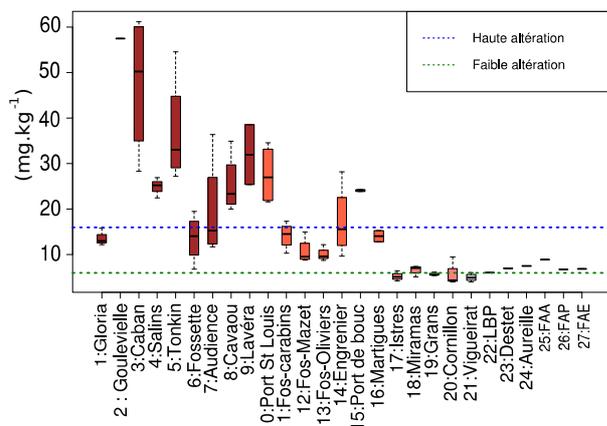


Illustration 14 : Concentrations en chrome sur la période 2011-14 (exprimées en mg.kg^{-1}) pour chaque station (gauche) et sa répartition géographique (droite).

Tous les éléments analysés ont été détectés dans plus de la moitié des stations (excepté le Tl détecté dans 3 stations seulement) et toutes les stations révèlent des niveaux détectables de 15 éléments sur les 18 analysés (Tableau 5).

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des concentrations minimum, maximum, moyennes mesurées dans les thalles de *X. parietina* entre 2011 et 2014 pour chaque élément, exprimées en mg.kg^{-1} . La colonne à droite indique le niveau moyen de l'élément en terme de naturalité/altération environnementale selon l'échelle de Nimis et Bargagli^[47] (de 1 : bruit de fond naturel à 7 : très haute altération).

éléments	minimum	maximum	moyenne	échelle de Nimis et Bargagli
Ni	2,7	31	11	7
Cr	4,0	61	18	7
Cu	7,7	38	25	4
As	0,4	8,0	2,4	5-6
Cd	0,1	5,2	0,7	2-3
Hg	nd	1,8	0,2	
Pb	3,4	75	20	2-3
Sb	nd	6,4	1,1	
V	3,0	27	11	7
Co	0,5	3,7	1,4	
Tl	nd	0,1	0,004	
Mn	42	1 019	183	7
Zn	19	625	133	5-6
Al	934	12 861	3 607	7
Fe	1 844	42 398	7 429	7
Ag	nd	0,3	0,1	
Sn	nd	10	2,5	
Mo	0,9	89	5,5	

Fe et Al sont les métaux dont on retrouve les plus fortes concentrations sur la zone d'étude (Fe : 7 429 mg.kg⁻¹; Al : 3 607 mg.kg⁻¹).

D'autre part, une plus grande disparité des concentrations est constatée dans les thalles de *X. parietina* prélevés au sein des zones industrielles par rapport aux sites de références, pouvant s'expliquer par la proximité des sources et donc une imprégnation très sensible à l'orientation des vents, l'activité, et la topographie locale.

Les résultats des analyses chimiques des échantillons de lichens ont également été interprétés en fonction de l'échelle situation naturelle/altération développée pour les concentrations en éléments métalliques dans les lichens foliacés par Nimis et Bargagli (1999)^[47]. Selon cette échelle, de très hauts niveaux d'altérations environnementales ont été constatés pour 8 des 11 éléments de l'échelle : Ni, Cr, V, Mn, Al, Fe, As, Zn (Tableau 5 et Annexe 11). Cette échelle est basée sur des analyses statistiques de 155 mesures effectuées dans des thalles entières de *X. parietina* en Italie dans 4 régions différentes, de climat méditerranéen, permettant une comparaison des données. L'échantillonnage s'est effectué en mai 1997 sur une période de 3 semaines sur des stations qui sont, pour la plupart, situées dans des zones de plaines ou de collines, à des altitudes variées^[47].

1.2.b. Comparaison avec d'autres zones industrielles

La description de l'ensemble des valeurs obtenues dans une zone industrialo-portuaire comparable à celle de Fos-sur-Mer, Dunkerque, et une zone urbaine (Lille) par Occelli *et al.* (2013)^[48] est présentée dans le Tableau 6, comparées aux valeurs obtenues. Globalement, les concentrations mesurées dans *X. parietina* dans la région de Fos-sur-Mer sont du même ordre de grandeur que celles obtenues dans la communauté urbaine de Dunkerque, et nettement supérieures à celles relevées en zone urbaine dans la communauté urbaine de Lille. On peut toutefois noter une tendance inverse pour Pb et Sn, avec des concentrations plus basses à Fos-sur-Mer qu'à Dunkerque ou même à Lille.

Tableau 6 : Résultats des mesures en métaux et métalloïdes réalisées lors des quatre années de suivi sur l'ensemble des stations de la zone de Fos et ses environs (en mg.kg⁻¹), comparés aux valeurs mesurées dans la communauté urbaine de Dunkerque et la communauté urbaine de Lille.

Eléments	concentration _{moy} à Fos	concentration _{moy} à Dunkerque	concentration _{moy} à Lille
Ni	11,2	24	3,2
Cr	17,5	38	4,6
Cu	24,8	19	19
As	2,5	2,1	1,1
Cd	0,7	1,4	0,7
Hg	0,2	0,2	0,1
Pb	20,4	33	31
Sb	1,1	1,8	1,7
V	14,7	13	3,6
Co	1,4	1,5	0,7
Mn	183	557	54
Zn	133	179	113
Al	3607	1504	1093

Les valeurs moyennes mesurées sur le territoire étudié sont également largement supérieures aux valeurs de référence employées par Ocelli *et al.* (2013)^[48] ou par Nimis et Bargagli (2002)^[47], excepté pour Co.

Les références faisant part de mesures de métaux dans les thalles de *X. parietina* sont plus nombreuses que pour les polluants organiques. Elles montrent pour la plupart des niveaux nettement inférieurs à ce qui est mesuré à Fos-sur-Mer, même lorsqu'il s'agit de zones industrielles méditerranéennes^[42; 43]. En revanche, Hissler *et al.* (2008)^[49] retrouvent des teneurs semblables au Luxembourg dans une zone à la fois urbanisée et industrialisée par une activité sidérurgique importante et la présence d'incinérateurs. Ces résultats montrent une analogie entre les zones industrialo-portuaires, qui semblent soumises à des problématiques similaires. L'imprégnation des lichens y est beaucoup plus forte, ce qui démontre la nécessité de réaliser une surveillance particulière et adaptée à ces zones de forte implantation industrielle et logistique, où l'atteinte environnementale et sanitaire pourrait être importante mais reste encore peu connue et insuffisamment étudiée.

I.3. Distribution géographique

De manière générale, on peut constater des concentrations très élevées en métaux et métalloïdes dans la ZIP de Fos-sur-Mer, le complexe industriel de Lavéra et leurs alentours (< 10 km), mais elles diminuent avec la distance, comme on peut le voir pour Cr (Illustration 14).

En comparant les répartitions géographiques des concentrations de chaque élément (Annexe 10), il a été constaté que :

- Ag, Al, As, Co, Cr, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb et V sont plus concentrés à proximité des sites industriels puis diminuent progressivement avec la distance.
- Cd, Cu, Mo et Sn ont une répartition très localisée. Sn est émis en grande partie par l'usine de production de papier de Tarascon située au nord d'Arles^[27], pouvant expliquer les concentrations relativement élevées au Vigueirat et dans les Alpilles (stations 21, 22, 23 et 24). Le Cu et Sn sont très concentrés dans la commune de la Fare-les-Oliviers, pouvant éventuellement s'expliquer par les feux agricoles et l'utilisation de pesticides contenant du cuivre et de l'étain^[50] dans les vignes et les champs d'oliviers, nombreux dans ce secteur et particulièrement proches des stations 25 et 27. Le molybdène est, quant à lui, très élevé pour 4 stations bien définies dans la ZIP de Fos, à proximité d'une usine chimique qui est la seule identifiée dans la zone pour utiliser cet élément dans son procédé industriel.

Les concentrations dans les lichens semblent donc refléter certaines activités en champ proche (Mo, Cu et Sn). D'autre part, on constate aussi l'impact de la ZIP sur l'ensemble du territoire d'étude, comme par exemple les activités sidérurgiques, probablement à l'origine des fortes teneurs en Fe et Al.

I.4. Variations dans le temps

Les prélèvements de 2014 sont comparés avec les résultats précédents (2011 à 2013) afin de vérifier la variabilité inter-annuelle et, pour cette dernière campagne, la cohérence du protocole (Illustration 15). En effet, les prélèvements et analyses des années 2011 à 2013 ont été effectués par le bureau d'étude Aair Lichens alors que les prélèvements et analyses de 2014 ont été effectués par l'IECP.

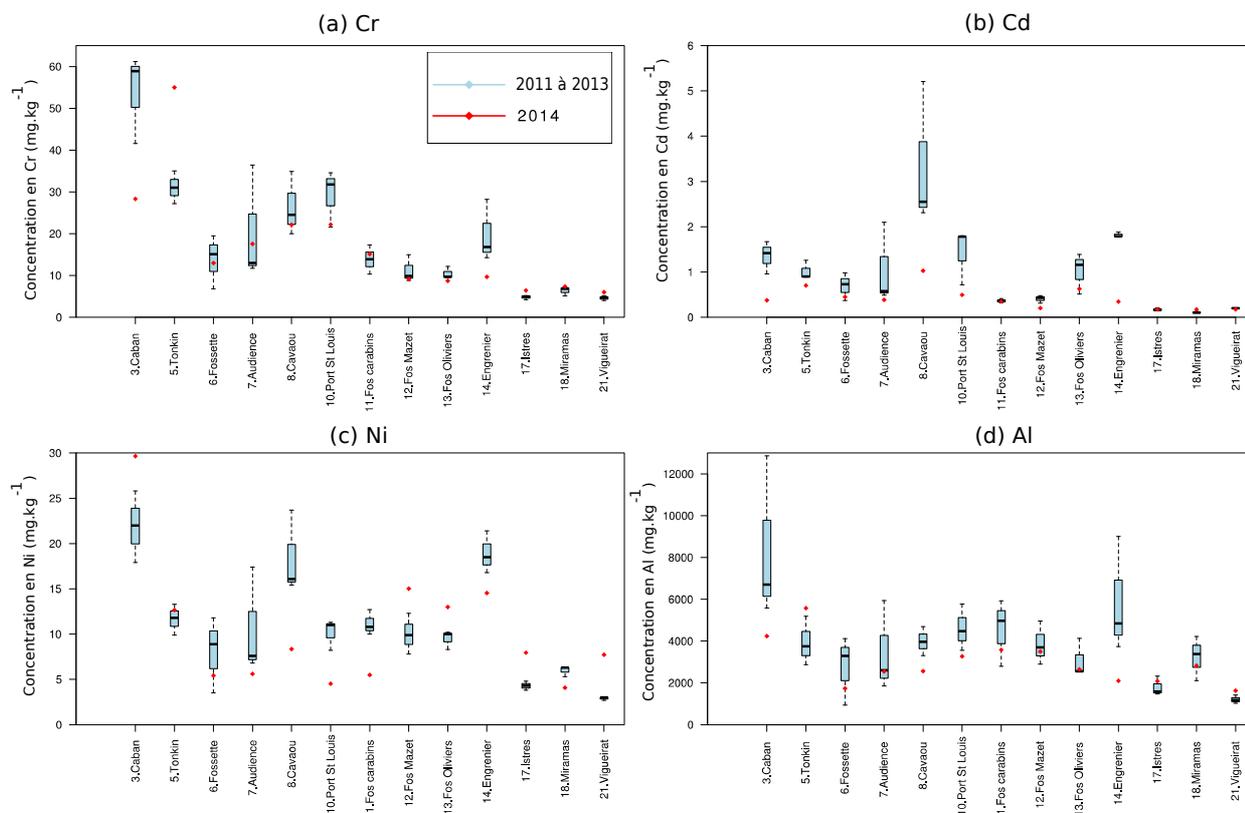


Illustration 15 : Comparaison de l'évolution temporelle des concentrations en (a) Cr, (b) Cd, (c) Ni, (d) Al (en mg.kg⁻¹) dans chaque site d'étude, sur la période 2011-13 par rapport à l'année 2014. A noter que ne sont prises en compte que les stations pour lesquelles les mesures sont disponibles depuis 2011.

Les niveaux mesurés chaque année sont globalement comparables. Il existe des variations, constatées entre l'année 2014 et la période 2011-2013, notamment pour Ni. Celles-ci ne sont toutefois pas incohérentes avec des variations inter-annuelles déjà observées précédemment sur la période 2011-2013.

Sur l'ensemble des éléments (Al, As, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn ; Annexe 12), les résultats de 2014 sont sensiblement comparables à ceux de 2011 à 2013. Le changement de méthodologie adopté en 2014 ne semble donc pas avoir eu d'impact notable sur les teneurs en métaux retrouvées dans les lichens. Cela montre l'absence d'évolution marquée de l'exposition des lichens d'une année sur l'autre et la robustesse de cette technique de mesure de bioaccumulation pour le compartiment atmosphérique.

1.5. Variabilité saisonnière

La saison peut avoir une influence sur les teneurs en métaux et métalloïdes retrouvées dans les échantillons lichéniques. En effet, les conditions climatiques (température, vent, précipitations) et les sources d'émissions diffèrent suivant les saisons. Pour ces dernières, l'industrie et le transport restent globalement constant alors que les feux agricoles apparaissent en automne et au printemps et le chauffage en hiver. Afin d'évaluer cette incidence potentielle des saisons, des prélèvements supplémentaires ont été effectués en mars, juin et septembre 2015. Les variations de concentrations ont ainsi été obtenues sur 3 sites de typologies différentes : Tonkin (ZIP), Port-Saint-Louis (< 10 km à la ZIP) et Grans (> 10 km à la ZIP) (Illustration 16) :

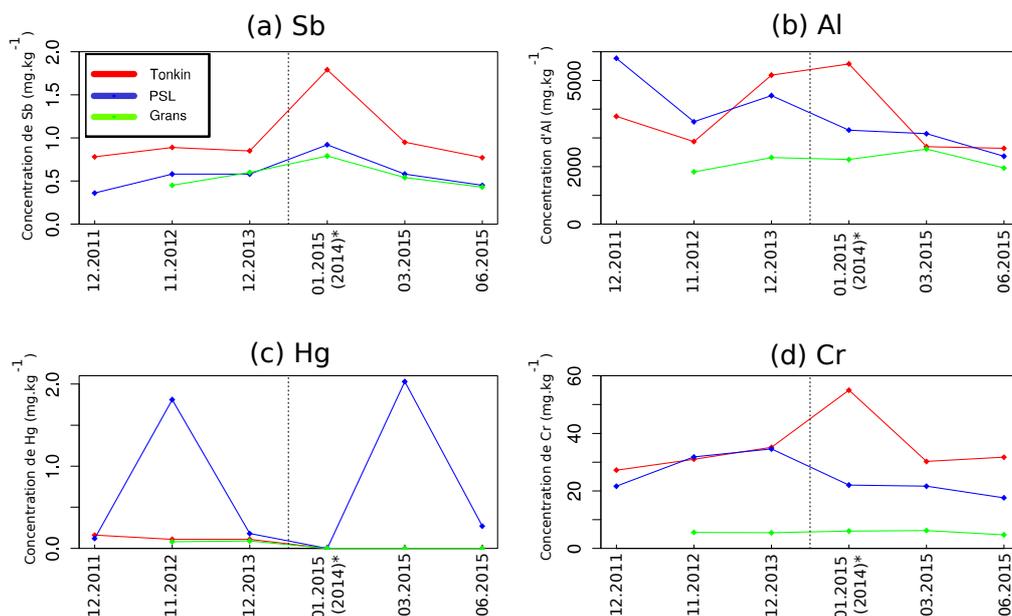


Illustration 16 : Variation des concentrations (mg.kg^{-1}) en (a) Sb, (b) Al, (c) Hg et (d) Cr entre décembre 2011 et 2013 et de janvier 2015 (*campagne 2014), mars et juin 2015.

Concernant Sb, le prélèvement de janvier 2015 correspond aux concentrations mesurées les plus élevées. En mars et juin, une diminution est constatée (d'un facteur 1,5 pour Tonkin). Par contre, entre mars et juin, la valeur des concentrations est sensiblement la même, il y a peu de variations. Sur les 3 sites, les profils sont similaires. D'autres éléments ont un profil semblable : As, Cd, Pb, Sn (Annexe 13). D'après ces résultats, les teneurs de ces éléments sont peut-être liées à un même phénomène saisonnier, comme le brûlage de biomasse (bois, déchets verts) ou le chauffage individuel.

Pour le mercure, on peut constater une valeur extrême ($2,0 \text{ mg/kg}$) en mars 2015 à Port-Saint-Louis. En décembre 2012 un pic de concentration de même grandeur avait également été mesuré. Une grande variabilité est constatée à Port-Saint-Louis, et reste difficile à expliquer puisque ce n'est pas le cas à Tonkin ou à Grans. La seule hypothèse émise est qu'il existe une source ponctuelle et localisée de mercure à Port-Saint-Louis.

En mars 2015, une légère augmentation des teneurs en Cu (Annexe 13) est observée à Port-St-Louis, alors que celles de Tonkin et Grans diminuent. Comme pour le cas du mercure, il pourrait s'agir d'une source localisée et ponctuelle à cette période de l'année.

Les concentrations en Cr et Al suivent une tendance comparable. Entre janvier et mars, les concentrations semblent diminuer à Tonkin, puis se stabilisent entre mars et juin ; en revanche les concentrations sont plutôt globalement stables pour Port-Saint-Louis et Grans. D'autres éléments ont un profil similaire : Co, Fe, Mn, Ni, Zn (Annexe 13). Plus les sites sont proches de la ZIP, plus les teneurs mesurées sont variables. En outre, les plus fortes teneurs retrouvées à Tonkin peuvent s'expliquer par une exposition plus importante, selon l'activité industrielle ou les conditions météorologiques des semaines précédant les prélèvements.

1.6. Typologies de l'imprégnation de *X. parietina*

Pour mettre en évidence une possible corrélation entre certains éléments et dégager certaines typologies suivant les sites d'étude, une analyse en composante principale (ACP) a été effectuée (Illustration 17). Elle prend en compte les moyennes des valeurs des années 2011 à 2014 puisque les données des années précédentes sont homogènes avec celles de 2014. Au préalable, des coefficients de corrélation entre éléments avaient été calculés pour les années précédentes (2011 à 2013)^[37].

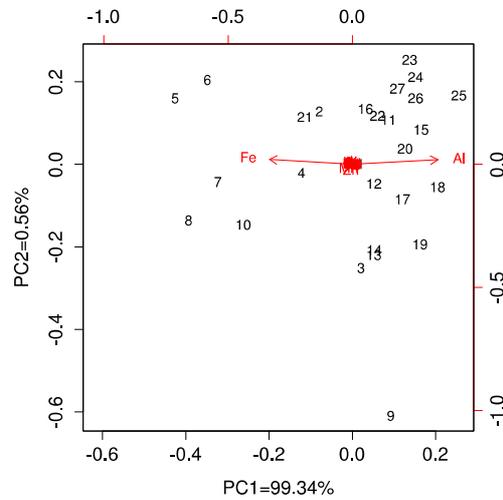


Illustration 17: Analyse en Composantes Principales (ACP) basée sur les concentrations relatives de chaque élément à chaque station.

Les éléments Al et Fe étant très majoritaires et masquant les variances des autres éléments, ces résultats sont difficilement interprétables. D'autant plus que Fe et Al sont corrélés entre eux ($R^2 = 0,74$ sur l'ensemble des données); contrairement au résultat graphique de l'ACP puisqu'ils apparaissent opposés. Les concentrations en métaux et métalloïdes dans les lichens sont réparties sur plusieurs ordres de grandeur selon l'élément, ce qui axe l'interprétation de l'ACP sur ces seuls deux éléments. Pour contourner ce problème, une nouvelle étude statistique par ACP est effectuée (Illustration 18) suivant les niveaux de l'échelle présentée précédemment, de Nimis et Bargagli (1999)^[47]. Cette homogénéisation des mesures (niveaux compris entre 1 -non exposé- et 7 -altération environnementale maximale- quel que soit l'élément considéré) permet de faire ressortir sur un même plan les variations de concentrations des éléments quel que soit l'ordre de grandeur de leurs concentrations.

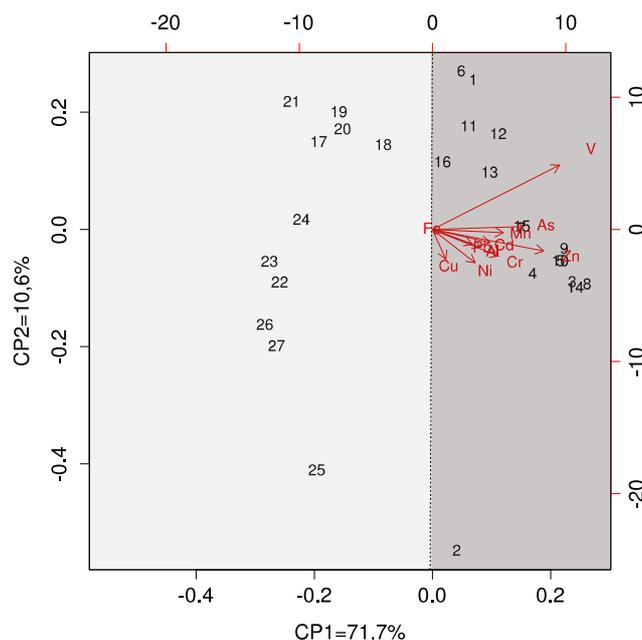


Illustration 18: Analyse en Composantes Principales (ACP) basée sur les niveaux de chaque élément selon l'échelle de Nimis et Bargagli (1999)^[47] à chaque station.

Sur cette analyse, tous les métaux évoluent dans le même sens, à savoir une augmentation du niveau d'altération quand on se rapproche de la ZIP de Fos et du complexe de Lavéra, sauf pour Fe dont un niveau constant de 7 est établi pour tous les sites d'étude alors que ses concentrations évoluent dans le même sens que les autres éléments (Annexe 10). Le Cu montre également un caractère particulier, comme vu précédemment, suggérant d'autres origines (agriculture) qui contribueraient de façon significative à son imprégnation dans les lichens. Tous les métaux restent fortement corrélés entre eux en terme d'impact environnemental, ce qui souligne malgré tout l'existence d'une origine significative commune.

Les stations sont séparées majoritairement suivant la composante 1, qui représente 71,7 % de la variance des résultats des observations. Deux groupes ont pu être définis, selon que l'ACP indique une forte teneur en métaux ou pas (groupe 1 et 2 respectivement, Tableau 7).

Tableau 7 : Répartition des deux groupes principaux déterminés selon l'ACP concernant les métaux.

Groupe 1	Groupe 2
1 : Gloria	17 : Istres
2 : Goulevielle	18 : Miramas
3 : Caban	19 : Grans
4 : Salins	20 : Cornillon-Confoux
5 : Tonkin	21 : Vigueirat
6 : La Fossette	22 : Les Baux-de-Provence
7 : Audience	23 : Destet
8 : Cavaou	24 : Aureille
9 : Lavéra	25 : Fare-Aérodrome
10 : Port-Saint-Louis	26 : Fare-Pétanque
11 : Fos-Carabins	27 : Fare-Ecole
12 : Fos-Mazet	
13 : Fos-Oliviers	
14 : Engrenier	
15 : Port-de-bouc	
16 : Martigues	

Le groupe 1 est constitué par les sites industriels et les villes en périphérie de la ZIP (< 10 km), correspondant à une plus grande altération environnementale. Le groupe 2 rassemble les stations éloignées des zones industrielles (> 10 km), correspondant plutôt à une plus faible altération environnementale et donc plus proche d'un niveau naturel selon l'échelle de Nimis et Bargagli (1999)^[47].

La ségrégation entre les stations selon leurs concentrations relatives en métaux (exprimées selon l'échelle de Nimis et Bargagli (1999)^[47]) par une analyse de type ACP permet de différencier les grands secteurs d'influence. Un examen plus fin réalisé par l'étude du dendrogramme correspondant, permet de les diviser en sous-groupes, toujours selon leur distance aux grands centres industriels, comme le montre l'illustration 19.

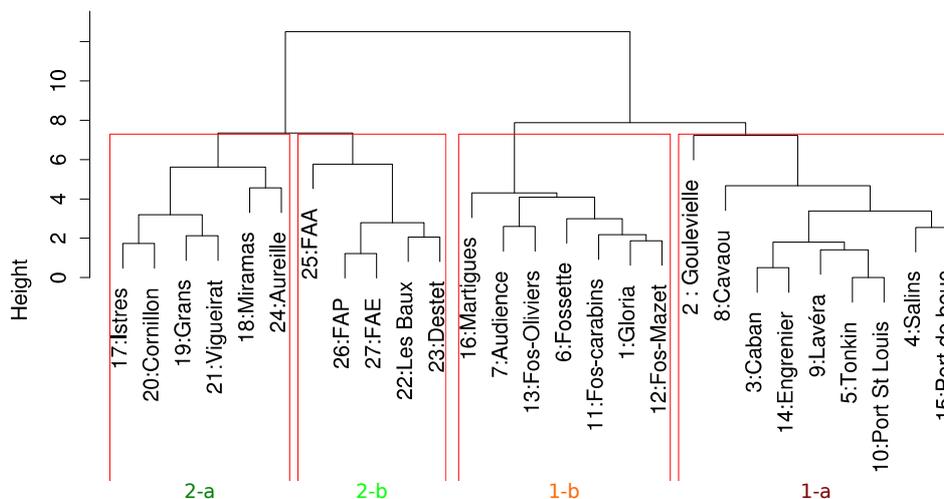


Illustration 19 : Dendrogramme de répartition des stations en fonction des niveaux de concentrations en métaux sur l'échelle de Nimis et Bargagli (1999)^[47].

Une fois les groupes définis, les profils de chaque groupe ont été étudiés (Illustration 20).

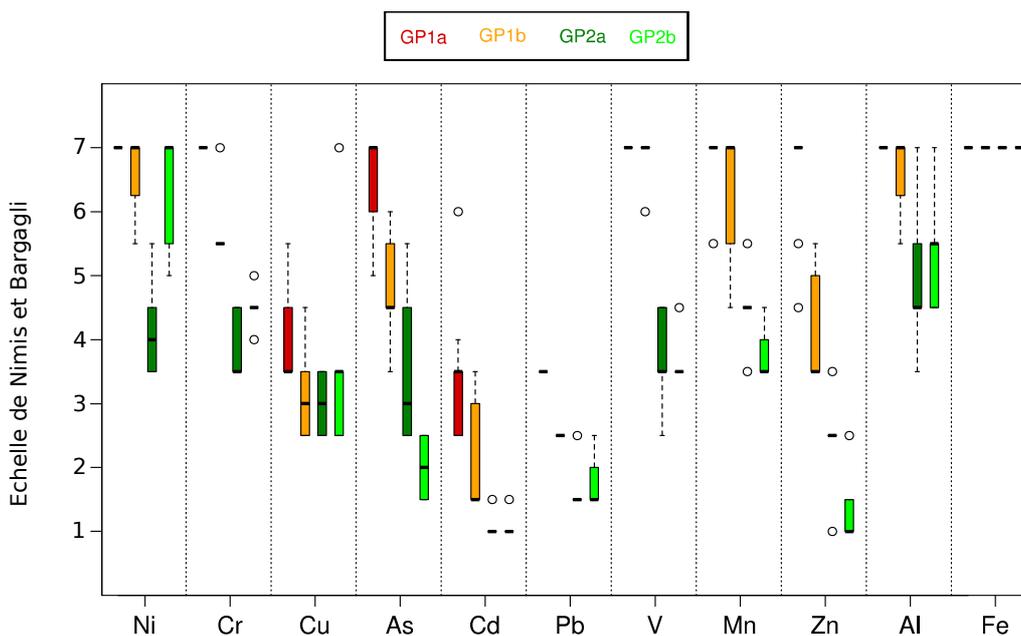


Illustration 20 : Profils des métaux des différents groupes suivant l'échelle de Nimis et Bargagli (1999)^[47].

Le groupe 1 (1a et 1b), majoritairement constitué de stations situées dans les zones industrielles, se démarque du groupe 2 pour tous les éléments, notamment Cr, As, Cd, Pb, V, Mn, Zn et Al. Les niveaux décroissent systématiquement pour tous les éléments suivant l'éloignement aux zones industrielles, à l'exception de Cu, Ni et Fe. Dans le cas de Fe, l'échelle de Nimis et Bargagli (1999)^[47] masque les variations des teneurs puisque l'on mesure, par exemple, des concentrations de 42 398 mg.kg⁻¹ pour Tonkin en 2014 (ZIP de Fos) contre 3 776 et 3 731 mg.kg⁻¹ Vigueirat et Destet, respectivement. Cette imprégnation élevée en Fe dans les lichens sur l'ensemble de la zone d'étude pourrait être due à de très fortes retombées, que des prélèvements de *X. parietina* dans des lieux plus isolés des sources anthropiques, permettraient de corroborer. Il apparaît donc important de noter que l'échelle de Nimis et Bargagli (1999)^[47] introduit

également certains biais lors de son application dans notre cas. De plus, cette échelle ne prend pas en compte tous les métaux détectés dans cette étude, aussi il pourrait être pertinent de l'étendre à d'autres métaux étant donné l'intérêt qu'elle présente pour l'analyse des résultats sur les métaux et métalloïdes.

1.7. Comparaison avec les mesures physico-chimiques atmosphériques

En biosurveillance, il est considéré comme essentiel de comparer les données obtenues avec des mesures physico-chimiques quand elles sont disponibles notamment sur un même site et une même période (ici grâce aux données AirPaca). Les comparaisons de profils ont été effectués sur trois stations sur la période de 2011 à 2012, à Fos-sur-Mer, Port-de-bouc et Port-St-Louis du Rhône (Illustration 21).

Les profils en métaux dans les PM 10 mesurées par Air Paca apparaissent plus proches que ceux dans les retombées, par rapport aux concentrations relatives dans les lichens. Cela suggère que les lichens reflètent plutôt l'exposition aux PM10 qu'aux retombées. Mais d'une manière générale, les teneurs dans les lichens reflètent bien les niveaux en métaux présents dans l'air. Ce sont donc de très bons indicateurs de la teneur moyenne en métaux dans l'air, du moins dans les limites de la présente étude (influence industrielle et climat méditerranéen).

L'imprégnation de *X. parietina* par les métaux semble donc relativement constante, quel que soit l'élément considéré et la station étudiée. Les données présentes ici permettent donc de déterminer des facteurs de bioconcentration de manière relativement fiable. Cela indique qu'un lien entre cette méthode de biosurveillance et les mesures atmosphériques peut être envisagé, ce qui est l'un des objectifs majeurs des méthodes de biosurveillance.

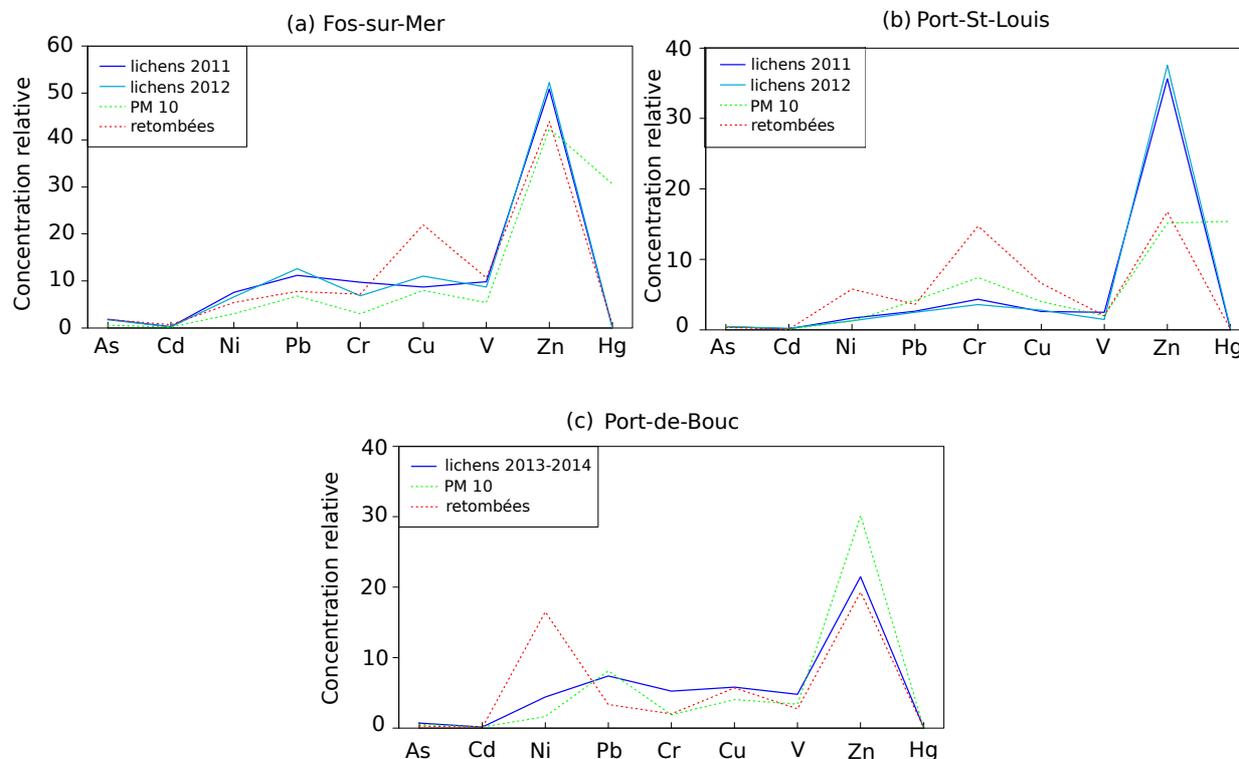


Illustration 21 : Comparaison des profils en métaux retrouvés dans les lichens et les mesures atmosphériques à (a) Fos-sur-mer , (b) Port-Saint-Louis et (c) Port-de-Bouc. Les données des mesures atmosphériques, tout comme celles mesurées dans les lichens, se reportent aux années 2011-2012, excepté pour Port-de-Bouc où les valeurs mesurées dans les lichens sont celles de la période 2013-2014 (absence de données pour les années précédentes).

II. Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

II.1. Généralités

Les HAP sont une famille de composés chimiques constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène dont la structure comprend au moins 2 cycles aromatiques associés. Le nombre de HAP identifiés à ce jour est d'environ 130. Parmi ceux-ci, une liste restreinte est généralement considérée pour les études environnementales (Annexe 6). Ce sont les polluants retenus comme prioritaires par l'agence environnementale américaine (US-EPA). Elle contient les 16 HAP parmi les plus étudiés et posant des problèmes environnementaux majeurs du fait de leur toxicité.

Les HAP sont issus des processus de combustion. 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. Ils se retrouvent dans le compartiment atmosphérique, associés aux particules fines (< 2,5 µm). Certains HAP sont très cancérogènes (benzo(a)pyrène, benzo(a)anthracène et chrysène). De ce fait, des indices de toxicité ont été attribués en fonction des effets plus ou moins importants sur la santé en se référant au benzo(a)pyrène, connu comme le plus cancérogène des HAP (Annexe 6)^[51]. La réglementation a fixé une valeur cible à 1 ng.m⁻³ (moyenne annuelle) concernant les émissions de benzo(a)pyrène dans l'air ambiant^[46].

Dans la zone d'étude, les HAP ont diverses origines^[19;51] :

- les transports routier et maritime notamment liés à la présence du port de Marseille et de la ZIP,
- les industries (raffineries, pétrochimie, cokeries, centrales thermiques, incinérateurs, cimenteries),
- l'agriculture (combustion de biomasse),
- le résidentiel (chauffage, tabagisme, cuisson des aliments).

II.2. Niveaux de concentration

Sur les 4 années de suivi, les valeurs moyennes des concentrations en HAP_{tot} sont de 845 µg.kg⁻¹ (2011), 912 µg.kg⁻¹ (2012), 574 µg.kg⁻¹ (2013) et 764 µg.kg⁻¹ (2014) comme le montre l'illustration 22.

Selon les stations, les concentrations en HAP_{tot} sont comprises entre 108 (Vigueirat, 2012) et 4 779 µg.kg⁻¹ (Goulevielle, 2012), soit un enrichissement qui peut varier d'un facteur supérieur à 40 sur la zone d'étude.

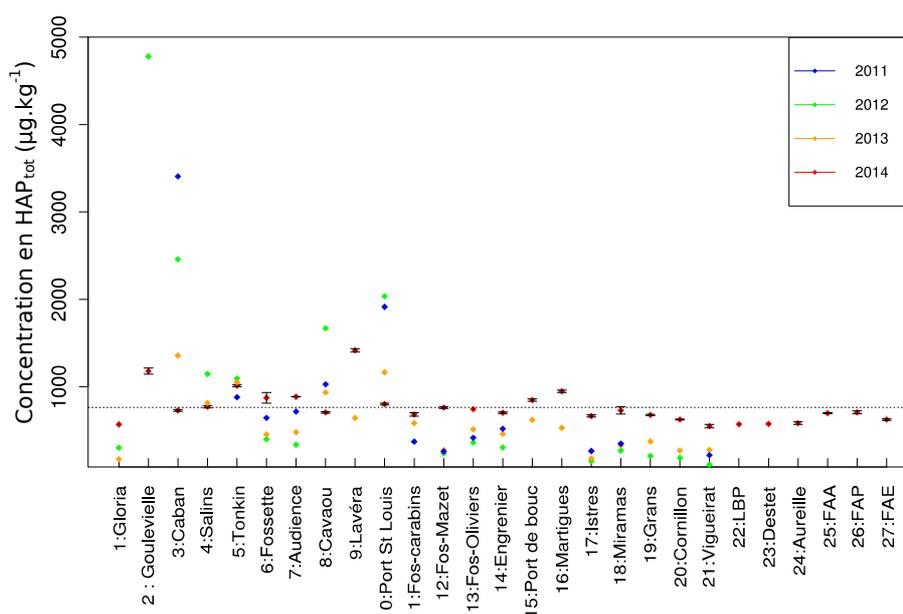


Illustration 22 : Concentrations en HAP_{tot} (µg.kg⁻¹) sur les 27 stations étudiées de 2011 à 2014. La ligne en pointillé noire à 764 µg.kg⁻¹ correspond à la moyenne de toutes les valeurs en HAP_{tot} de 2011 à 2014. Les barres d'erreur pour les mesures de 2014 correspondent à l'écart-type entre les différents duplicas d'analyses.

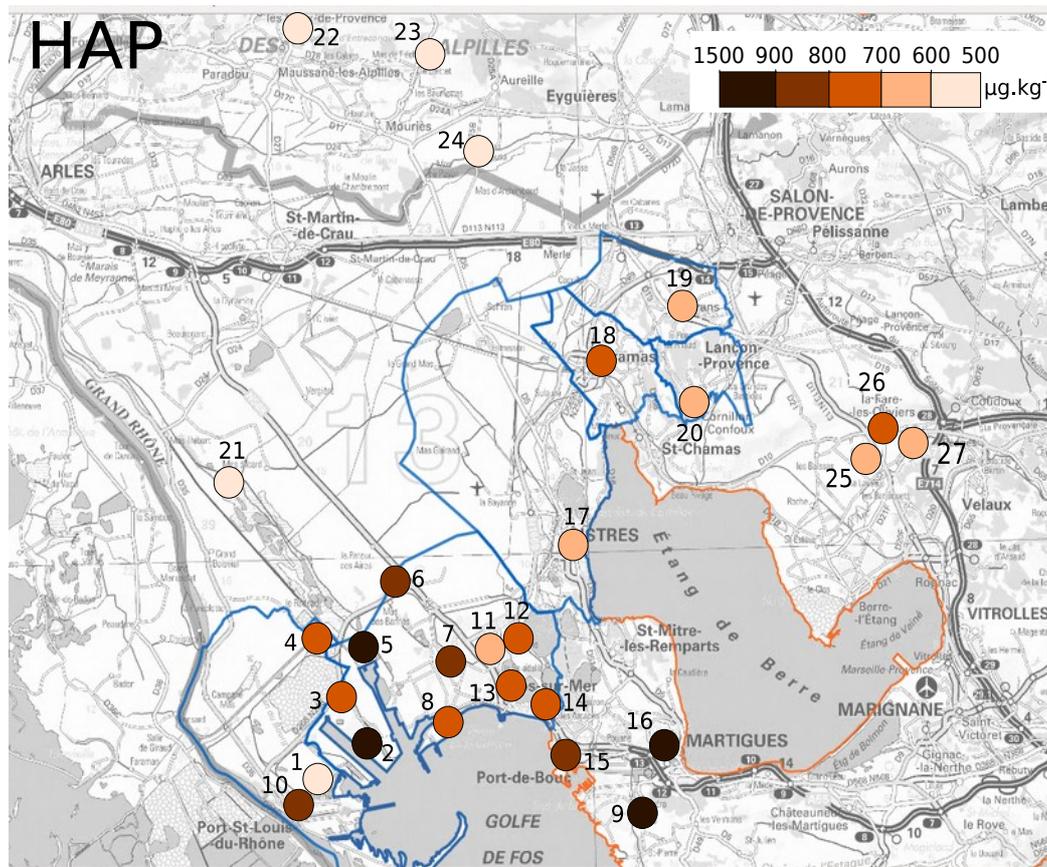


Illustration 23 : Carte représentant les variations des concentrations totales en HAP en 2014 suivant la localisation des stations.

C'est encore dans la zone industrielle qu'est observée la plus grande disparité géographique et la plus forte variabilité inter-annuelle avec, notamment, des valeurs extrêmement élevées pour les stations de Goulevielle, Caban et Port-St-Louis en 2011-2012.

II.3. Distribution géographique

La répartition géographique des HAP totaux en 2014 dans les thalles de *X. parietina* peut être visualisée sur la carte présentée en Illustration 23.

Les teneurs en HAP_{tot} au niveau du complexe industriel de Lavéra (stations 9-Lavéra et 16-Martigues) et au sein de la zone industrielle de Fos (particulièrement Goulevielle et Tonkin) sont plus importantes que celles retrouvées dans les stations de références. On observe l'influence des centres industriels avec la distance par une décroissance des valeurs qui sont moins élevées dans les stations 21 à 24 (Vigueirat, Alpilles). Un impact significatif du trafic routier ou du chauffage ne peut toutefois être écarté en 2014 compte tenu des concentrations élevées mesurées à Martigues, Port-de-Bouc, Port-St-Louis et Miramas.

II.4. Variations dans le temps

Les prélèvements et analyses des années 2011 à 2013 ont été effectués par le bureau d'étude Air Lichens alors que les prélèvements et analyses de 2014 ont été réalisés par l'IECP. Afin de vérifier la cohérence des mesures 2014 avec celles pratiquées entre 2011 et 2013, les variations de concentrations en HAP_{tot} pour chaque année ont été représentées sur l'illustration 24.

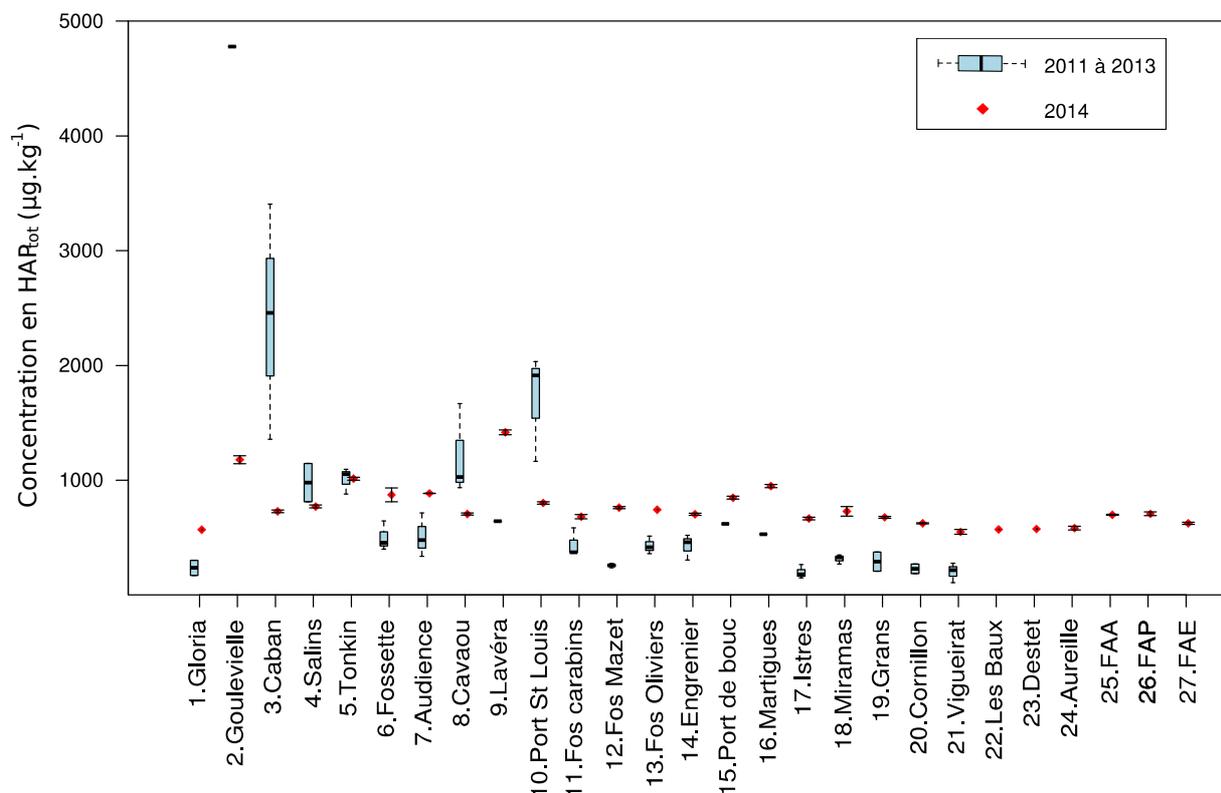


Illustration 24 : Variations des concentrations en HAP_{tot} ($\mu\text{g.kg}^{-1}$) entre 2011-2013 et 2014.

On constate une augmentation des concentrations en HAP_{tot} en 2014 pour toutes les stations situées en dehors de la ZIP (d'un facteur 2 pour la station du Vigueirat par exemple). Plus généralement, les concentrations varient moins et tendent à s'homogénéiser entre les stations en 2014 (entre 600 et 1 500 $\mu\text{g.kg}^{-1}$), alors que les valeurs de 2011 à 2013 sont plus disparates, au sein de la ZIP (entre 100 et 4 800 $\mu\text{g.kg}^{-1}$), comme entre ZIP et sites éloignés.

Ce changement peut être expliqué par la date de prélèvement des échantillons. Pour la campagne 2014, le prélèvement a été effectué début janvier 2015 (période de chauffage individuel prononcé, de brûlages agricoles et autres), alors que lors des années 2011 à 2013, les prélèvements ont été réalisés en novembre ou décembre (qui marque le début de la période de chauffage dans la région, et aussi le début de la période de brûlages). Les lichens intégrant l'accumulation des polluants sur plusieurs semaines ou quelques mois, pourraient donc présenter une accumulation plus importante en janvier après 2-3 mois d'hiver qu'en novembre ou début décembre, début de la période hivernale. D'autant plus que Kodnik and al. (2015)^[52] ont montré une importante variation de concentration en HAP (facteur de 5,8) entre l'été et l'hiver mesurés dans des échantillons de lichens fruticuleux transplantés au nord-est de l'Italie, due au changement des principales sources d'émissions (très forte réduction de la combustion de bois domestique et conditions météorologiques différentes). Les niveaux de 2012, mesurés le plus tôt dans l'hiver (novembre) par rapport aux autres années présentent d'ailleurs les valeurs les plus faibles notamment pour les sites éloignés, pour lesquels ces contributions sont les plus importantes proportionnellement.

L'étude de la variabilité saisonnière étendue sur l'année avec des périodes de mesures tous les 3 mois environ devrait permettre de vérifier cette hypothèse.

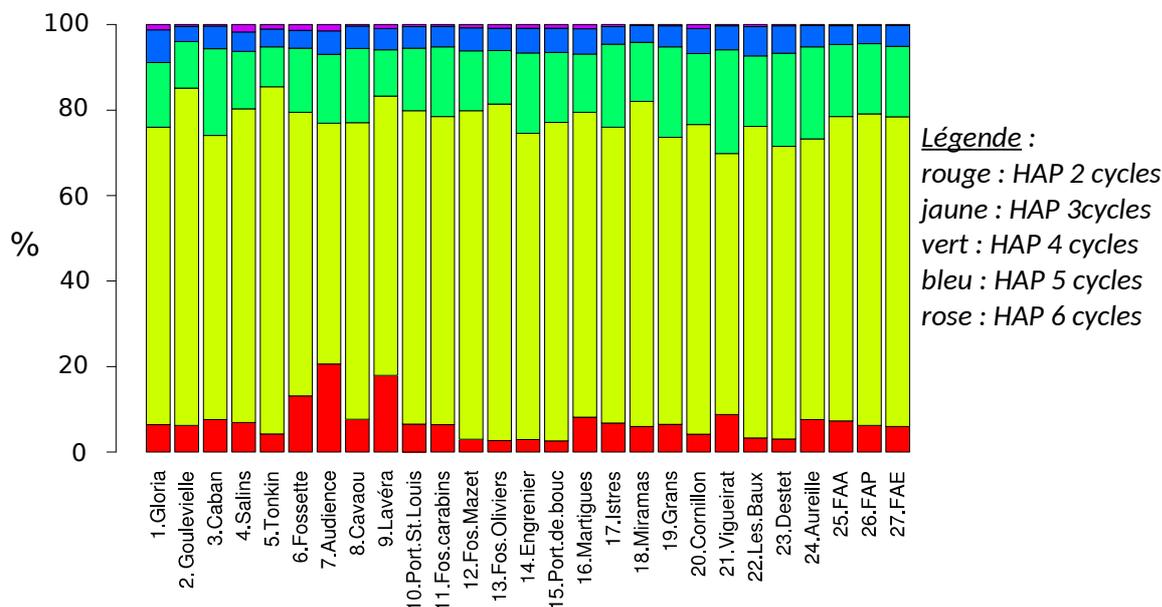


Illustration 25 : Répartition relatives des HAP selon le nombre de cycles pour l'ensemble des stations.

II.5. Typologies de l'imprégnation de *X. parietina*

II.5.a. Zone de Fos-sur-Mer

Pour mettre en relation la répartition géographique des stations suivant le nombre de cycles des HAP et de déterminer éventuellement des typologies similaires, des profils en HAP ont été réalisés (Illustration 25). Seulement les résultats de l'année 2014 ont été pris en compte puisque des variations non négligeables ont été constatées (cf. paragraphe précédent, II.4). Qu'elles soient dues à la méthode ou à un effet de saison, cela introduit une variable supplémentaire qui induit un biais potentiel dans l'analyse statistique.

Globalement, ce sont les HAP à 3 cycles qui sont les plus représentés sur la zone d'étude (à hauteur de 71 % en moyenne sur l'ensemble des congénères). Les sites de la ZIP de Fos-sur-Mer et du complexe industriel de Lavéra ne se distinguent pas particulièrement des autres sites d'étude, à part une présence plus importante (bien que limitée) pour les HAP à 6 cycles. Aussi, on peut noter un profil particulier pour la Fossette, Audience et Lavéra avec des niveaux plus élevés en naphtalène.

De faibles différences ont été constatées sur la répartition du nombre de cycles de HAP dans chaque station. Pour affiner l'interprétation, une ACP a été réalisée sur l'ensemble des congénères (Illustration 26).

Il est à noter que la composante 2 est également significative dans la variance entre les mesures (60,78 % de variabilité des données pour la composante 1 et 34,09 % pour la composante 2). Quatre groupes peuvent être séparés principalement suivant 4 congénères : le phénanthrène, l'acénaphthène, l'acénaphthylène et le benzo(a)anthracène. Les stations situées en zone industrielle apparaissent plutôt spécifiées par des teneurs en acénaphthène (2 : Goulevielle, 3 : Caban, 4 : Salins, 5 : Tonkin et 8 : Cavaou).

L'analyse ACP ne permettant pas de définir distinctement des groupes de stations de manière pertinente, les profils des groupes établis plus arbitrairement suivant l'emplacement des sites (zone industrielle, zone urbaine et sites de références, Tableau 2) ont été représentés sur l'illustration 27.

D'une manière générale, les profils sont équivalents suivant ces différents groupes. Néanmoins, les sites des zones industrielles présentent une concentration plus élevée en naphtalène et, au contraire, plus faible en acénaphthylène. A l'inverse, les stations éloignées des zones industrielles sont plutôt caractérisées par une présence plus importante en acénaphthylène et benzo(a)anthracène.

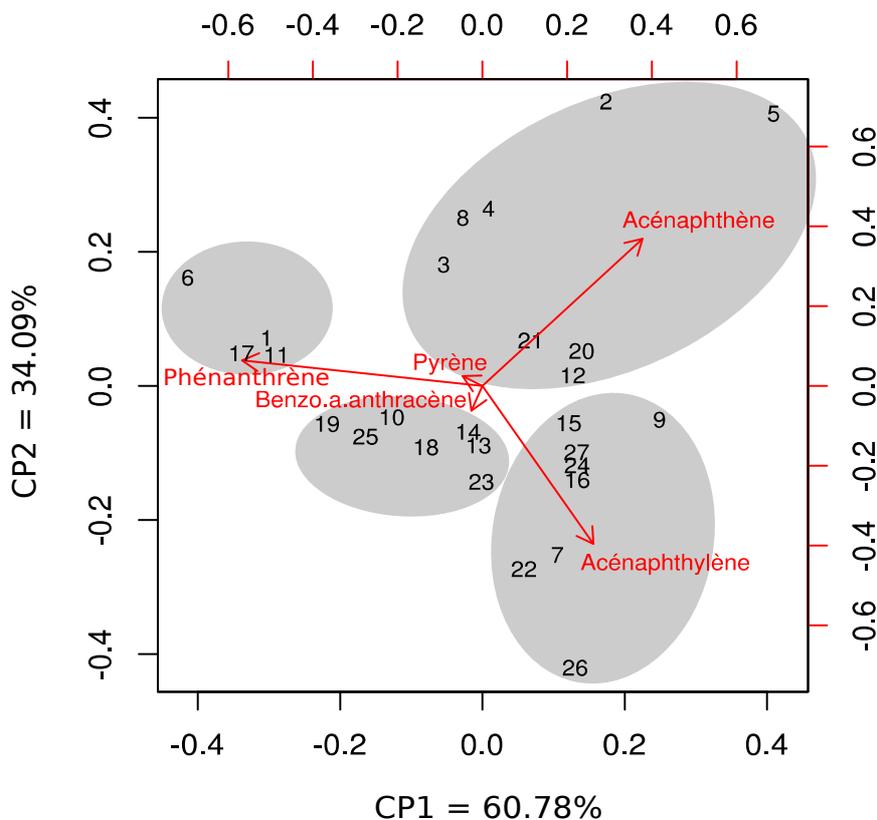


Illustration 26 : ACP des concentrations des différents congénères de HAP en 2014 en fonction de la localisation des stations (les autres congénères étant concentrés au centre, ils n'expliquent pas les variations sur les composantes 1 et 2 et n'ont pas été représentés pour une question de lisibilité).

II.5.b. Comparaison avec d'autres zones industrielles

L'étude de Guidotti *et al.* (2001)^[53] a montré que, dans les lichens fruticuleux (*Pseudevernia furfuracea*) de la ville de Rieti en Italie, les concentrations en HAP_{tot} mesurées augmentent de septembre à février (les concentrations varient de 98 à 368 $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ en février 2001), ayant probablement pour origine les systèmes de chauffage domestique. Cette information conforte l'explication de l'augmentation des concentrations en HAP_{tot} de l'année 2014 (cf. paragraphe II.4). Toutefois, seulement 5 HAP sur les 16 de la liste EPA avaient pu être détectés, le phénanthrène, l'anthracène, le fluoranthène, le pyrène et le chrysène (3 et 4 cycles), qui sont semi-volatils et donc susceptibles d'être plus facilement bioaccumulés dans les lichens^[54]. Dans les lichens de la zone de Fos-sur-Mer, les HAP à 3 et 4 cycles sont aussi majoritaires où le phénanthrène est l'un des congénères le plus quantifié mais les quatre autres sont relativement mineurs (Illustration 27).

Par ailleurs, une étude plus récente menée par Augusto *et al.* (2009)^[34] rapporte une plus haute concentration en HAP dans les zones industrielles proches de zones urbaines. L'étude de profils a mis en évidence une haute contribution des HAP à 2, 5 et 6 cycles dans la région industrielle de Sines, au Portugal, signature de combustions des HAP, et une haute contribution des HAP à 2 cycles, significative d'une origine pétrochimique (HAP présents dans les produits pétroliers bruts). En comparaison, les profils en HAP dans les stations industrielles ici (La Fossette, Audience et Lavéra principalement) sont aussi caractérisées par une augmentation de naphthalène (HAP à 2 cycles), suggérant une origine pétrochimique (Illustration 25).

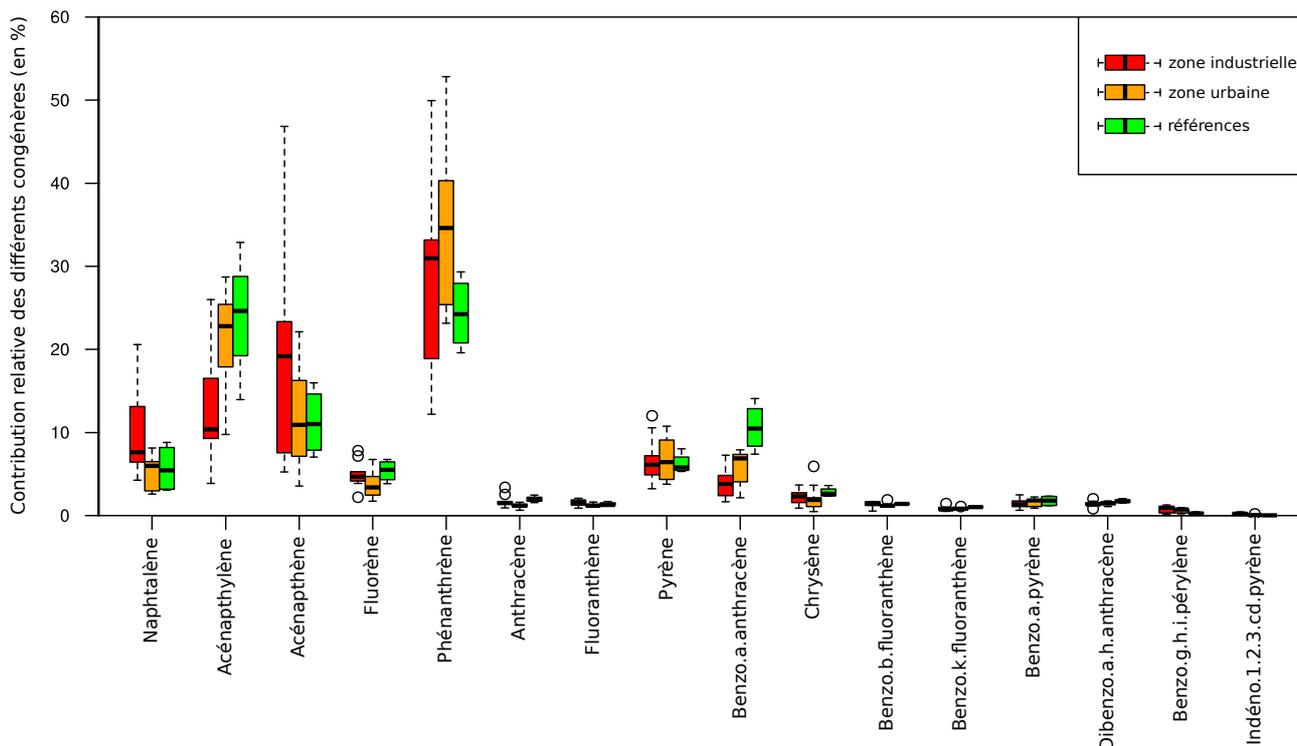


Illustration 27 : Profil des 16 congénères HAP suivant la répartition géographique des sites d'étude en 2014.

De même, Shukla et al. (2012)^[55] ont montré que les lichens foliacés collectés dans les zones industrielles de Stirton (Inde) sont enrichis en HAP à 2, 5 et 6 cycles, alors que ceux collectés dans les zones urbaines semblent plutôt enrichis en HAP à 4 cycles. A titre comparatif, les HAP à 4 cycles sont plus représentés dans les sites éloignés de la ZIP de Fos (en moyenne 18 % du total des HAP contre 14 % dans la ZIP), ce qui semble aller dans le même sens.

Dans cette même étude, des calculs de ratios ont été effectués pour distinguer les sources pétrochimiques de combustions :

- si le ratio anthracène/(anthracène + phénanthrène) est < 0.10, alors c'est un indicateur de source pétrochimique. S'il est > 0.10, cela indique une dominance de combustion de matières organiques.
- si le ratio fluoranthène/(fluoranthène + pyrène) est > 0,5, c'est un indicateur de la combustion de l'herbe, bois et charbon.

- les ratios fluoranthène/pyrène et phénanthrène/anthracène sont aussi utilisés dans d'autres études^{[56][57][58]}^[59]. Si le ratio fluoranthène/pyrène est <1 et le ratio phénanthrène/anthracène est <10, alors cela indique plutôt une pollution aux HAP par les émissions des véhicules et les activités humaines (industrielles et domestiques). Le ratio phénanthrène/anthracène > 10 est caractéristique d'une pollution aux HAP d'origine pétrogénique. Par le calcul de ces ratios, ils ont montré que la combustion était la signature dominante des pollutions aux HAP dans les sites industriels et urbains, alors que les sites péri-urbains sont caractérisés par des HAP d'origine pétrochimique. Fernández et al. (2011)^[58] ont également utilisé ces ratios et ont suggéré que les sources majeures des HAP à Caracas au Venezuela étaient d'origines anthropiques : pétrochimiques et surtout issus des processus de combustion. Dans la ZIP de Fos et les villes en périphéries (<10km), ces mêmes ratios ont été calculés mais ne montrent aucune différence sur le territoire, uniquement une source d'origine pétrochimique (pétrole brut) et non des processus de combustion, comme démontré dans les études précédemment citées.

II.6. Comparaison avec les mesures physico-chimiques atmosphériques

L'objectif de la biosurveillance par les lichens est de refléter les teneurs atmosphériques réelles. Il est donc particulièrement intéressant de les comparer avec les données atmosphériques quand les stations sont disposées sur le même site et à la même période. Les comparaisons de profils ont été effectuées à Fos-sur-Mer, seule station AirPACA disposant de mesures de HAP dans la zone couverte par l'étude des lichens, de 2011 à 2013 (Illustration 28).

Les profils de 2011 et 2012 sont très ressemblants entre les PM 10 et les lichens. Quelques différences sont à noter pour quelques HAP en 2013 (benzo(a)anthracène et chrysène), où ils sont plus présents dans les lichens.

Ainsi, d'une manière générale, les teneurs dans les lichens reflètent bien les niveaux en HAP présents dans l'air. Ce sont donc de très bons indicateurs, du moins pour *X. parietina* en région méditerranéenne (influencée par l'industrie et le climat). Aucune donnée bibliographique ne fournit d'information sur les comparaisons entre les teneurs en HAP dans les lichens et celles dans les relevés atmosphériques de la même station sur la même période. Les résultats montrés ici sont donc d'une grande importance pour la biosurveillance de la qualité de l'air pour les lichens en ce qui concerne les HAP.

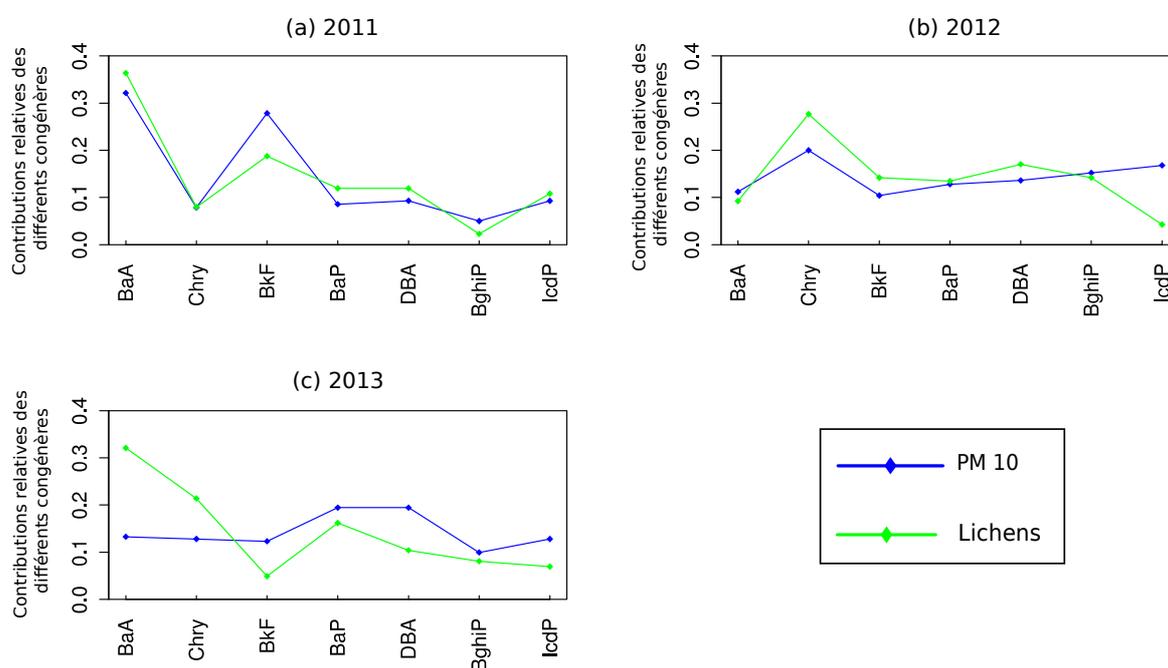


Illustration 28 : Profils des mesures de HAP dans les échantillons de lichens et des mesures atmosphériques (PM 10) à Fos-sur-Mer en (a) 2011, (b) 2012 et (c) 2013.

III. Dioxines et furanes (PCDD/PCDF)

III.1. Généralités

Les polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDD) ou dioxines et les polychlorodibenzofuranes (PCDF) ou furanes sont des composés aromatiques polycycliques chlorés de structures chimiques proches. En fonction du nombre d'atomes de chlore et de leur position, on dénombre 75 « congénères » de PCDD et 135 de PCDF. Parmi ces 210 congénères, 17 suscitent un intérêt particulier compte tenu de leur toxicité importante et sont listés par l'OMS (Annexe 7). Ils contiennent au moins 4 atomes de chlore en position 2,3,7,8. La 2,3,7,8-TCDD (tétrachlorodibenzo-*p*- dioxine dite « dioxine de Seveso ») est la plus connue.

Les dioxines et les furanes se forment principalement lors de processus de combustion. Ils peuvent être d'origine naturelle (feux de forêts notamment), mais aussi d'origine anthropique (industrie). Trois industriels sont référencés par l'IREP^[19] pour leurs émissions de PCDD/PCDF dans la ZIP de Fos et ses alentours (ArcelorMittal, Kem One Lavera et Chaux de la Tour, Tableau 2). D'autres modes de formation contribuent à l'émission de dioxines et furanes dans l'environnement, mais en moindre quantité, comme par exemple le chauffage domestique et urbain, les décharges, les feux de transformateurs contenant des polychlorobiphényles (PCB), ou encore le tabagisme.

Les dioxines et furanes provoquent un excès de cancers chez l'Homme. L'effet toxique 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, exprimée en équivalents de toxicité internationaux (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.

Les PCDD/PCDF ne sont pas des polluants réglementés dans l'air ambiant mais ils sont surveillés parce qu'ils sont sujet à des interrogations importantes. Toutefois, les installations d'incinération et de co-incinération de déchets dangereux sont sujettes à une valeur limite de rejets atmosphériques de 0,1 ng_{I-TEQ}.m⁻³ (moyenne journalière, arrêtés du 20 septembre 2002)^[60]. A titre indicatif, la réglementation impose une valeur seuil de 0,1 ng_{I-TEQ}.kg⁻¹ de la somme des PCDD/PCDF dans les denrées alimentaires destinées aux nourrissons et enfants en bas âge^[61].

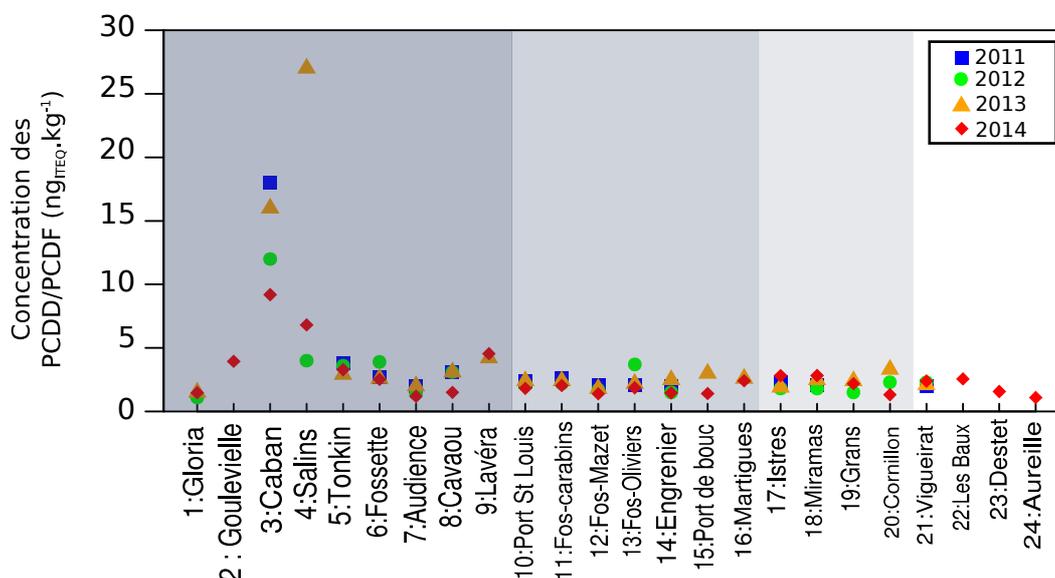


Illustration 29: Concentrations totales en PCDD/PCDF mesurées dans les thalles de *X. parietina* pendant les 4 années de suivi (2011-2014).

III.2. Niveaux de concentration

III.2.a. Zone de Fos-sur-Mer

Pour les 24 stations étudiées sur les 4 années de suivi (les PCDD/PCDF n'ont pas été analysés pour les stations de la Fare-les-oliviers en 2014), les valeurs sont relativement stables d'une année sur l'autre et comprises entre 1,1 et 27 ng_{ITEQ}.kg⁻¹ (Illustration 29). Toutefois, on peut noter une plus grande disparité des concentrations dans les thalles de *X. parietina* prélevés au sein des zones industrielles, comme pour les métaux et les HAP. Aussi, deux stations dépassent la concentration de 10 ng_{ITEQ}.kg⁻¹ en PCDD/PCDF totaux (Caban de 2011 à 2013 et Salins en 2013). Elles sont toutes les deux situées dans le secteur du Caban et témoignent d'un impact localisé lié à l'activité industrielle à proximité. Toutefois, le nombre important de sites industriels émetteurs de dioxines et furanes (notamment deux incinérateurs, un complexe sidérurgique) ne permet pas d'identifier plus précisément les sources.

Les niveaux mesurés en périphéries avoisinantes et éloignées des ZI sont comparables et nettement inférieurs aux sites industriels, étant compris entre 1,5 et 3 ng_{ITEQ}.kg⁻¹ pour la plupart.

III.2.b. Comparaison avec d'autres zones industrielles

Les données de dioxines et furanes dans les lichens restent rares dans la littérature. En effet, la plupart des PCDD/PCDF se retrouvent à des concentrations très faibles dans les matrices environnementales et leur analyse nécessite des équipements très spécifiques et de coût élevé^[34].

Les résultats obtenus sont toutefois cohérents avec les mesures réalisées depuis 15 ans par Giraudeau (2009)^[62] autour d'incinérateurs ou en site reculé.

Augusto et al. (2004, 2009)^[34; 63] présentent des résultats de mesure de PCDD/PCDF chez *X. parietina* compris entre 73 et 1913 ng.kg⁻¹ dans des zones densément peuplées et industrialisées (péninsule de Sétubal, Portugal). A titre de comparaison, les résultats de la zone de Fos-sur-Mer varient entre 26 (Audience, 2014) et 851 ng.kg⁻¹ (Caban, 2013). Cela indique des niveaux parfois élevés dans la ZIP de Fos, mais qui semblent diminuer rapidement avec la distance. La valeur médiane pour la présente étude est comprise entre 49 et 74 ng.kg⁻¹ selon les années pour un total de 74 mesures sur l'ensemble du suivi 2011-2014. La moyenne des concentrations relevées varie entre 80 et 156 ng.kg⁻¹ selon les années, augmentée par les stations les plus impactées (Caban, Salin, Lavéra).

III.3. Distribution géographique

Une carte a été réalisée (Illustration 30) afin de mieux visualiser la répartition des concentrations totales en dioxines et furanes sur la zone d'étude.

La ZIP de Fos (stations 2, 3, 4 et 5) et le complexe de Lavéra (9) apparaissent comme les sites les plus impactés en termes de dioxines et furanes. Les concentrations diminuent très rapidement avec la distance à la ZIP (stations 1, 7, 8 qui sont encore dans la ZIP, ne dépassent pas les 2 ng_{ITEQ}.kg⁻¹), ce qui semble indiquer des retombées localisées en dioxines et furanes à proximité des sources d'émission, mais peu de dispersion au-delà. Certains sites (17, 18, 19, 21 et 22) semblent légèrement plus impactés que les stations situées en périphéries de la ZIP, malgré leur éloignement. Toutefois, ces différences restent minimes.

III.4. Variations dans le temps

Les prélèvements et analyses des années 2011 à 2013 ont été effectués par le bureau d'étude Aair Lichens alors que les prélèvements et analyses de 2014 ont été réalisés par l'IECP. Les variations inter-annuelles sont représentées sur l'illustration 31.

Les concentrations en PCDD/PCDF totaux sont globalement stables, avec peu de variabilité géographique.

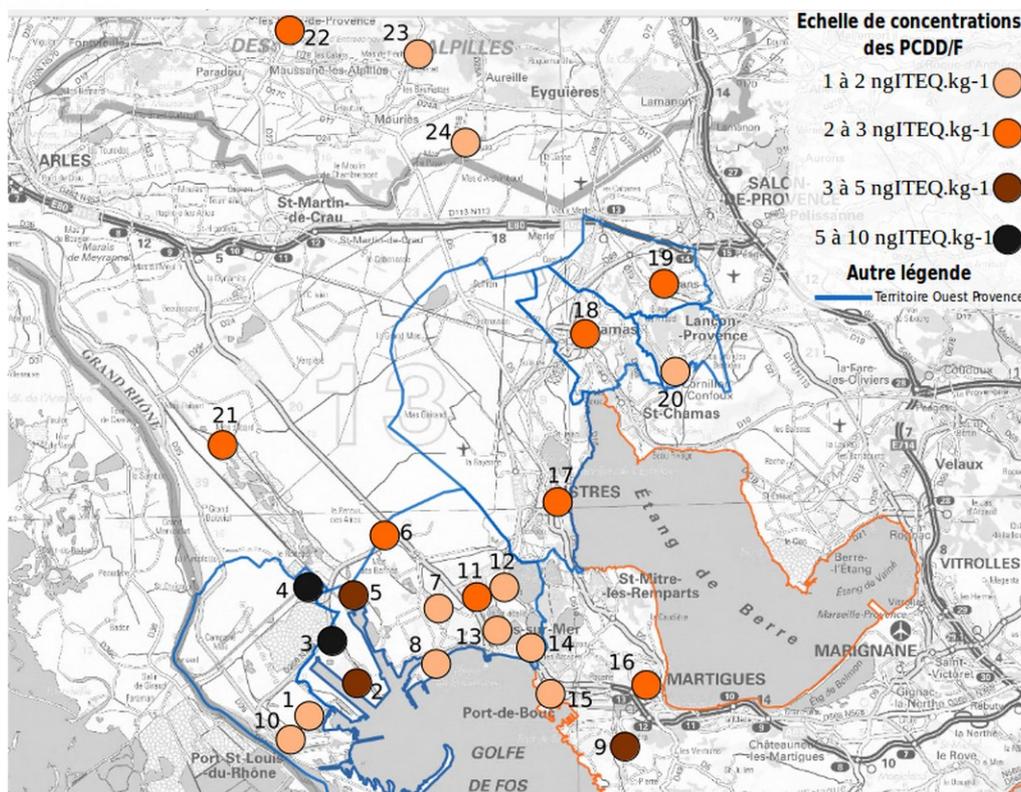


Illustration 30: Carte représentant les concentrations moyennes en PCDD/PCDF sur les 24 sites étudiés entre 2011 et 2014.

A titre indicatif, les valeurs médianes varient entre 2,2 et 2,4 ng_{ITEQ}.kg⁻¹ entre 2011 et 2013 ; en 2014 elle est de 2,1 ng_{ITEQ}.kg⁻¹. Il est à noter que les concentrations en PCDD/PCDF en 2012 et 2014 sont légèrement plus disparates que celles de 2011 et 2013.

Cela montre donc l'absence d'évolution de l'imprégnation et à priori de l'exposition des lichens aux PCDD/F depuis 2011 sur le territoire. Les résultats de 2014 obtenus par l'IECP semblent donc cohérents avec ceux des années précédentes. Le changement de méthodologie adopté en 2014 n'a pas eu a priori d'impact sur les mesures de dioxines et furanes dans les lichens.

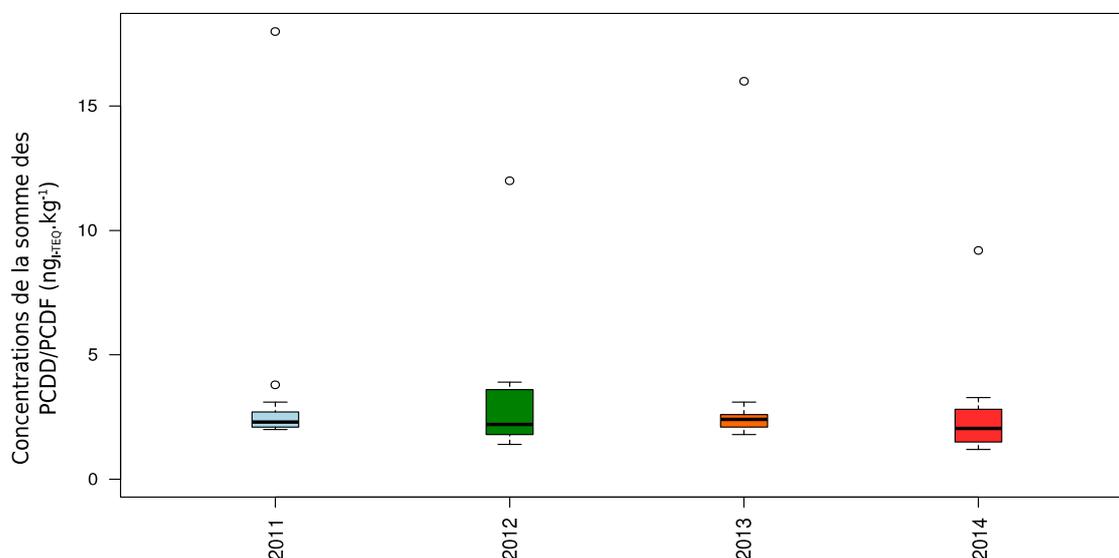


Illustration 31: Variations inter-annuelles des concentrations totales en PCDD/PCFF des 24 stations.

III.5. Typologies de l'imprégnation de *X. parietina*

Pour mettre en évidence une possible corrélation entre des congénères de PCDD/PCDF et dégager certaines typologies suivant les sites d'étude, une analyse en composante principale (ACP) est effectuée (Illustration 32). Elle prend en compte les moyennes des valeurs des années 2011 à 2014 puisque les données des années précédentes sont cohérentes avec celles de 2014.

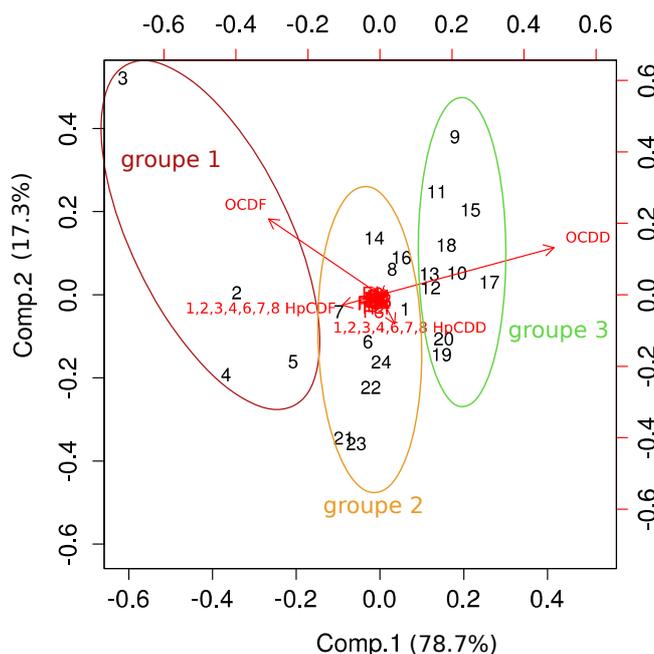


Illustration 32 : ACP des concentrations relatives de PCDD/PCDF pour chaque station (2011 à 2014).

Les stations sont séparées majoritairement suivant la composante 1 (qui représente 78,7% de variabilité des données). Ainsi, trois groupes ont pu être définis (Tableau 8) :

- Le groupe 1 comprend les stations situées en plein cœur de la ZIP de Fos. Elles se démarquent par une contribution plus importante en OCDF.
- Le groupe 2 comprend des stations situées dans la ZIP, mais aussi les stations éloignées comme le Vigueirat (21) et les Alpilles (22, 23, 24).
- Enfin, le groupe 3 inclut les stations situées en majorité dans les zones urbaines en périphérie des activités industrielles, ainsi que la station de Lavéra. Ce groupe est caractérisé par l'OCDD.

Tableau 8 : Les différents groupes obtenus par l'ACP concernant les PCDD/PCDF

Groupe 1	Groupe 2	Groupe 3
2 : Goulevielle	1:Gloria	9:Lavéra
3:Caban	6:Fossette	10:Port St Louis
4:Salins	7:Audience	11:Fos-carabins
5:Tonkin	8:Cavaou	12:Fos-Mazet
	14:Engrenier	13:Fos-Oliviers
	16:Martigues	15:Port de bouc
	21:Vigueirat	17:Istres
	22:Les Baux de Provence	18:Miramas
	23:Destet	19:Grans
	24:Aureille	20:Comillon

Par ailleurs, le rapport de la concentration en furanes sur celle des dioxines a été calculé pour chaque station (Tableau 9), et un lien a pu être établi avec les résultats de l'ACP précédente.

Tableau 9: Tableau donnant les valeurs du rapport PCDF/PCDD pour chaque station. En rouge le rapport PCDF/PCDD est supérieur à 1, en orange il est compris entre 0,5 et 1, et en vert il est inférieur à 0,5.

Stations	PCDD totaux (ng/kg)	PCDF totaux (ng/kg)	PCDF/PCDD
1:Gloria	24.670	12.467	0.505
2 : Goulevielle	46.479	56.448	1.214
3:Caban	166.049	532.588	3.207
4:Salins	99.232	195.793	1.973
5:Tonkin	27.290	31.564	1.157
6:Fossette	33.120	23.847	0.720
7:Audience	22.155	17.469	0.788
8:Cavaou	49.619	30.268	0.610
9:Lavéra	240.061	86.418	0.360
10:Port-Saint-Louis	61.678	20.839	0.338
11:Fos-carabins	42.585	17.100	0.402
12:Fos-Mazet	35.419	15.932	0.450
13:Fos-Oliviers	68.663	26.903	0.392
14:Engrenier	40.141	25.297	0.630
15:Port de bouc	81.881	27.113	0.331
16:Martigues	55.041	28.084	0.510
17:Istres	54.990	14.106	0.257
18:Miramas	57.776	20.893	0.362
19:Grans	33.378	11.524	0.345
20:Comillon	39.843	14.159	0.355
21:Vigueirat	18.668	14.624	0.783
22:Les Baux de Provence	27.625	14.541	0.526
23:Destet	17.374	9.954	0.573
24:Aureille	19.228	9.298	0.484

Les groupes déterminés par l'ACP peuvent être reliés à la valeur du rapport PCDF/PCDD de leurs stations : le groupe 1 correspond aux stations ayant un rapport supérieur à 1 et donc dominé par les furanes, le groupe 2 aux stations ayant un rapport compris entre 0,5 et 1, et le groupe 3 correspond aux stations ayant un rapport inférieur à 0,5 nettement dominé par les dioxines.

Une fois les groupes définis, les profils détaillés en dioxines furanes de chacun des 3 groupes ont été représentés sur l'illustration 33.

Le groupe 1, composé de stations situées en plein cœur de la ZIP de Fos, se caractérise donc par une plus grande proportion en furanes qu'en dioxines, notamment d'OCDF et de 1,2,3,4,6,7,8HpCDF. D'importantes variations inter-annuelles ont été constatées dans ce groupe spécifiquement, pouvant s'expliquer par la proximité des sources d'émissions de dioxines/furanes par rapport aux lieux de prélèvement, et donc une forte dépendance de l'imprégnation à l'activité et aux conditions météorologiques qui ont précédé le prélèvement (Illustration 8).

Les proportions de furanes et de dioxines sont à peu près équivalentes dans le groupe 2 (les furanes étant légèrement inférieurs). Dans ce groupe sont réunies des stations de la zone industrielle avec le site de

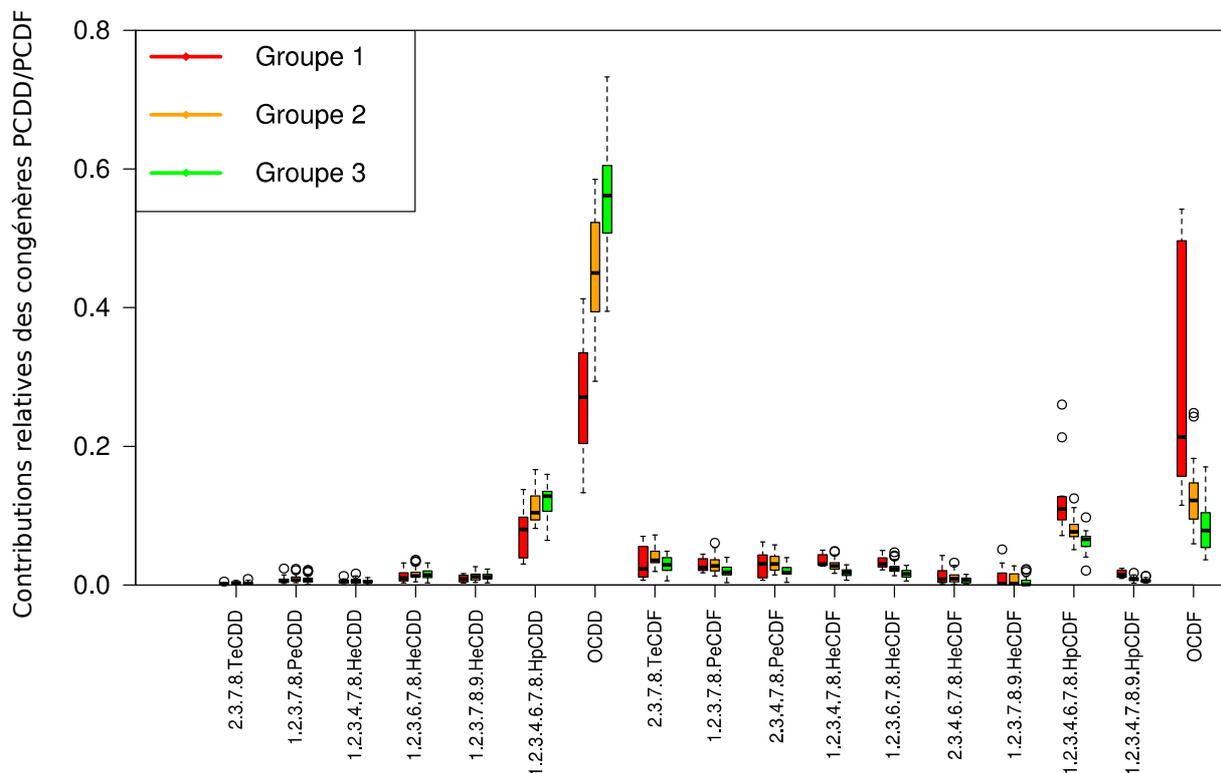


Illustration 33 : Profils PCDD/PCDF des différents groupes définis par l'ACP.

référence (Vigueirat) et les stations les plus éloignées (les Baux, Destet et Aureille). La cohabitation de ces sites géographiquement antagonistes dans un même groupe peut s'expliquer par le fait que, la présence des lichens dans un milieu naturel et éloignés de centres urbains sont peu exposés aux pollutions, mais que cette faible exposition provient essentiellement de la ZIP, induisant des profils similaires.

La station située au sein du complexe de Lavéra se distingue par une proportion en OCDF nettement majoritaire (17 %) par rapport aux autres congénères du groupe 3, comme par exemple à Port-St-Louis (0,8%) (Annexe 14). Ce profil particulier, et notamment cette augmentation en OCDF, peut s'expliquer par les activités industrielles du complexe de Lavéra, mais qui sont différentes de celles de la ZIP de Fos.

III.6. Comparaison avec les mesures physico-chimiques atmosphériques

L'objectif de la biosurveillance par les lichens est de refléter les teneurs atmosphériques. Il est donc essentiel de les comparer avec les mesures atmosphériques disponibles. Les comparaisons de profils ont été effectués à Fos-sur-Mer, Port-Saint-Louis-du-Rhône et Port-de-Bouc sur la période 2011-2012 (Illustration 34).

On observe que les profils des mesures dans les lichens (courbe bleue) et des mesures atmosphériques (courbes rouges et vertes) sont très proches. Il est à noter que le profil PCDD/PCDF des lichens à Port-de-Bouc est réalisé sur les années 2013-2014 et non sur les années 2011-2012 (d'autant plus que la station de mesure d'AirPACA est située à proximité du canal de Port-de-Bouc alors que les relevés lichéniques ont été effectués en plein centre ville, à 1,2 km de différence).

Les lichens reflètent donc bien, une fois de plus, les mesures atmosphériques. Ce sont donc de très bons indicateurs de la teneur moyenne en PCDD/PCDF dans l'air, du moins dans les limites de la présente étude (influence industrielle et climat méditerranéen).

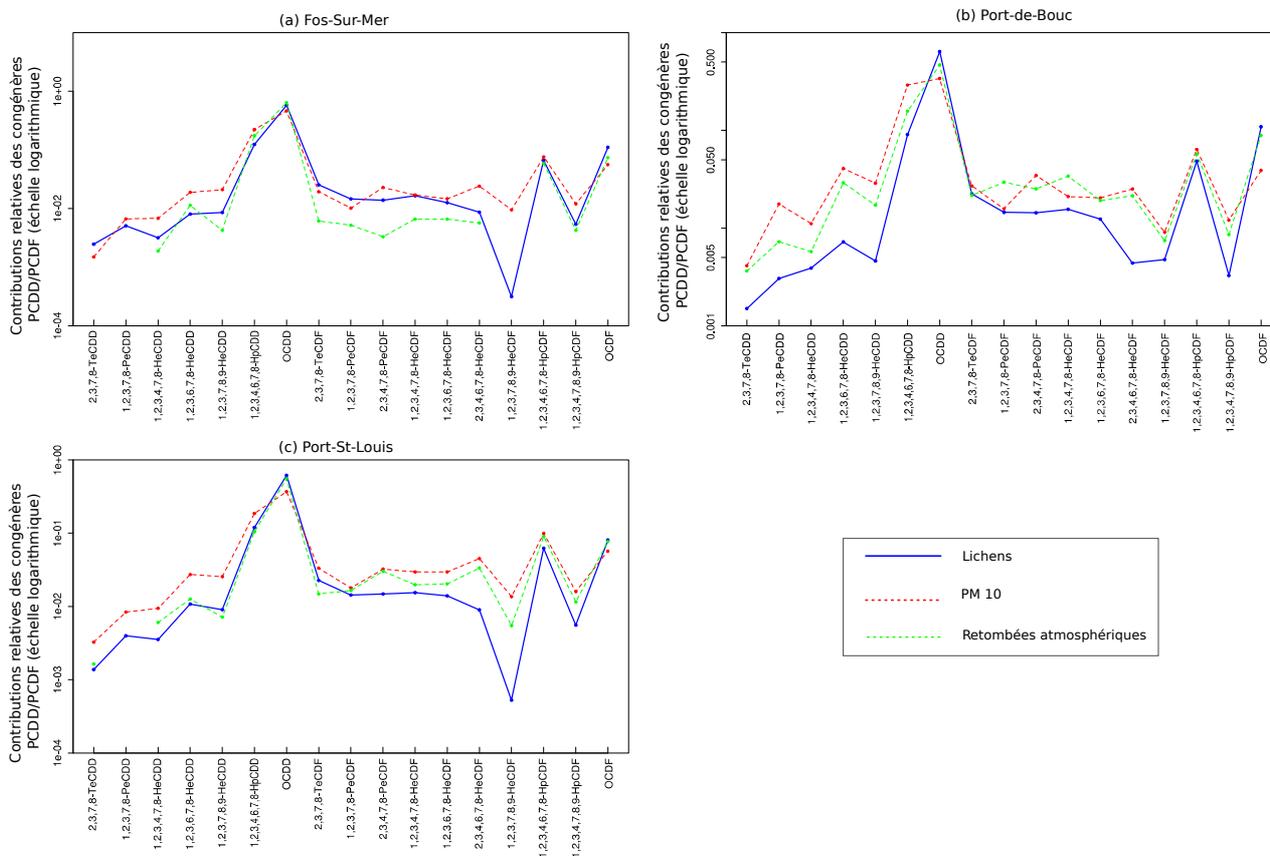


Illustration 34 : Comparaison des profils PCDD/PCDF dans les lichens et des mesures atmosphériques (PM10 et retombées) à (a) Fos-sur-Mer (2011-2012), (b) Port-de-Bouc (2011-2012 mesures atmosphériques, 2013-2014 lichens) et (c) Port-Saint-Louis (2011-2012). Échelles logarithmiques.

IV. PolyChloroBiphényles (PCB)

IV.1. Généralités

Les polychlorobiphényles (PCB) sont des composés aromatiques organochlorés dérivés du biphenyle, synthétisés sous forme de mélanges, de formule chimique $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$ (avec $1 \leq n \leq 10$). Ils forment une famille de composés ayant la même structure chimique (chaque noyau phényle pouvant comporter jusqu'à 5 atomes de chlore en substitution des atomes d'hydrogène). Selon le nombre et la position des atomes de chlore, il en existe 209 congénères^[64]. Chaque PCB est ainsi usuellement défini par un numéro entre 1 et 209, selon la nomenclature IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Les 209 congénères de PCB sont répartis selon 2 catégories, les PCB de type dioxine (PCB dioxine-like ou PCB-DL) et les autres PCB (PCB non dioxine-like ou PCB-NDL) établies en prenant en compte uniquement leurs effets tératogènes (Annexe 8). Les PCB de type dioxine ont une configuration plane, très comparable aux dioxines. Parmi ceux-ci, 12 sont considérés comme les plus toxiques pour la santé (4 ortho : 77, 81, 126 et 169 ; et 8 non-ortho : 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167 et 189). Néanmoins, ils sont les moins abondants dans les mélanges industriels comme dans les matrices environnementales. En 1982, 7 PCB (PCB indicateurs) parmi les 209 congénères ont été sélectionnés par le Bureau Communautaire de Référence de la Commission Européenne (Bruxelles) comme étant les composés à rechercher en priorité dans les analyses de matrices organiques du fait de leur persistance et de leur abondance dans l'environnement ainsi que de leurs propriétés toxicologiques. Les PCB_i représentent près de 80 % des PCB totaux : le plus souvent les 138, 153 et 180.

Les PCB dans l'atmosphère se retrouvent en majorité sous forme gazeuse : seulement 7 à 32 % des congénères sont fixés sur les aérosols particulaires, cette fraction augmentant avec le nombre de chlore des molécules. La volatilisation des PCB s'intensifie en été^[64]. En conséquence, les concentrations dans l'air augmentent à cette période, notamment pour les composés les plus volatils. Ce sont des polluants ubiquitaires et persistants, très peu biodégradables (Annexe 8).

La pollution environnementale par les PCB est diffuse et d'origine strictement anthropique. D'une manière schématique, les sources de contamination peuvent être classées en deux grandes catégories :

- les sources historiques dues à la production/utilisation de PCB entre 1929 et 1987 (sols et sédiments contaminés par exemple)^[65];
- les sources actuelles qui contiennent encore des PCB dans l'environnement (utilisation d'appareils mis en

Tableau 10 : Types de PCB utilisés en fonction des différentes applications^[68].

UTILISATION	TYPE D'AROCLOR
SYSTEMES CLOS	
Transformateurs électriques	1242, 1254, 1260
Condensateurs électriques	1221, 1254, 1016
SYSTEMES SEMI-CLOS	
Fluides caloporteurs	1242
Fluides hydrauliques	1232, 1242, 1248, 1254, 1260
SYSTEMES OUVERTS	
Adhésif	1221, 1232, 1242, 1248, 1254
Plastifiant des caoutchoucs	1231, 1232, 1242, 1248, 1254, 1264
Plastifiant pour encaustiques	1242, 1254, 1268
Anti-poussières, antistatiques	1242, 1254, 1268
Adjuvant des encres	1254
Adjuvant des huiles de coupe	1254
Adjuvant des huiles de moteur	1260
Adjuvant de produits phyto-sanitaires	1254, 1260
Photocopies au carbone	1242
Huile à immersion pour microscopes	1260
Plastifiant de résine synthétique	1248, 1254, 1260, 1262, 1268

service avant 1987 par exemple, décharges, incinération accidentelle). Le chauffage au bois résidentiel apparaît également être une source d'émission de PCDD/PCDF et PCB^[66].

Du point de vue économique, entre 1955 et 1984 en France, 60 000 tonnes de PCB ont été vendus au secteur des matériaux électriques^[67]. Parmi ces 60 000 tonnes, l'utilisation était répartie de la manière suivante : 52 000 tonnes employées dans les transformateurs ; 5 000 tonnes dans les condensateurs de puissance et 3 000 tonnes dans les « petits » condensateurs (électroménager, éclairage).

Différents mélanges commerciaux (Aroclor 1221, 1232, 1016, 1242, 1248, 1254, 1260, 1262) peuvent être caractérisés par leur degré de chloration (Tableau 10). Les deux derniers chiffres correspondent au pourcentage massique de chlore dans le mélange. Par exemple, 60 % de la masse de l'Aroclor 1260 est constituée de chlore ; les deux premiers chiffres correspondent au nombre d'atomes de carbone présents dans la molécule.

Des expositions à des doses élevées de PCB peuvent provoquer des effets cutanés ou oculaires. Les PCB sont classés comme perturbateurs endocriniens et cancérigènes probables^[69].

La production et l'utilisation des PCB sont interdites en France depuis 1987, mais l'utilisation des appareils mis en service avant 1987 et contenant moins de 500 ppm de PCB reste autorisée. Les PCB ne sont pas réglementés concernant les rejets atmosphériques.

IV.2. Niveaux de concentration

Les analyses en PCB ont été menées sur 18 congénères portant 3 à 7 atomes de chlore (Cl), soit les 6 PCB indicateurs, PCB_i ainsi que les 12 PCB-DL. Parmi ces 18 congénères recherchés, 9 PCB-DL n'ont jamais été détectés (PCB 77, 81, 114, 126, 156, 157, 167, 169, 189), dont notamment les congénères PCB 126 et PCB 169 qui sont considérés comme les PCB-DL les plus toxiques. Seulement 4 stations ont été étudiées en 2012 et 2013 (Caban, Port-Saint-Louis, Fos-sur-Mer et Vigueirat), puis 13 stations en 2014.

Les concentrations totales en PCB entre 2012 et 2014 sont comprises entre 1 270 (Vigueirat en 2012) et 16 430 pg.g⁻¹ (la Fare-aérodrome en 2014) (Illustration 35). Les écarts entre les teneurs dans les stations situées en plein cœur de la ZIP et celles plus éloignées (comme Miramas ou Grans) semblent se réduire et

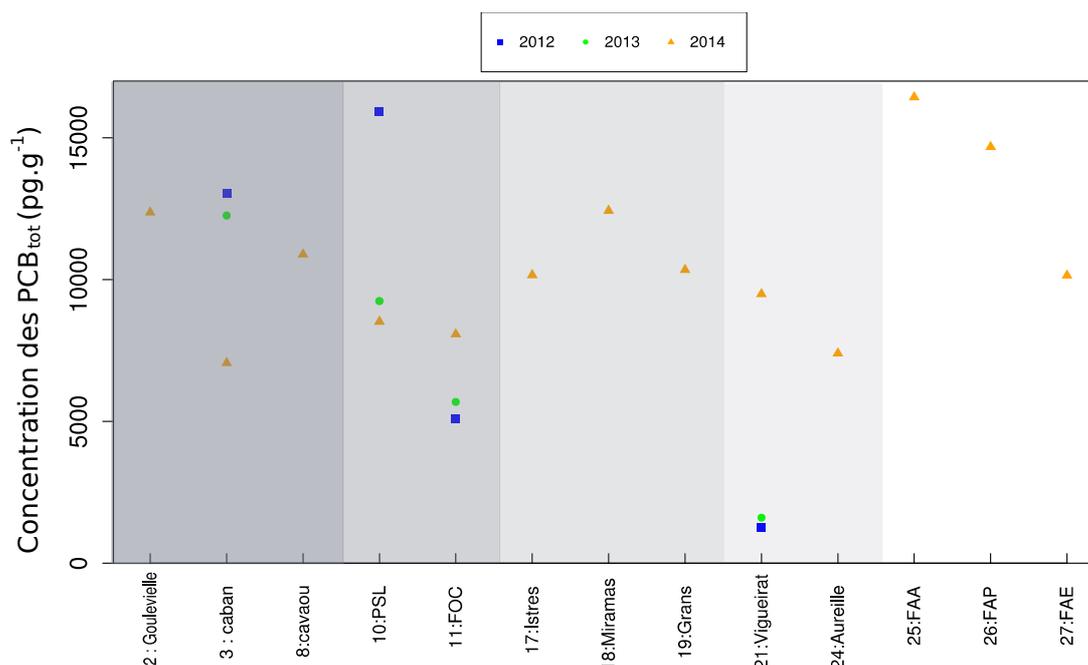


Illustration 35 : Concentrations totales en PCB mesurées dans les thalles de *X. parietina* (pg.g⁻¹) pendant les 3 années de suivi (2012-2014).

tendre vers une valeur moyenne ($10\ 615\ \text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$). En 2014, les lichens des stations de la Fare-les-Oliviers sont particulièrement riches en PCB, parfois plus que dans ceux de la ZIP ($16\ 430\ \text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour la Fare-aérodrome contre $13\ 054\ \text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ à Goulevielle par exemple).

IV.3. Distribution géographique

La répartition géographique en PCB totaux dans les thalles de *X. parietina* en 2014 peut être visualisée sur la carte présentée en Illustration 36.

Il est noté que les stations de La Fare-les-Oliviers, Miramas et Goulevielle apparaissent comme les sites les plus contaminés en PCB. Cela met en évidence que les zones industrielles ne sont pas nécessairement les plus impactées en terme de PCB, mais que même les villes éloignées ($> 10\ \text{km}$) sans activité industrielle apparente se retrouvent avec des concentrations en PCB similaires ou même plus élevées. En revanche, pour les stations du Caban, Port-Saint-Louis et Fos-sur-Mer, les concentrations en PCB sont plus faibles malgré leur situation dans ou à proximité de la ZIP ($< 10\ \text{km}$).

Les fortes teneurs en PCB totaux retrouvées à La Fare-les-Oliviers pourraient s'expliquer par la proximité d'une décharge, potentiellement source de relargage de PCB dans l'atmosphère environnant, mais cela reste à confirmer par d'éventuelles études plus approfondies. D'autre part, si le chauffage individuel et la combustion de bois sont des sources significatives de PCB dans la région, l'impact de la saisonnalité peut également avoir une influence significative.

IV.4. Variation dans le temps

En 2012 et 2013, ce sont les stations de Caban et Port-Saint-Louis qui sont les plus riches en PCB totaux (Illustration 37). En revanche, en 2014 une diminution est à noter pour ces deux stations et à l'inverse, une augmentation des teneurs au Vigueirat (station de référence) et à Fos-sur-Mer. D'un point de vue général, il existe moins de disparités concernant les teneurs en PCB entre ces 4 stations en 2014 que pour les années précédentes (teneurs de 2014 comprises entre $7\ 063$ et $9\ 492\ \text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ contre $1\ 270$ et

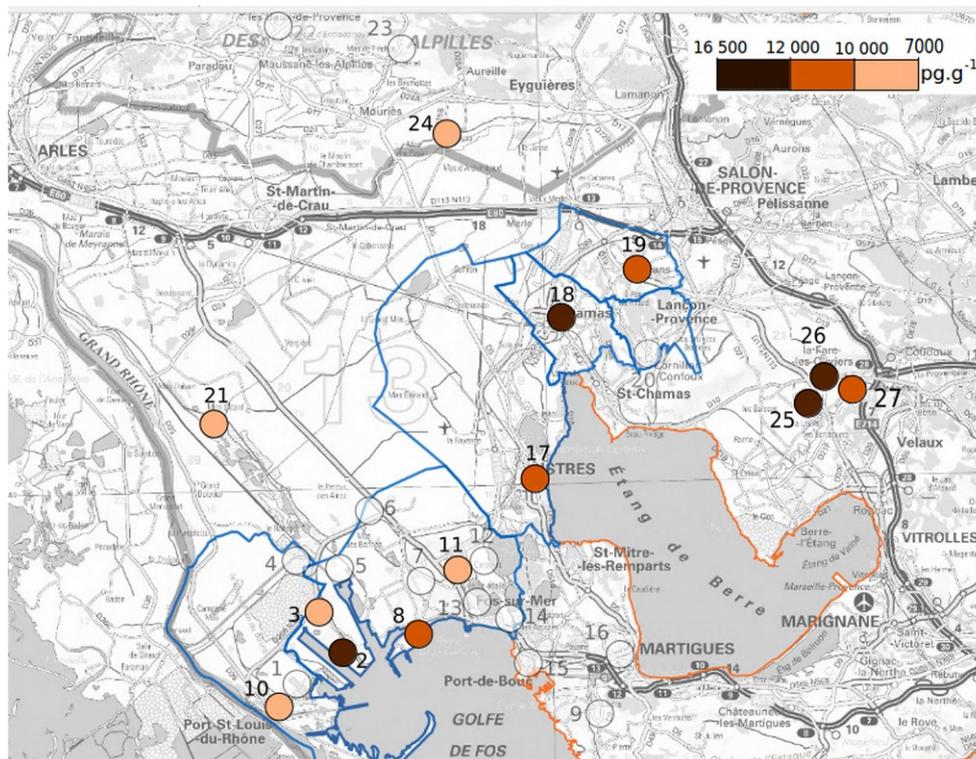


Illustration 36 : Carte représentant les concentrations totales en PCB en 2014 ($\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$) suivant la localisation des sites d'étude.

15 937 pg.g⁻¹ en 2012). Étant donné le changement méthodologique en 2014, et le faible nombre de stations étudiées en 2012-2013, il est difficile d'établir si ces variations sont d'origine méthodologiques ou environnementales, comme l'influence des dates de prélèvement par exemple (novembre et décembre en 2012 et 2013, respectivement, et janvier en 2014).

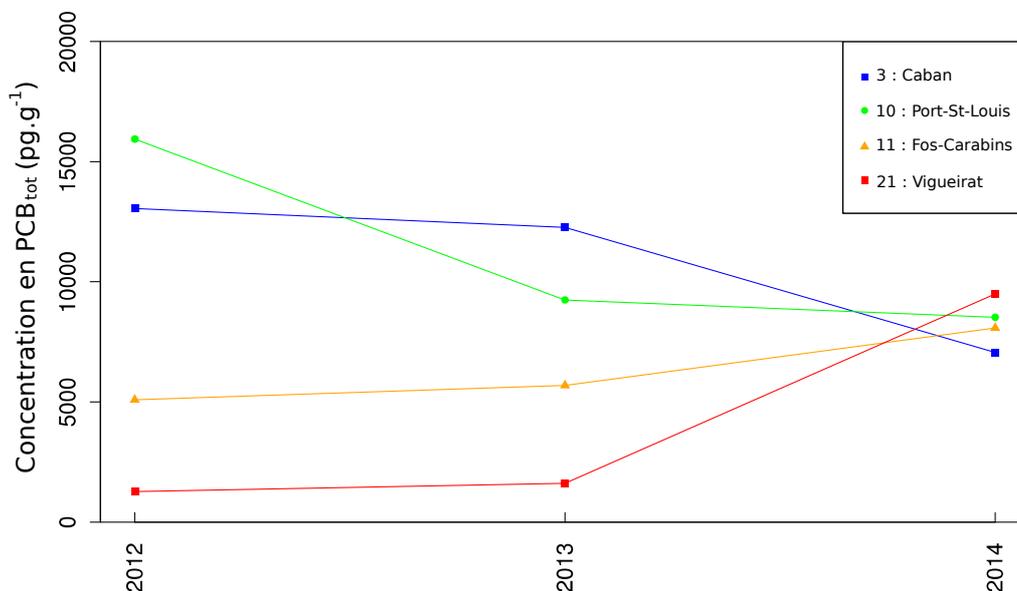


Illustration 37 : Variations inter-annuelles des concentrations totales en PCB entre 2012 et 2014 au Caban, Port-Saint-Louis, Fos-Carabins et Vigueirat.

IV.5. Typologies de l'imprégnation de *X. parietina*

IV.5.a. Zone de Fos-sur-Mer

Pour mettre en relation la répartition géographique des stations et le nombre de chlores des PCB mesurés, et ainsi de déterminer d'éventuelles typologies similaires, des profils ont été réalisés (Illustration 38). Seuls les résultats de l'année 2014 ont été pris en compte en raison des variations importantes et non expliquées constatées conjointement au changement méthodologique et du nombre de stations est très différent entre 2014 (13 stations) et 2012-2013 (4 stations) (cf. paragraphe précédent, IV.4).

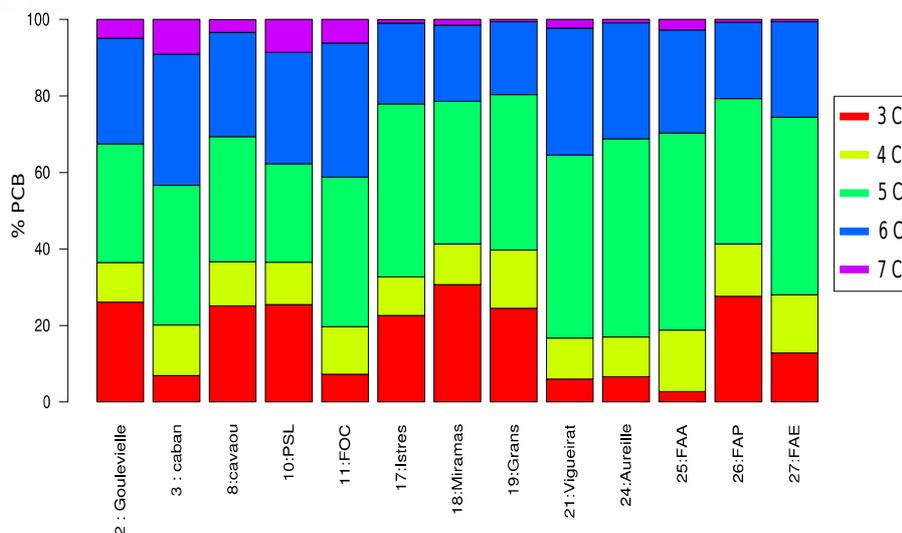


Illustration 38 : Profil des congénères PCB suivant le nombre d'atomes de chlore dans les thalles de *X. parietina* pour chaque station.

Les PCB à 5 atomes de chlore sont majoritaires et représentent en moyenne 40,27% des autres congénères. Viennent ensuite les PCB à 6 et 3 atomes de chlore représentant respectivement 24,84% et 17,28%.

Or, les PCB dont le taux de chlore est de 42, 54 et 60 % (respectivement 3, 5 et 6 atomes de chlore) sont les plus représentés dans les mélanges commerciaux (Tableau 10)^[68]. La distribution des congénères dans la zone d'étude corrobore l'hypothèse de l'exposition à des PCB issus principalement de matériel de type transformateurs électriques, fluides industriels, plastifiants (mélanges de 3, 5 et 6 atomes de chlore), mais également à du matériel de type condensateurs pour lesquels les PCB employés possèdent en moyenne 3 ou 4 atomes de chlore seulement.

Les différences entre les stations semblent provenir des proportions des PCB ayant 3 et 7 atomes de chlore. Les PCB à 7 atomes de chlore sont nettement plus présents autour de la ZIP (stations 2, 3, 8, 10, 11) et à proximité du site de Berre (stations 25 et 27). En revanche, il semble plus difficile de trouver un lien entre la répartition géographique des stations et les PCB à 3 atomes de chlore.

Afin de visualiser des différences plus marquées, une ACP a été réalisée sur l'ensemble des congénères (Illustration 39).

Deux grands groupes se caractérisent par des contributions différentes en PCB 28 (selon la composante 1 représentant 71,44% de variabilité des données).

Le PCB 28 pourrait provenir de deux origines différentes :

- d'une pollution historique aux PCB ;
- d'un processus de combustion (incinération de déchets pouvant malencontreusement contenir des PCB par exemple) de PCB liquides, perdant leurs atomes de chlore (déchloration) lors de la combustion.

De plus, deux sous-groupes peuvent se distinguer (selon la composante 2 qui représente 19,38 % des variabilités des données, Tableau 11) :

Tableau 11 : Les différents groupes obtenus par l'ACP concernant les PCB.

Groupe 1		Groupe 2	
1a	1b	2a	2b
17 : Istres	2 : Goulevielle	24 : Aureille	3 : Caban
18 : Miramas	8 : cavaou	25 : La Fare – aérodrome	11 : Fos – carabin
19 : Grans	10 : Port-Saint-Louis	26 : La Fare – pétanque	
21 : Vigueirat		27 : La Fare : école	

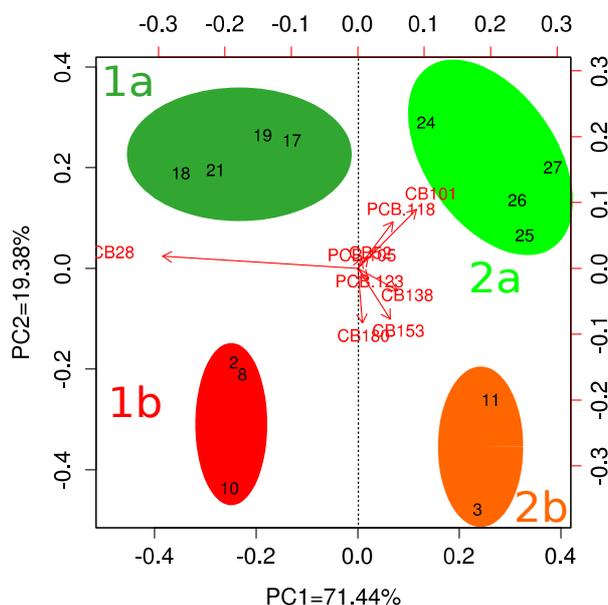


Illustration 39 : ACP des concentrations relatives en PCB dans les lichens de chaque station de l'année 2014. Les couleurs ont été attribuées selon les catégories de sites (rouge et orange : industriels, verts : éloignés).

Le groupe 1a se caractérise par les PCB_i 28 et 101 et le PCB-DL 123, regroupant exclusivement des sites éloignés de la ZIP (> 10km).

Le groupe 1b serait marqué par les PCB_i 28, 153 et 180, regroupant deux sites de la ZIP et un site urbain périphérique (< 10km).

Le groupe 2a serait défini par le PCB_i 101 et le PCB-DL 123, regroupant les stations de la Fare-les-Oliviers et Aureille (sites éloignés, > 10km de la ZIP).

Le groupe 2b serait déterminé par les PCB_i 138, 153 et 180, regroupant un site dans la ZIP et un site urbain périphérique (< 10km).

Ces groupes semblent assez cohérents vis-à-vis de la localisation géographique des stations qui les composent, excepté le groupe 2b pour lequel le PCB₂₈ est relativement peu représenté, comparé au groupe 1b, constitué de stations très proches du groupe 2b, et étant caractérisé par une forte concentration en PCB 28 (Goulevielle, Cavaou).

Par ailleurs, selon la composante 2 de l'ACP (Illustration 39), les PCB_i 153 et 180 semblent marquer les sites industriels.

Pour préciser les résultats formulés par l'ACP, les profils des différents groupes ont été représentés sur l'illustration 40.

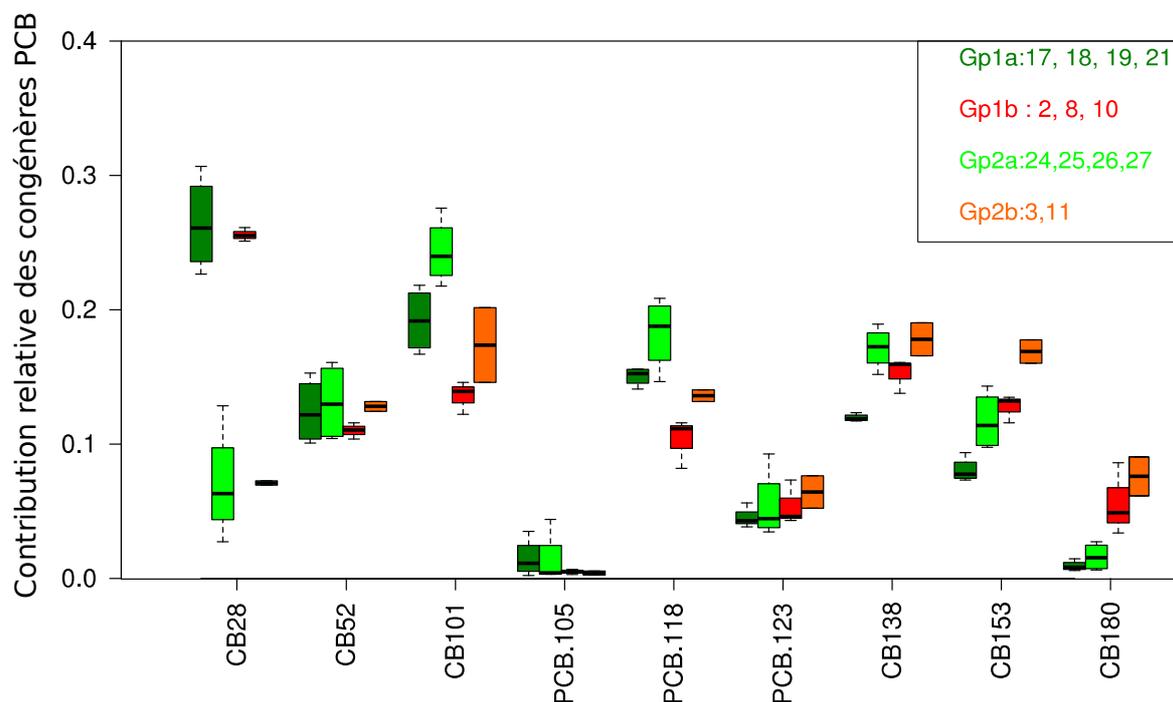


Illustration 40 : Profils PCB des différents groupes résultant de l'ACP.

D'une manière générale, le congénère le plus représenté est le PCB 101 contribuant pour 19 % en moyenne (min 12 % - max 28 %) de l'ensemble des congénères. Il est suivi des PCB 28, PCB 138, PCB 118, PCB 52 et PCB 153 (17 %, 15 %, 14 %, 12 % et 11 % en moyenne, respectivement), ce qui porte à environ 90 % la somme de ces 6 congénères parmi les 18 molécules recherchées. Les autres possèdent tous des contributions inférieures à 6 % chacun.

Les PCB 153 et 180 sont caractéristiques du groupe 1b et 2b (zone industrielle et périphérie). A l'inverse, le PCB 118 est plus concentrés dans les échantillons des sites plus éloignés de la ZIP.

Globalement, les PCB les plus chlorés semblent être plus présents dans les sites industriels (PCB 153 et 180 notamment). De ce constat, deux hypothèses peuvent être émises, soit les PCB « lourds » issus des industries réagissent (déchloration) conduisant à la présence de PCB plus « légers » dans les sites périphériques ; soit d'autres sources significatives pourraient être responsables de ces observations.

IV.5.b. Comparaison avec les profils d'autres études

Les données de PCB dans les lichens sont très rares dans la littérature. Les concentrations en PCB sont généralement plus élevées dans les zones urbaines que rurales^[70].

A Dalian (Chine), Q. Xu et al. (2013)^[71] ont montré que de façon générale, la concentration des congénères des PCB diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes de chlore. Pourtant, il apparaît que les concentrations en PCB à 3 atomes de chlore diminuent durant l'été, mettant en évidence que le changement de saison (ensoleillement, température) pourrait avoir un impact sur leurs concentrations.

Dans les aiguilles de pins de la vallée du Rhin, F. Guéguen et al. (2011)^[72] ont montré que les PCB 105 et 118 contribuaient entre 5 et 20 % du total des PCB mesurés. Aussi, le PCB-DL 126, le PCB le plus toxique, n'est pas détecté. Les PCB_i varient de 7 à 134 ng.g⁻¹. De plus, leur étude a montré que les PCB sont presque jusqu'à 100 fois plus concentrés dans la zone industrielle que dans les zones urbaines.

Dans les mousses, la moyenne totale des concentrations en PCB retrouvées est de 140 ng.g⁻¹ dans le sud et 51 ng.g⁻¹ dans le nord de la Finlande (1994)^[73]. Les PCB à 3 et 4 atomes de chlore sont responsables de plus de la moitié du total des concentrations en PCB, avec les congénères 18, 28, 33, 52 et 101 dominants. Une diminution des concentrations est constatée entre les années 1970 et 1980 selon les estimations. Dans les échantillons environnementaux en Arctique (fumier de rennes, sols et plantes) de l'étude de C. Zhu et al. (2015)^[74], les PCB 28, 101, 138 et 153 sont les congénères dominants, comptant pour 42 à 71 % des 25

PCB mesurés. Dans les lichens de la zone d'étude de Fos-sur-Mer, les PCB 28, 101, 138 et 153 sont aussi largement majoritaires et représentent 53 à 68 % des PCB_{tot}.

Une seule étude récente rapporte des résultats de mesures de PCB dans les lichens. Nali Zhu et al. (2015)^[75] ont constaté une augmentation des PCB suivant l'altitude dans les lichens fruticuleux (*U. longissima*) au sud-est du plateau tibétain. Les concentrations totales en PCB varient entre 0,1 et 5,1 ng.g⁻¹ (*U. longissima*), alors que celles mesurées dans les lichens de la ZIP de Fos et ses alentours varient entre 0,18 et 16,5 ng.g⁻¹ (*X. parietina*). Les PCB_i représentent 74 % des PCB_{tot} et les PCB 28 et 118 sont les plus quantifiés. Les lichens de Fos sont représentés par 81 % des PCB_i sur l'ensemble des PCB, et les congénères les plus quantifiés sont les PCB 101, 28, 138, 118 et 52.

En conclusion, les concentrations en PCB dans les lichens de Fos-sur-Mer sont cohérentes avec d'autres observations, mais ce n'est pas toujours le cas. La littérature est insuffisante pour pouvoir comparer les données, à cause des différents lichens utilisés (fruticuleux contre foliacés) ou encore l'utilisation de matrices diverses (mousses ou aiguilles de pins par exemple).

V. Bilan général

Les métaux et métalloïdes apparaissent plus concentrés au niveau de la zone industrielle de Fos et du complexe de Lavera, et plus particulièrement pour Ag, Cd, Fe, Cr, Mn, Pb, V et Zn. En revanche, certaines stations montrent des teneurs élevées en cuivre et étain, probablement la signature d'une activité agricole. Le fer et l'aluminium sont les éléments les plus quantifiés dans la zone d'étude, suivit du manganèse et du zinc. Aucune variation inter-annuelle notable n'a été constatée dans les teneurs en métaux, malgré le changement de méthode en 2014, cependant, certains éléments semblent varier suivant la saison. D'autre part, deux groupes ont pu être définis selon l'échelle de naturalité/altération de Nimis et Bargagli (1999), les stations de la ZIP de Fos et en périphérie dans l'un (forte altération environnementale), et les stations plus éloignées dans l'autre (faible altération environnementale). Les profils retrouvés dans les lichens sont similaires à ceux des métaux dans les PM10. Les lichens apparaissent donc bien représentatifs des teneurs atmosphériques en métaux. Aussi, les teneurs autour de la ZIP de Fos semblent être cohérentes avec celles mesurées dans la ZIP de Dunkerque, mais supérieures à d'autres ZI méditerranéennes.

Les HAP sont plus concentrés dans les lichens aux alentours de la ZIP et présentent plus de disparité à l'inverse des lichens des stations éloignées. En 2014, les teneurs semblent se stabiliser, mais des questions sur l'influence de la saison doivent être éclaircies. Sur toute la zone d'étude, les HAP à 3 cycles sont dans des proportions majoritaires. Selon l'analyse ACP, l'acénaphène semble être caractéristique des sites de la ZIP alors que d'après les profils par répartition géographique des sites d'étude, c'est le naphtalène qui semble être plus spécifique des stations des activités industrielles. Par ailleurs, les profils dans les lichens sont ressemblants à ceux des relevés atmosphériques. Les lichens semblent ainsi refléter la répartition des congénères dans l'atmosphère, ce qui est particulièrement intéressant pour un bioindicateur.

Les dioxines et furanes apparaissent plus concentrés au niveau de la zone industrielle de Fos (particulièrement entre Goulelielle et Tonkin) et au niveau du complexe de Lavera. Ceci peut s'expliquer par la présence des deux incinérateurs et le complexe sidérurgique ArcelorMittal, produisant d'importants rejets en dioxines et furanes. Trois groupes ont pu être définis, les profils des sites en zones industrielles se distinguant par une présence majoritaire de furanes, particulièrement de OCDF. Toutefois, le profil du complexe industriel de Lavera est distinct de celui de la ZIP de Fos avec une forte teneur en OCDD, témoignant d'activités industrielles différentes. Les sites éloignées (notamment le Vigueirat) ont un profil semblable à celui de la ZIP de Fos. Les furanes pouvant provenir de la ZIP se font ressentir jusque dans les lichens des stations éloignées et isolées, même en faible quantité si c'est la seule source. Les profils PCDD/PCDF des lichens sont ressemblants à ceux des retombées atmosphériques, ils apparaissent donc être de bons indicateurs de la qualité de l'air pour les PCDD/PCDF. E, les teneurs relevées autour de la ZIP de Fos semblent être cohérentes avec celles mesurées dans la péninsule de Sétubal au Portugal.

Les PCB sont les plus concentrés dans les stations de la Fare-les-Oliviers, Miramas (> 10km de la ZIP) et Goulelielle (dans la ZIP). De fortes différences apparaissent en 2014 par rapport aux années précédentes. Toutefois, le nombre limité de sites étudiés avant 2014 et la quasi absence de données dans la littérature ne permettent pas d'interpréter de manière plus précise (influence de la saison, biais méthodologique). Le PCB 28 semble être le congénère le plus déterminant dans la résolution des profils, pouvant provenir d'une pollution historique ou de la combustion accidentelle de PCB liquides dans les incinérateurs par exemple. La distribution des congénères dans la zone d'étude corrobore l'hypothèse de l'exposition à des PCB issus principalement de matériel de type transformateurs électriques, fluides industriels, plastifiants et à du matériel de type condensateurs. Dans la littérature, la seule étude de mesure des PCB dans des lichens a été réalisée au sud-est du plateau Tibétain sur une espèce fruticuleuse. Les proportions en PCB semblent varier suivant l'altitude et la température, les congénères à 3 atomes de chlore étant en proportion plus importants en hiver qu'en été, indiquant une possible incidence de la saison de prélèvement sur les résultats.

Conclusion et perspectives

Les relevés de biodiversité lichénique et les mesures d'imprégnation des polluants chez *X. parietina* ont été analysés et interprétés. L'influence des activités industrielles a été mise en évidence, d'une part avec une diminution de la diversité lichénique à proximité de la ZIP et quelques variations pour certains sites éloignés (le Vigueirat et les Alpilles pouvant être influencés par la ZIP malgré leur éloignement) ; et d'autre part avec une diminution des concentrations en polluants (métaux, HAP, PCDD/PCDF) par rapport à la distance à la ZIP de Fos. Les lichens reflètent bien les concentrations atmosphériques en métaux, HAP et PCDD/PCDF et confirment ainsi être des bioindicateurs pertinents de la qualité de l'air. Les polluants semblent être soumis à des effets de saisons (chauffage en hiver, feux agricoles en automne). De plus, des profils similaires ont été trouvés pour les PCDD/PCDF et certains métaux, suivant la localisation géographique des stations. De part cette origine commune centrée sur les grands centres industriels locaux, il apparaît que les émissions industrielles sont très probablement responsables de la plus grande partie de l'imprégnation de *X. parietina*. Il ne faut toutefois pas négliger la part potentiellement importante localement de contributions liées au trafic routier, au secteur agricole et au secteur résidentiel.

Les stations de référence actuelles sont remises en question concernant la représentativité de la diversité lichénique maximale définie sur la zone d'étude, pouvant influencer les valeurs de l'IPA et de l'indice de Shannon. Il serait donc pertinent de réaliser des relevés de biodiversité lichénique dans des endroits plus reculés, moins exposés à la ZIP par la présence de barrières naturelles comme les Alpilles (versant nord), le val de Durance (Luberon).

Les prélèvements saisonniers de *X. parietina* pour l'accumulation des métaux et HAP sont à poursuivre et prévus jusqu'à la fin de l'année 2015. Les variations saisonnières des concentrations en HAP permettront de vérifier les influences des périodes de feux agricoles et de chauffage individuel et d'estimer leur contribution par rapport aux secteurs industriel et routier notamment.

Par ailleurs, il reste encore à approfondir le travail présenté ici en terme d'interprétation des résultats, notamment par le calcul des facteurs de bioconcentration que permettent les résultats présentés ici, et éventuellement une étude des corrélations entre les différents polluants et même entre certains congénères de chacune des catégories.

La méthodologie appliquée en 2014 fournit des résultats proches des années précédentes (métaux et PCDD/PCDF), malgré quelques différences notables concernant les HAP (influence de la saison) et les PCB (recul insuffisant). De ce fait et après réunion et validation du conseil scientifique, la fréquence de la biosurveillance par les lichens autour de la ZIP de Fos effectuée par l'IECP doit s'abaisser à une périodicité triennale. Il a été convenu que cela permettra d'abaisser les coûts financiers et humains de ce travail, sans perdre en qualité de suivi.

Bilan personnel

Ce stage m'a permis d'acquérir des connaissances théoriques approfondies sur le suivi des polluants dans l'air, la biosurveillance et les lichens. Aussi, j'ai pu effectuer les analyses chimiques des HAP et métaux, me permettant de compléter mes compétences expérimentales et de découvrir une nouvelle technique analytique (l'ICP-MS). Par ailleurs, j'ai pu bénéficier des conseils et de l'aide des membres de l'équipe de l'IECP pour maîtriser le logiciel R et les outils statistiques, me donnant une nouvelle approche des études environnementales. Ce stage de 6 mois m'a également appris à aborder le suivi et la continuité d'une étude environnementale, la gestion du temps, le travail en équipe et la participation à la vie d'une structure.

Bibliographie

- [1] **Ministère de l'Ecologie du Développement Durable et de l'Energie.** *Base de données des Installations Classées*, consulté en avril 2015, <http://www.installationsclassées.developpement-durable.gouv.fr/rechercheICForm.php>.
- [2] **Nylander, W. (1866).** *Les lichens du Jardin du Luxembourg*, Bulletin de la Société botanique de France 13 : 364-372.
- [3] **Osadtchy, C. (2012).** *Pollution industrielle de l'air à Fos-sur-Mer : de la contestation associative et politique à la mise en place d'une politique scientifique. Genèse de l'Institut Écocitoyen pour la Connaissance des Pollutions.* Quand l'air est mis à l'épreuve : mesurer, percevoir et délibérer sur la qualité de l'air aux XXe et XXIe siècles, Institut des Sciences de l'homme, Lyon (France), <http://lodel.irevues.inist.fr/pollution-atmosphérique/index.php?id=2116>.
- [4] **Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions (2015).** *Rapport d'activités 2014.*
- [5] **Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions.** *Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions*, consulté en juin 2015, www.institut-ecocitoyen.fr.
- [6] **SAN Ouest Provence.** *Le syndicat d'agglomération nouvelle Ouest Provence*, consulté en juillet 2015, <http://www.ouestprovence.fr/index.php?id=2>.
- [7] **Réserve naturelle nationale de la Crau.** *Réserve naturelle nationale de la Crau*, consulté en juillet 2015, <http://www.reserve-crau.org/>.
- [8] **Parc Naturel Régional de Camargue.** *Camargue*, consulté en juillet 2015, <http://www.parc-camargue.fr/>.
- [9] **Marais du Vigueirat.** *Marais du Vigueirat*, consulté en juillet 2015, <http://www.maraisduvigueirat.camargue.fr/>.
- [10] **Gipreb.** *Etang de Berre*, consulté en avril 2015, <http://www.etangdeberre.org/>.
- [11] **BURGEAP (2008).** *Évaluation des risques sanitaires de la zone industrielle de Fos-sur-Mer*, SPPPI.
- [12] **Observatoire SIG Ouest Provence (2005).** *Les entreprises et l'emploi salarié dans le territoire de Ouest Provence par grands secteurs d'activité*, Les Cahiers de l'Observatoire 3.
- [13] **Prométhée.** *Banque de données sur les incendies en région Méditerranéenne en France*, consulté en août 2015, <http://www.promethee.com/default/bilan-tableaux>.
- [14] **Insee.** *Insee*, consulté en juin 2015, www.insee.fr.
- [15] **Sylvestre, A.; Mizzi, A.; Mathiot, S.; Mesbah, B.; Dron, J.; Revenko, G.; Chamaret, P.; Jaffrezzo, J. L.; Wortham, H. and Marchand, N. (2014).** *Influence of industrial activities on concentrations and chemical composition of ambient aerosol particles*, American Association for Aerosol Research 33rd annual conference, Orlando (FL, USA).
- [16] **GPMM.** *Infos Clés*, consulté en avril 2015, http://www.marseille-port.fr/fr/Page/Presse_Informations_cles/10363.

- [17] **DIR Méditerranée.** *DIR Méditerranée*, consulté en août 2015, <http://www.enroute.mediterranee.developpement-durable.gouv.fr/spip.php?page=sommaire>.
- [18] **DREAL PACA.** *Développement industriel et économie verte*, consulté en juin 2015, <http://www.paca.developpement-durable.gouv.fr/11-5-developpement-industriel-et-economie-verte-r1391.html>.
- [19] **IREP.** *Registre français des émissions polluantes*, Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie, consulté en août 2015, www.irep.ecologie.gouv.fr/.
- [20] **Garrec, J.-P. and Van Haluwyn, C. (2002).** *Biosurveillance végétale de la qualité de l'air. Concepts, méthodes et applications.* Lavoisier, Tec & Doc.
- [21] **Agnan, Y. (2013).** *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*, Université de Toulouse.
- [22] **Castell, J.-F. (2009).** *Biosurveillance de la qualité de l'air*, AgroParisTech / INRA, consulté en juin 2015, <http://biosurveillance-air.info/>.
- [23] **Agnan, Y (2014).** *Les lichens: témoins de la pollution atmosphérique*, Futura-Sciences, consulté en mars 2015, <http://www.futura-sciences.com/magazines/environnement/infos/dossiers/d/environnement-lichens-temoins-pollution-atmospherique-1900/>.
- [24] **Nimis, P. L.; Scheidegger, C. & Wolseley, P. A. (2002).** *Monitoring with lichens - Monitoring lichens.* NATO Science Series - Kluwer Academic Publishers.
- [25] **Coste, C. (2008).** *Introduction à l'étude des lichens*, Association Les Amis des Sciences de la Nature (ASNAT).
- [26] **AirPACA.** *AirPaca*, consulté en juillet 2015, www.atmopaca.org/.
- [27] **AirPACA (2013).** *Plan de surveillance des Produits Organiques Persistants (POP) dans l'environnement : Application à la région de l'Etang de Berre*, AirPACA, 105p.
- [28] **Roux, C. (1990).** *Échantillonnage de la végétation lichénique et approche critique des méthodes de relevés*, Cryptogamie, Bryologie, Lichénologie 11 : 95-108.
- [29] **Dobson, F. S., 2011.** *Lichens, an illustrated guide to the British and Irish species.* The Richmond Publishing Co. Ltd, 6th revised and enlarged edition.
- [30] **Van Haluwyn, C.; Asta, J. and Gavériaux, J.-P., 2013.** *Guide des lichens de France, lichens des arbres.* Belin, Paris, France.
- [31] **Shannon, C. and Weaver, W. (1963).** *The mathematical theory of communication.* Urbana, University of Illinois Press.
- [32] **LeBlanc, S. C. F. and Sloover, J. D. (1970).** *Relation between industrialization and the distribution and growth of epi-phytic lichens and mosses in Montreal*, Canadian Journal of Botany 48 : 1485-1496.
- [33] **Kricke, R. and Loppi, S. (2002).** *Bioindication: the IAP approach.*, Monitoring with Lichens - Monitoring

Lichens 7 : 21-37.

- [34] **Augusto, S.; Maguas, C. and Branquinho, C. (2009).** *Understanding the performance of different lichen species as biomonitors of atmospheric dioxins and furans: potential for intercalibration*, *Ecotoxicology* 18 : 1036-1042.
- [35] **Armstrong, R. and Bradwell, T. (2011).** *Growth of foliose lichens: a review*, *Symbiosis* 53 : 1-16.
- [36] **Bergamaschi, L.; Rizzio, E.; Giaveri, G.; Loppi, S. and Gallorini, M. (2007).** *Comparison between the accumulation capacity of four lichen species transplanted to a urban site* , *Environmental Pollution* 148 : 468 - 476.
- [37] **Dron, J.; Austruy, A.; Agnan, Y.; Giraudeau, P. and Chamaret, P. (2014).** *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*, Actes du Workshop "Biosurveillance lichénique et fongique de la qualité de l'air" 13-14 octobre 2014 (Lille, France).
- [38] **Wafo, E.; Sarrazin, L.; Diana, C.; Schembri, T.; Lagadec, V. and Monod, J.-L. (2006).** *Polychlorinated biphenyls and DDT residues distribution in sediments of Cortiou (Marseille, France)*, *Marine Pollution Bulletin* 52 : 104 - 107.
- [39] **Barnier, J. (2013).** *Introduction à R*, CNRS - UMR 5283.
- [40] **Schaeffer, B. and Schbath, S. (2008).** *Initiation à R*, INRA-Jouy.
- [41] **Reimann, C.; Filzmoser, P.; Garrett, R. and Dutter, R. (2008).** *Statistical Data Analysis Explained - Applied EnEnvironment Statistics with R*. Wiley Editorial Offices, CPI Antony Rowe, UK.
- [42] **Llop, E.; Pinho, P.; Matos, P.; Pereira, M. J. and Branquinho, C. (2012).** *The use of lichen functional groups as indicators of air quality in a Mediterranean urban environment*, *Ecological Indicators* 13 : 215-221.
- [43] **Paoli, L.; Guttová, A.; Grassi, A.; Lackovičová, A.; Senko, D. and Loppi, S. (2014).** *Biological effects of airborne pollutants released during cement production assessed with lichens (SW Slovakia)* , *Ecological Indicators* 40 : 127 - 135.
- [44] **INERIS (2006).** *Elements Traces Metalliques - Guide méthodologique*. INERIS.
- [45] **Gombert, S.; Galsomiès, L. and Leblond, S. (2005).** *Pollution atmosphérique par les métaux - Biosurveillance des retombées*. EDP Sciences & ADEME, ACORT Europe.
- [46] **AirParif.** *AirParif*, consulté en août 2015, <http://airparif.asso.fr/> .
- [47] **Nimis, P. L. and Bargagli, R. (1999).** *Linee-guida per l'utilizzo del licheni epifiti come bioaccumulatori di metalli in traccia*. p. 279-289. Piccini C., Salvati S., Rome, Italy.
- [48] **Ocelli, F.; Cuny, M.-A.; Devred, I.; Deram, A.; Quarré, S. and Cuny, D. (2013).** *Etude de l'imprégnation de l'environnement de trois bassins de vie de la région Nord-Pas-de-Calais par les éléments Traces Métalliques*, *Pollution Atmosphérique*, 220.
- [49] **Hissler, C.; Stille, P.; Krein, A.; Geagea, M. L.; Perrone, T.; Probst, J.-L. and Hoffmann, L. (2008).** *Identifying the origins of local atmospheric deposition in the steel industry basin of Luxembourg using the*

chemical and isotopic composition of the lichen *Xanthoria parietina*, *Science of The Total Environment* 405 : 338 - 344.

[50] **Calvet, R.; Barriuso, E.; Bedos, C.; Benoit, P.; Charnay, M. and Coquet, Y. (2005).** *Les pesticides dans le sol : Conséquences agronomiques et environnementales*. France Agricole Editions (Paris).

[51] **INERIS (2005).** *Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques - Guide méthodologique*, INERIS.

[52] **Kodnik, D.; Carniel, F. C.; Licen, S.; Tolloi, A.; Barbieri, P. and Tretiach, M. (2015).** *Seasonal variations of PAHs content and distribution patterns in a mixed land use area: A case study in NE Italy with the transplanted lichen *Pseudevernia furfuracea**, *Atmospheric Environment* 113 : 255 - 263.

[53] **Guidotti, M.; Stella, D.; Owczarek, M.; Marco, A. D. and Simone, C. D. (2003).** *Lichens as polycyclic aromatic hydrocarbon bioaccumulators used in atmospheric pollution studies*, *Journal of Chromatography A* 985 : 185 - 190.

[54] **Guidotti, M.; Stella, D.; Owczarek, M.; Marco, A. D. and DeSimone, C. (2002).** *Lichens as Bioaccumulators Employed in the Atmospheric Pollution Study*, Conference : 25th Symposium on Capillary Chromatography, At Riva del Garda (Italy).

[55] **Shukla, V. and Upreti, D. (2012).** *Air Quality Monitoring with Lichens in India. Heavy Metals and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*. In: Lichtfouse, E.; Schwarzbauer, J. & Robert, D. (Ed.), *Environmental Chemistry for a Sustainable World*, Springer Netherlands.

[56] **Blasco, M.; Domeno, C. and Nerin, C. (2008).** *Lichens biomonitoring as feasible methodology to assess air pollution in natural ecosystems: Combined study of quantitative PAHs analyses and lichen biodiversity in the Pyrenees Mountains*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 391 : 759-771.

[57] **Blasco, M.; Domeno, C.; López, P. and Nerin, C. (2011).** *Behaviour of different lichen species as biomonitors of air pollution by PAHs in natural ecosystems*, *Journal of Environmental Monitoring* 13 : 2588-2596.

[58] **Fernández, R.; Galarraga, F.; Benzo, Z.; Márquez, G.; Fernández, A. J.; Requiz, M. G. and Hernández, J. (2011).** *Lichens as biomonitors for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Caracas Valley, Venezuela*, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 91 : 230-240.

[59] **Satya Upreti, P. (2012).** *Rinodina sophodes (Ach.) Massal.: a bioaccumulators of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Kanpur City, India*, *Environ Monit Assess* 184 : 229-238.

[60] **INERIS (2006).** *Dioxines - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques*, INERIS.

[61] **Journal officiel de l'Union européenne (2011).** RÈGLEMENT (UE) N o 1259/2011 DE LA COMMISSION.

[62] **Giraudeau, P. (2009).** *Mesure des teneurs environnementales en polychlorodibenzodioxines et en polychlorodibenzofuranes en utilisant les lichens comme matériel de dosage*, N0103485 .

[63] **Augusto, S.; Pinho, P.; Branquinho, C.; Pereira, M. J.; Soares, A. and Catarino, F. (2004).** *Atmospheric Dioxin and Furan Deposition in Relation to Land-Use and Other Pollutants: A Survey with Lichens*, *Journal of Atmospheric Chemistry* 49 : 53-65.

- [64] **INERIS (2011)**. *Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Les polyChloroBiphenyles (PCB)*, INERIS.
- [65] **Biterna, M. and Voutsas, D. (2005)**. *Polychlorinated biphenyls in ambient air of NW Greece and in particulate emissions*, *Environment International* 31 : 671 - 677.
- [66] **Hedman, B.; Burvall, J.; Nilsson, C. and Marklund, S. (2005)**. *Emissions from small-scale energy production using co-combustion of biofuel and the dry fraction of household waste*, *Waste Management* 25 : 311 - 321.
- [67] **Gervason, P. (1987)**. *PCB: Leurs propriétés et leurs applications dans l'électronique*, *Revue Générale de l'Électricité* 96 : 5-11.
- [68] **Pellet, M.; Baranger, P. and Mouvet, C. (1993)**. *Contamination du milieu naturel par des polychlorobiphényles (PCB): Connaissance du polluant et techniques de dépollution*, .
- [69] **CITEPA**. Consulté en août 2015, <http://www.citepa.org/fr/air-et-climat/polluants/polluant-organiques-persistants/polychlorobiphenyls>.
- [70] **Cindoruk, S. S. and Tasdemir, Y. (2007)**. *The determination of gas phase dry deposition fluxes and mass transfer coefficients (MTCs) of polychlorinated biphenyls (PCBs) using a modified water surface sampler (WSS)*, *Science of The Total Environment* 381 : 212 - 221.
- [71] **Xu, Q.; Zhu, X.; Henkelmann, B.; Schramm, K.-W.; Chen, J.; Ni, Y.; Wang, W.; Pfister, G.; Mu, J.; Qin, S. and Li, Y. (2013)**. *Simultaneous monitoring of PCB profiles in the urban air of Dalian, China with active and passive samplings*, *Journal of Environmental Sciences* 25 : 133 - 143.
- [72] **Guéguen, F.; Stille, P. and Millet, M. (2011)**. *Air quality assessment by tree bark biomonitoring in urban, industrial and rural environments of the Rhine Valley: PCDD/Fs, PCBs and trace metal evidence*, *Chemosphere* 85 : 195 - 202.
- [73] **Himberg, K. and Pakarinen, P. (1994)**. *Atmospheric PCB deposition in Finland during 1970s and 1980s on the basis of concentrations in ombrotrophic peat mosses (Sphagnum)*, *Chemosphere* 29 : 431 - 440.
- [74] **Zhu, C.; Li, Y.; Wang, P.; Chen, Z.; Ren, D.; Ssebugere, P.; Zhang, Q. and Jiang, G. (2015)**. *Polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated biphenyl ethers (PBDEs) in environmental samples from Ny-Ålesund and London Island, Svalbard, the Arctic*, *Chemosphere* 126 : 40 - 46.
- [75] **Zhu, N.; Schramm, K.-W.; Wang, T.; Henkelmann, B.; Fu, J.; Gao, Y.; Wang, Y. and Jiang, G. (2015)**. *Lichen, moss and soil in resolving the occurrence of semi-volatile organic compounds on the southeastern Tibetan Plateau, China*, *Science of The Total Environment* 518-519 : 328 - 336.

Liste des illustrations

Illustration 1 : Localisation du territoire du SAN Ouest-Provence.....	10
Illustration 2 : Cartographie des activités industrielles autour de la zone d'étude.....	13
Illustration 3: Les différentes approches de biosurveillance selon l'échelle d'étude.....	15
Illustration 4: Les différentes morphologies du thalle lichénique.....	16
Illustration 5 : Coupe transversale d'un lichen.....	17
Illustration 6 : Organes reproductifs des lichens.....	17
Illustration 7 : Cartographie des différents sites d'étude en fonction de leurs catégories.....	18
Illustration 8 : Variations des précipitations et températures moyennes journalières (Istres) du 20 décembre 2014 au 30 juin 2015. Les périodes de prélèvements de X. parietina pour les campagnes 2014-2015 y sont également indiquées.....	20
Illustration 9 : Échelle mettant en relation l'IPA et la pollution atmosphérique.....	23
Illustration 10 : Exemple de boîte à moustache.....	27
Illustration 11 : Diversité lichénique et valeurs de l'indice de Shannon pour chacune des 13 stations au cours de l'année 2014.....	30
Illustration 12 : Indice de pureté atmosphérique (IPA) des 13 sites d'étude au cours de l'année 2014.....	31
Illustration 13 : Analyse en composante principale des sites d'étude variant suivant différents paramètres qui sont l'indice de Shannon, la diversité et l'IPA.....	32
Illustration 14 : Concentrations en chrome sur la période 2011-14 pour chaque station et sa répartition géographique.....	34
Illustration 15 : Comparaison de l'évolution temporelle des concentrations en (a) Cr, (b) Cd, (c) Ni, (d) Al dans chaque site d'étude, sur la période 2011-13 par rapport à l'année 2014. A noter que ne sont prises en compte que les stations pour lesquelles les mesures sont disponibles depuis 2011.....	37
Illustration 16 : Variation des concentrations (mg.kg ⁻¹) en (a) Sb, (b) Al, (c) Hg et (d) Cr entre décembre 2011 et 2013 et de janvier 2015 (campagne 2014), mars et juin 2015.....	38
Illustration 17: Analyse en Composantes Principales (ACP) basée sur les concentrations relatives de chaque élément à chaque station.....	39
Illustration 18: Analyse en Composantes Principales (ACP) basée sur les niveaux de chaque élément selon l'échelle de Nimis et Bargagli (1999) à chaque station.....	39
Illustration 19 : Dendrogramme de répartition des stations en fonctions des niveaux de concentrations en métaux sur l'échelle de Nimis et Bargagli (1999).....	41
Illustration 20 : Profils des métaux des différents groupes suivant l'échelle de Nimis et Bargagli (1999).....	41
Illustration 21 : Comparaison des profils en métaux retrouvés dans les lichens et les mesures atmosphériques à (a) Fos-sur-mer , (b) Port-Saint-Louis et (c) Port-de-Bouc. Les données des mesures atmosphériques, tout comme celles mesurées dans les lichens, se reportent aux années 2011-2012, excepté pour Port-de-Bouc où les valeurs mesurées dans les lichens sont celles de la période 2013-2014 (absence de données pour les années précédentes).....	42
Illustration 22 : Concentrations en HAP _{tot} sur les 27 stations étudiées de 2011 à 2014. La ligne en pointillé noire à 764 µg.kg-1 correspond à la moyenne de toutes les valeurs en HAP _{tot} de 2011 à 2014. Les barres d'erreur pour les mesures de 2014 correspondent à l'écart-type entre les différents duplicas d'analyses.....	43
Illustration 23 : Carte représentant les variations des concentrations totales en HAP en 2014 suivant la localisation des stations.....	44
Illustration 24 : Variations des concentrations en HAP _{tot} entre 2011-2013 et 2014.....	45
Illustration 25 : Répartition relatives des HAP selon le nombre de cycles pour l'ensemble des stations.....	46
Illustration 26 : ACP des concentrations des différents congénères de HAP en 2014 en fonction de la localisation des stations.....	47
Illustration 27 : Profil des 16 congénères HAP suivant la répartition géographique des sites d'étude en 2014.	48

Illustration 28 : Profils des mesures de HAP dans les échantillons de lichens et des mesures atmosphériques (PM 10) à Fos-sur-Mer en (a) 2011, (b) 2012 et (c) 2013.....	49
Illustration 29 : Concentrations totales en PCDD/PCDF mesurées dans les thalles de X. parietina pendant les 4 années de suivi (2011-2014).....	50
Illustration 30 : Carte représentant les concentrations moyennes en PCDD/PCDF sur les 24 sites étudiés entre 2011 et 2014.....	52
Illustration 31 : Variations inter-annuelles des concentrations totales en PCDD/PCFF des 24 stations.....	52
Illustration 32 : ACP des concentrations relatives de PCDD/PCDF pour chaque station (2011 à 2014).....	53
Illustration 33 : Profils PCDD/PCDF des différents groupes définis par l'ACP.....	55
Illustration 34 : Comparaison des profils PCDD/PCDF dans les lichens et des mesures atmosphériques (PM10 et retombées) à (a) Fos-sur-Mer (2011-2012), (b) Port-de-Bouc (2011-2012 mesures atmosphériques, 2013-2014 lichens) et (c) Port-Saint-Louis (2011-2012). Échelles logarithmiques.....	56
Illustration 35 : Concentrations totales en PCB mesurées dans les thalles de X. parietina pendant les 3 années de suivi (2012-2014).....	58
Illustration 36 : Carte représentant les concentrations totales en PCB en 2014 suivant la localisation des sites d'étude.....	59
Illustration 37 : Variations inter-annuelles des concentrations totales en PCB entre 2012 et 2014 au Caban, Port-Saint-Louis, Fos-Carabins et Vigueirat.....	60
Illustration 38 : Profil des congénères PCB suivant le nombre d'atomes de chlore dans les thalles de X. parietina pour chaque station.....	61
Illustration 39 : ACP des concentrations relatives en PCB dans les lichens de chaque station de l'année 2014. Les couleurs ont été attribuées selon les catégories de sites.....	62
Illustration 40 : Profils PCB des différents groupes résultant de l'ACP.....	63

Liste des tableaux

Tableau 1 : Liste des principaux industriels de la ZIP de Fos et des alentours, émetteurs de PM10 (entre 2007 et 2013), poussières totales (entre 2003 et 2013), PCDD/F (2003 à 2013), HAP (2005 à 2013).....	14
Tableau 2 : Liste et catégories des stations en fonction de leur distance aux principaux centres industriels autour de Fos-sur-Mer (ZIP de Fos centrée sur le complexe sidérurgique et Lavéra).....	19
Tableau 3 : Dates des prélèvements effectués par AirPACA dans les retombées atmosphériques et l'air ambiant pour les PCDD/PCDF et métaux.....	22
Tableau 4 : Répartition du nombre d'espèces lichéniques relevées sur les 13 sites d'étude suivant les morphologies du thalle (crustacé, foliacé et fruticuleux).....	29
Tableau 5 : Tableau récapitulatif des concentrations minimum, maximum, moyennes mesurées dans les thalles de X. parietina entre 2011 et 2014 pour chaque élément, exprimées en mg.kg-1. La colonne à droite indique le niveau moyen de l'élément en terme de naturalité/altération environnementale selon l'échelle de Nimis et Bargagli (1999).....	34
Tableau 6 : Résultats des mesures en métaux et métalloïdes réalisées lors des quatre années de suivi sur l'ensemble des stations de la zone de Fos et ses environs, comparés aux valeurs mesurées dans la communauté urbaine de Dunkerque et la communauté urbaine de Lille.....	35
Tableau 7 : Répartition des deux groupes principaux déterminés selon l'ACP concernant les métaux.....	40
Tableau 8 : Les différents groupes obtenus par l'ACP concernant les PCDD/PCDF.....	54
Tableau 9 : Tableau donnant les valeurs du rapport PCDF/PCDD pour chaque station. En rouge le rapport PCDF/PCDD est supérieur à 1, en orange il est compris entre 0,5 et 1, et en vert il est inférieur à 0,5.....	54
Tableau 10 : Types de PCB utilisés en fonction des différentes applications.....	57
Tableau 11 : Les différents groupes obtenus par l'ACP concernant les PCB.....	62

Listes des annexes

Annexe 1 : Organigramme de l'IECP.

Annexe 2 : Trafics maritimes et routiers.

Annexe 3 : Modélisation des variations temporelles et des contributions des différentes sources polluantes.

Annexe 4 : Roses des vents mensuelles à Istres.

Annexe 5 : Protocole d'échantillonnage d'un relevé lichénique à l'aide d'une grille et d'une fiche terrain.

Annexe 6 : Liste et structures chimiques des 16 HAP définis comme prioritaires par l'agence américaine de l'environnement USEPA.

Annexe 7 : Structure chimique des PCDD/PCDF et valeur du facteur équivalent toxique (TEF) des 17 congénères.

Annexe 8 : Structure chimique des PCB et propriétés physico-chimiques.

Annexe 9 : Liste des espèces lichéniques rencontrées sur l'ensemble de la zone d'étude.

Annexe 10 : Répartition géographique des métaux et métalloïdes sur la zone d'étude.

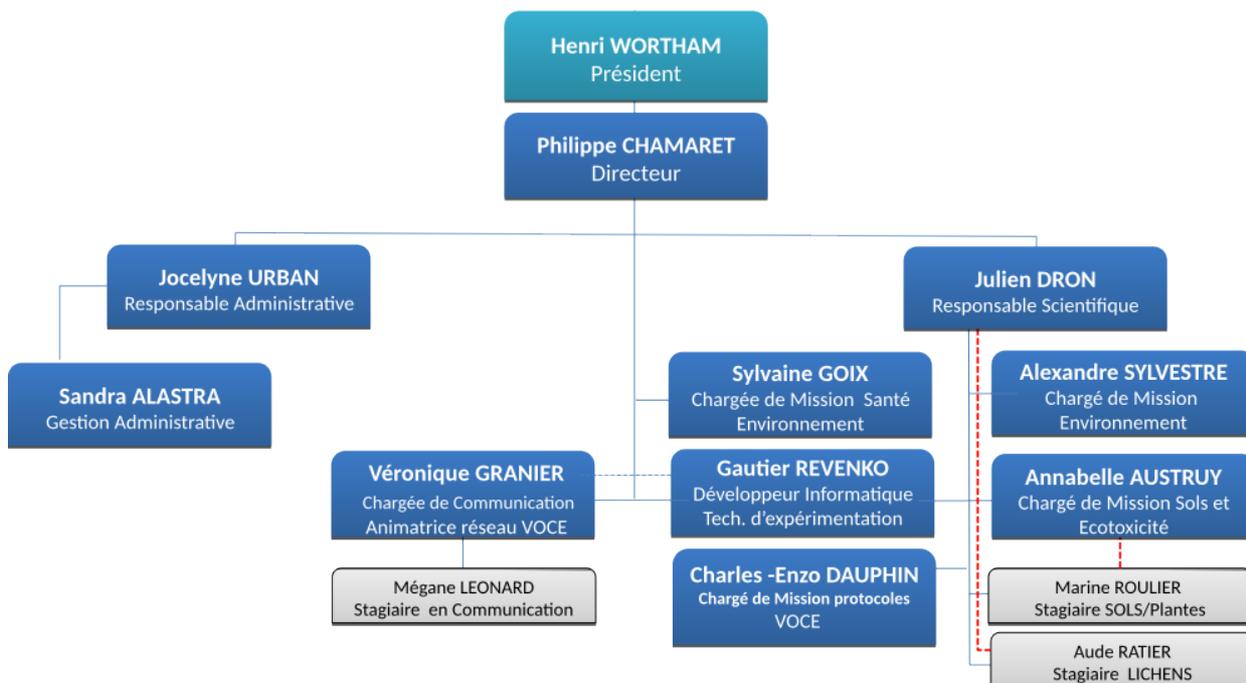
Annexe 11 : échelle de Nimis et Bargagli (1999).

Annexe 12 : Variations des concentrations en métaux et métalloïdes entre 2011 et 2014.

Annexe 13 : Variations saisonnières des concentrations en métaux et métalloïdes.

Annexe 14 : Profil PCDD/PCDF de Lavéra.

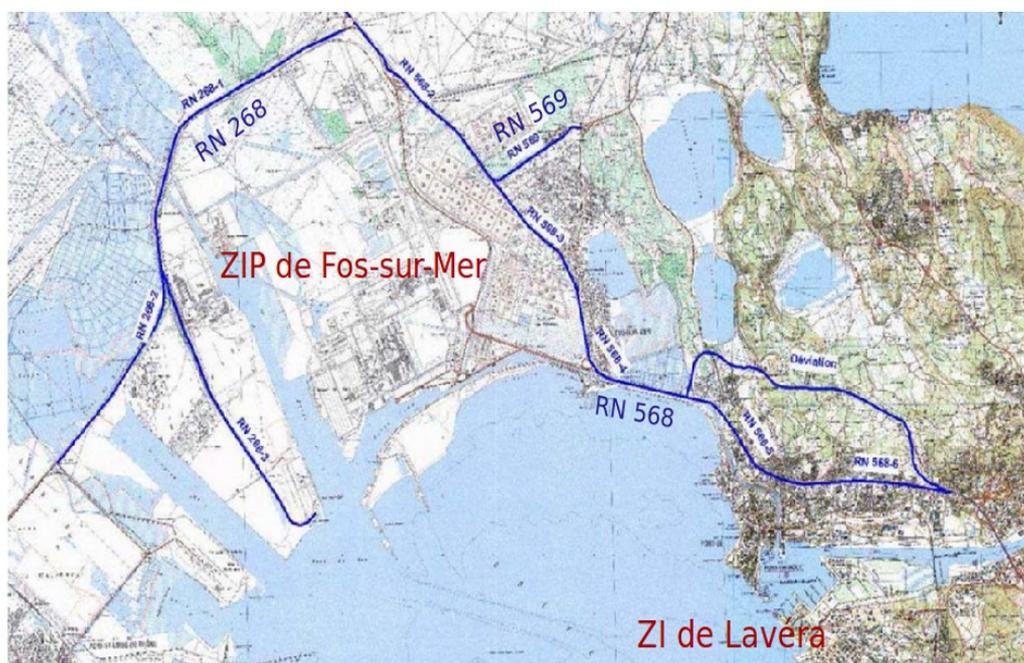
Annexe 1 : Organigramme de l'IECP



Annexe 2 : Trafics maritimes et routiers

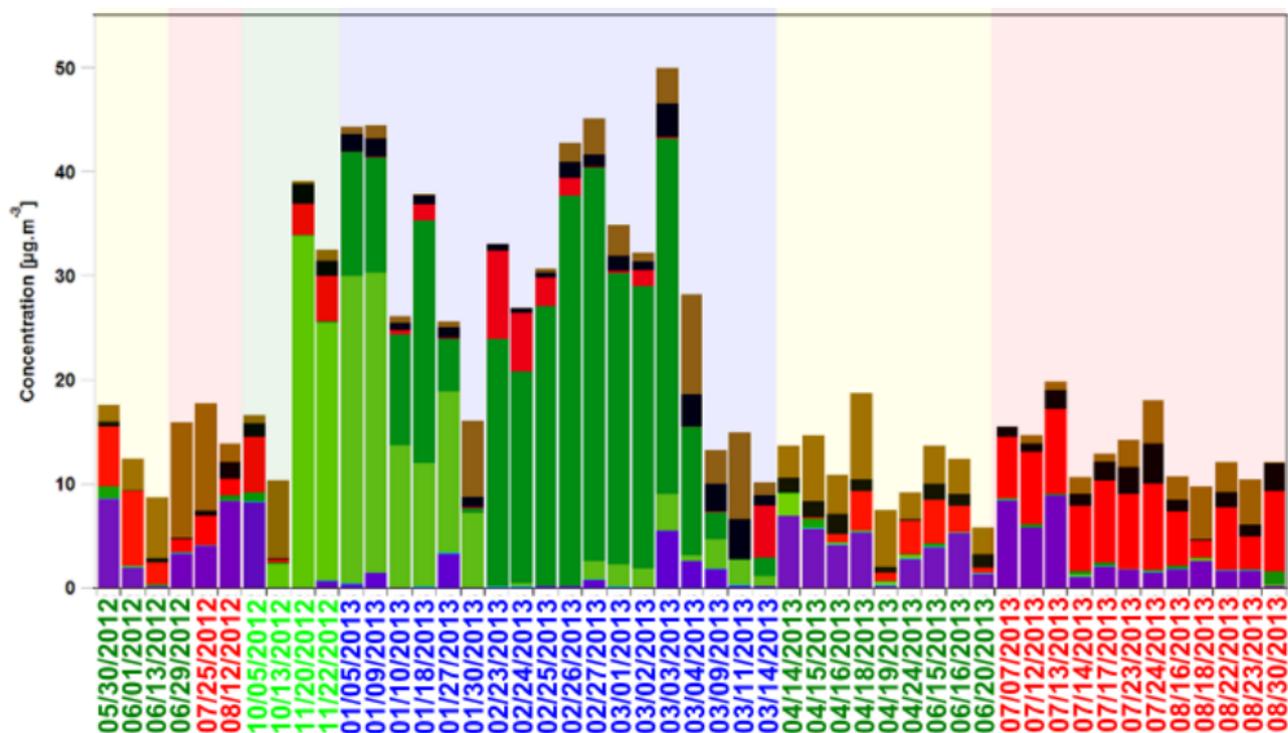


Localisation des principales voies maritimes



Principaux axes routiers régulièrement empruntés autour de la ZIP de Fos-sur-Mer

Annexe 3 : Modélisation des variations temporelles et des contributions des différentes sources polluantes



BB1 during winter → **Wood residential combustion**

BB2 during fall → **Green waste combustion**

Marron : Poussières / Poussières des véhicules

Noir : Poussières des véhicules

Rouge : Poussières / Poussières industrielles

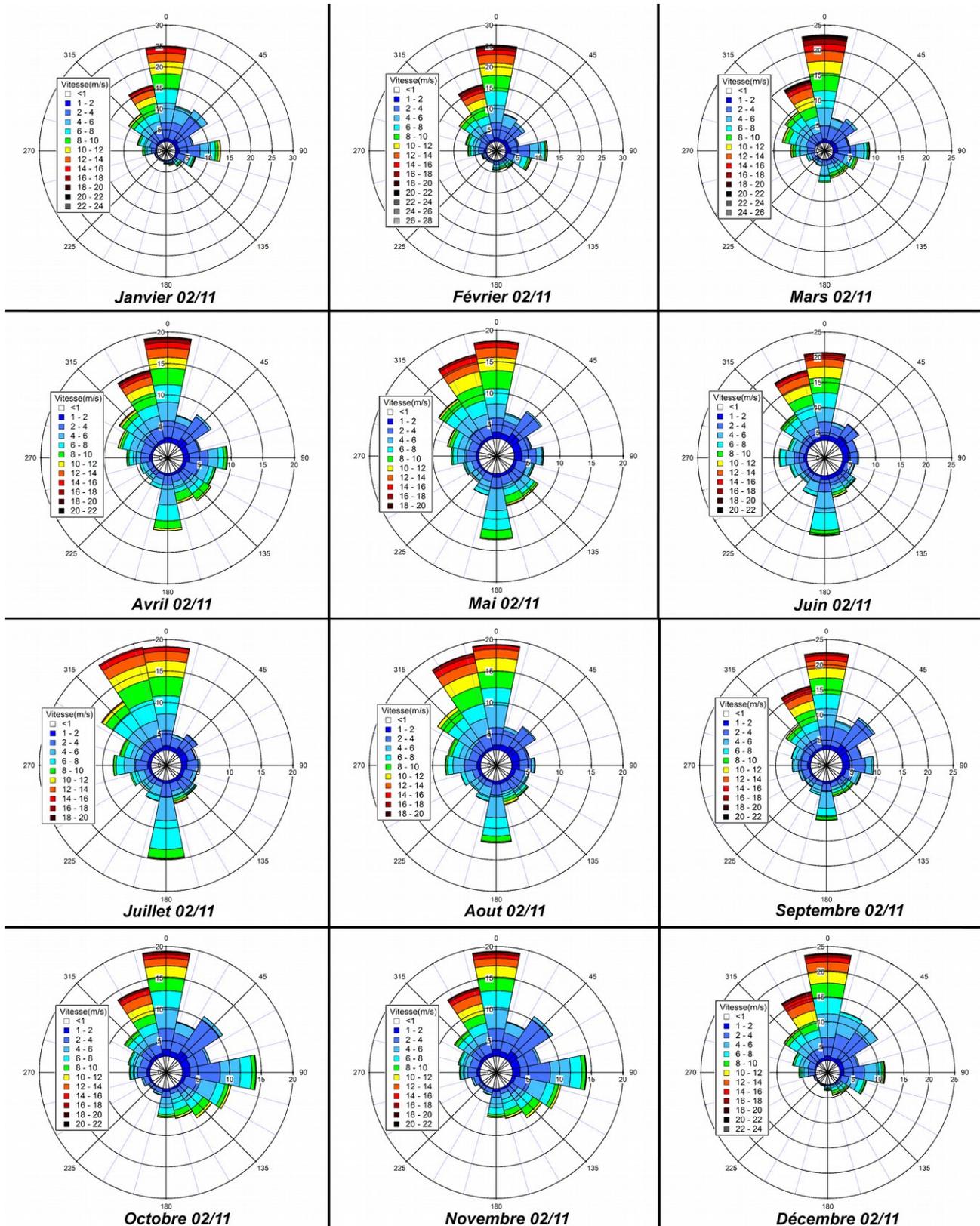
Vert foncé : Combustion de bois (résidentiel) / hiver

Vert clair : Combustion de déchets verts / Automne

Violet : Combustion de fioul lourd

Graphique issu de Sylvestre et al. [15]

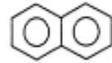
Annexe 4 : Roses des vents mensuelles à Istres



Source : Rapport de stage « Caractérisation du climat local sur le territoire du SAN Ouest Provence et application aux études de qualité de l'air » - Olivier Boisot, IECP

Annexe 6 : Liste et structures chimiques des 16 HAP définis comme prioritaires par l'agence américaine de l'environnement USEPA

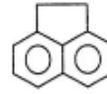
Nom	Nombre de cycles	Formule chimique
Naphtalène	2	C ₁₀ H ₈
Acénaphthylène	3	C ₁₂ H ₈
Acénaphène		C ₁₂ H ₁₀
Fluorène		C ₁₃ H ₁₀
Anthracène		C ₁₄ H ₁₀
Phénanthrène		C ₁₄ H ₁₀
Fluoranthène	4	C ₁₆ H ₁₀
Pyrène		C ₁₆ H ₁₀
Benzo(a)anthracène		C ₁₈ H ₁₂
Chrysène		C ₁₈ H ₁₂
Benzo(a)pyrène	5	C ₂₀ H ₁₂
Benzo(b)fluoranthène		C ₂₀ H ₁₂
Dibenzo(ah)anthracène		C ₂₂ H ₁₄
Benzo(k)fluoranthène		C ₂₀ H ₁₂
Benzo(ghi)pérylène	6	C ₂₀ H ₁₂
Indeno(1,2,3-cd)pyrène		C ₂₂ H ₁₂



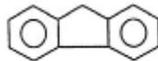
Naphtalène (NAP)
C₁₀H₈



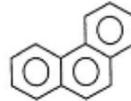
Acénaphthylène (ACY)
C₁₂H₈



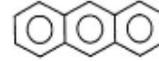
Acénaphène (ACE)
C₁₂H₁₀



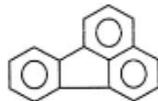
Fluorène (FLU)
C₁₃H₁₀



Phénanthrène (PHE)
C₁₄H₁₀



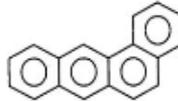
Anthracène (ANT)
C₁₄H₁₀



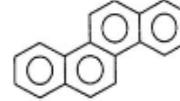
Fluoranthène (FLT)
C₁₆H₁₀



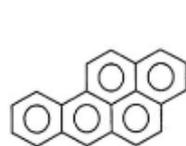
Pyrène (PYR)
C₁₆H₁₀



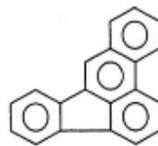
Benzo(a)anthracène (BaANT)
C₁₈H₁₂



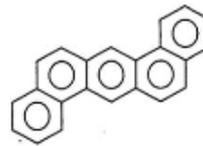
Chrysène (CHY)
C₁₈H₁₂



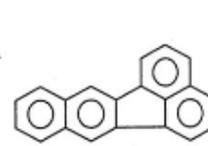
Benzo(a)pyrène (BaPYR)
C₂₀H₁₂



Benzo(b)fluoranthène (BbFLT)
C₂₀H₁₂



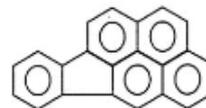
Dibenzo(ah)anthracène (dBaANT)
C₂₂H₁₄



Benzo(k)fluoranthène (BkFLT)
C₂₀H₁₂

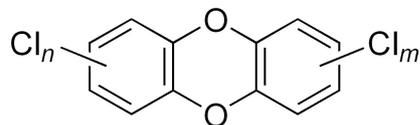


Benzo(ghi)pérylène (BghiPL)
C₂₂H₁₂

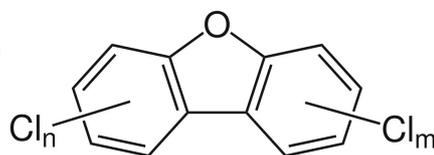


Indeno(1,2,3-cd)pyrène (IcdPYR)
C₂₂H₁₂

Annexe 7 : Structure chimique des PCDD/PCDF et valeur du facteur équivalent toxique (TEF) des 17 congénères



Structure chimique des PCDD



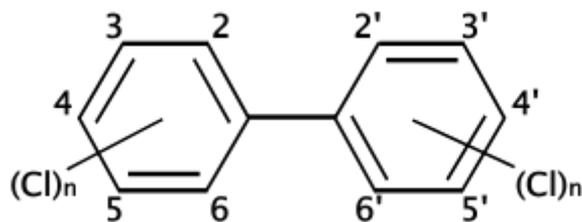
Structure chimique des PCDF

Congénères PCDD/PCDF	Coefficient TEF
2,3,7,8-TCDD	1,0
1,2,3,7,8-PeCDD	1,0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1
1,2,3,6,8,9-HxCDD	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01
OCDD	0,0003
2,3,7,8-TeCDF	0,1
2,3,4,7,8-PeCDF	0,3
1,2,3,7,8-PeCDF	0,03
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01
OCDF	0,0003

Des facteurs d'équivalence toxique (TEF), représentant la toxicité relative des diverses substances par rapport à celle du congénère le plus toxique, le 2,3,7,8-TCDD, ont ainsi été définis pour l'Homme et les mammifères, les oiseaux et les poissons puis réactualisés par l'Organisation mondiale de la santé en 2005. Pour calculer l'équivalent toxique (TEQ) d'une combinaison de dioxines et furanes, on applique un facteur d'équivalence toxique à chacune des concentrations de congénères d'un échantillon, puis on additionne les résultats :

$$TEQ = \sum_{n1} [PCDD_i \times TEF_i] + \sum_{n2} [PCDF_i \times TEF_i] + \sum_{n3} [PCB_i \times TEF_i].$$

Annexe 8 : Structure chimique des PCB et propriétés physico-chimiques



Structure chimique générale des PCB

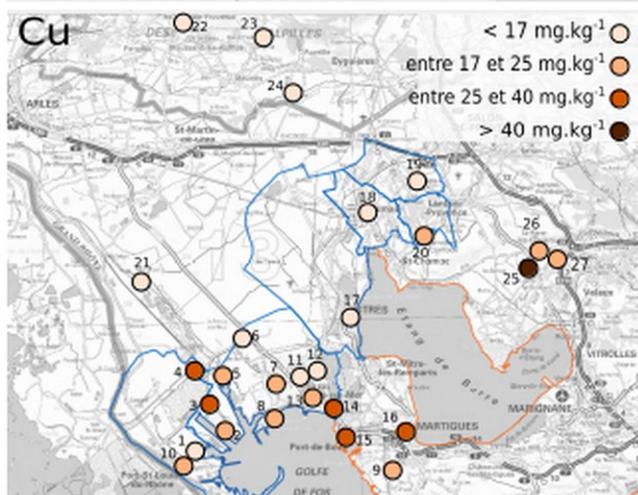
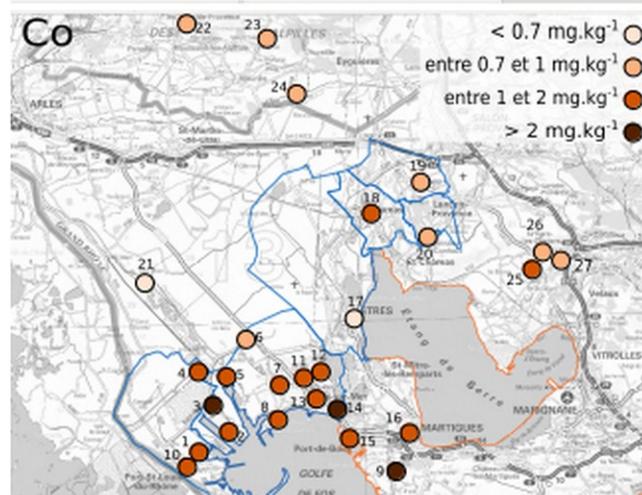
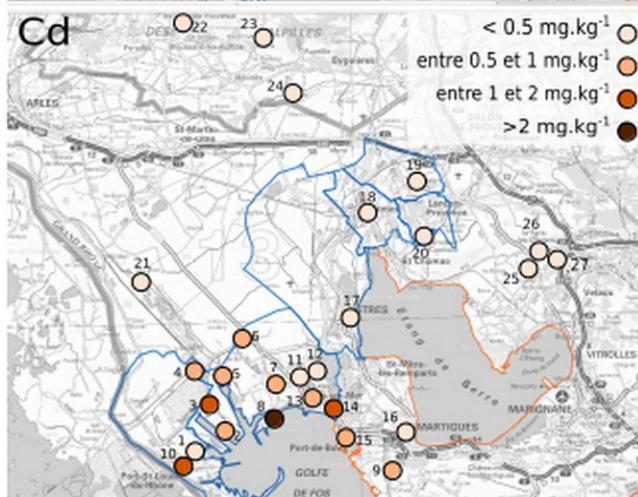
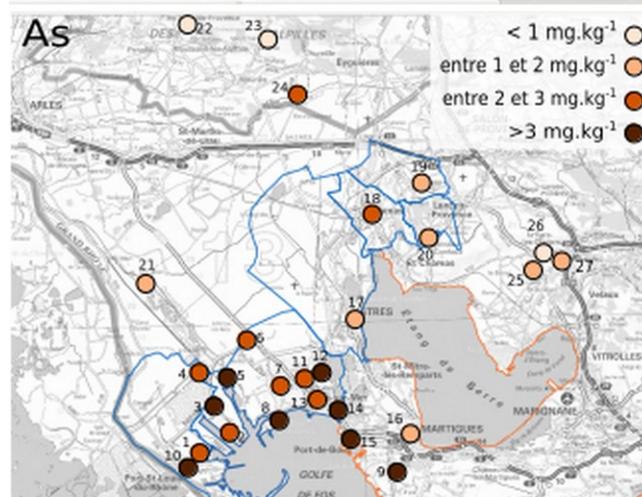
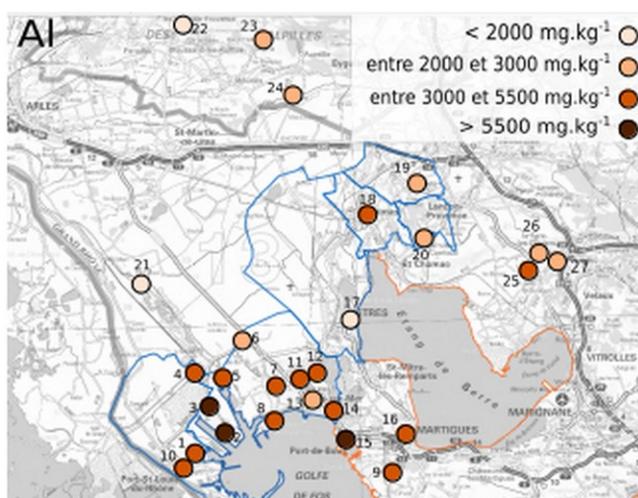
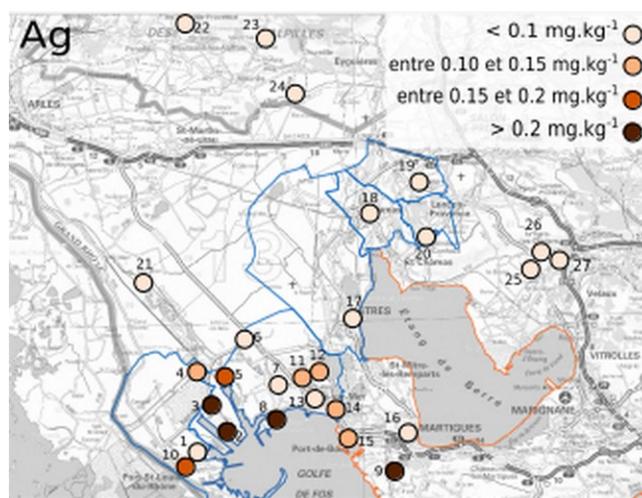
	Solubilité dans l'eau (mg/L)	Log K _{ow}	Demi-vie dans l'eau (année)	Demi-vie dans les sédiments / sols (année)	Demi-vie dans l'air (année)
MonoCB	1 - 6	4,3 - 4,6	0,67	2	0,02 (1 sem)
DICB	0,05 - 2	4,9 - 5,3	0,67	2	0,02 (1 sem)
TriCB	0,015 - 0,4	5,5 - 5,9	2	6	0,06 (3 sem)
TetraCB	0,0043 - 0,01	5,5 - 6,3	6	6	0,17
PentaCB	0,004 - 0,02	6,0 - 6,5	6	6	0,17
HexaCB	0,0004 - 0,0007	6,9 - 7,3	6	6	0,67
HeptaCB	0,000045 - 0,0002	6,7 - 7,0	6	6	0,67
OctaCB	0,0002 - 0,0003	7,1 - 7,4	6	6	2
NonaCB	0,00002 - 0,00008	7,2 - 8,2	6	6	2
DecaCB	0,000001	8,3	6	6	6

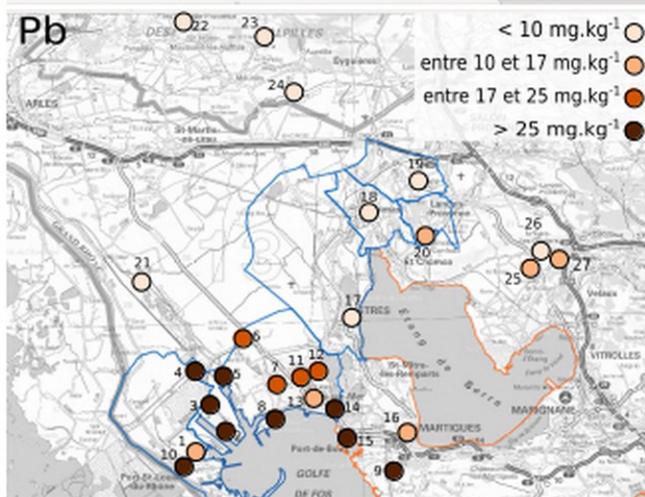
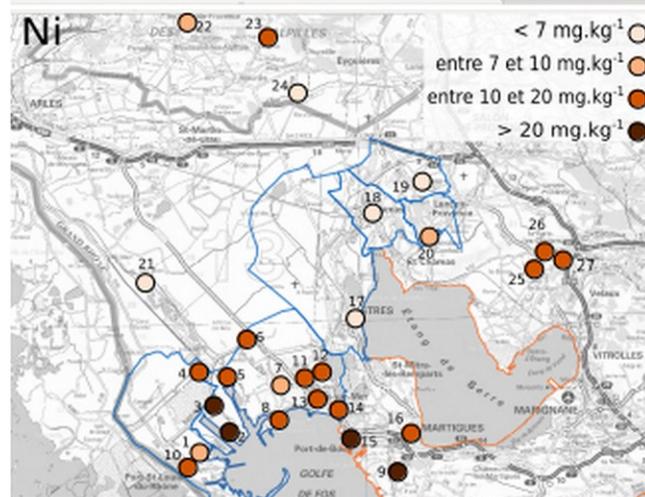
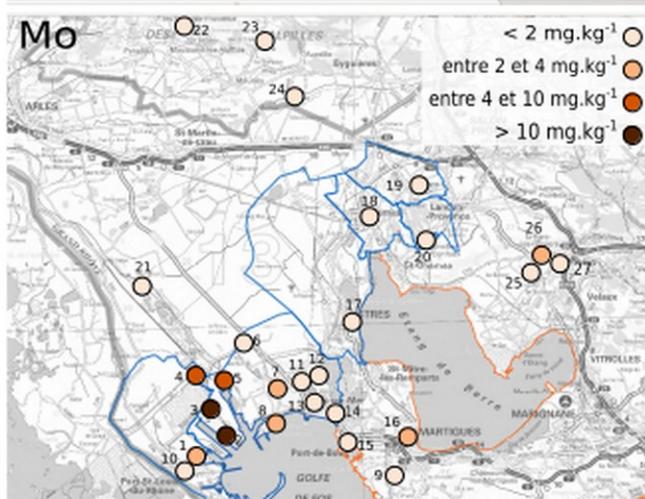
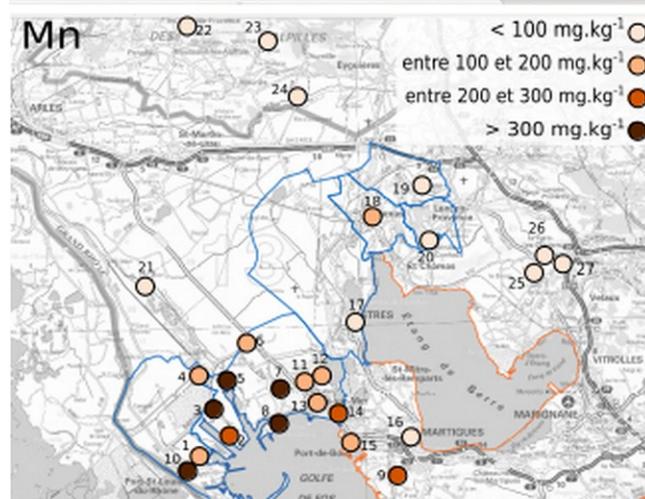
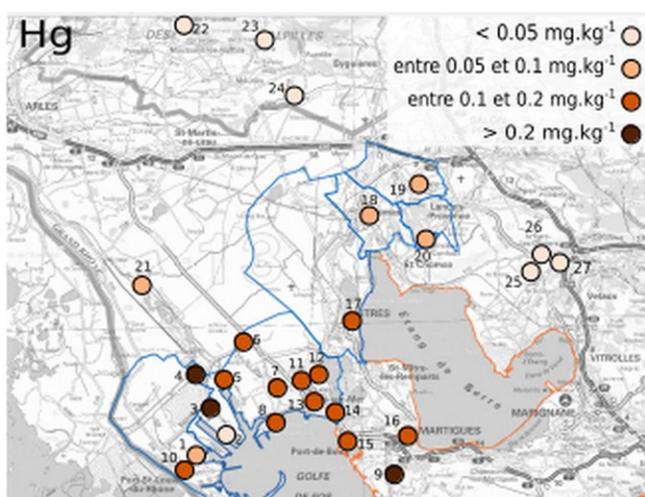
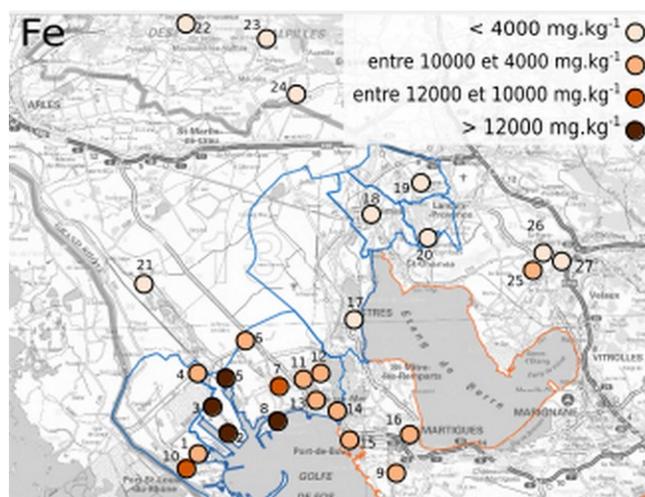
Propriétés physico-chimiques des PCB par degré de chloration

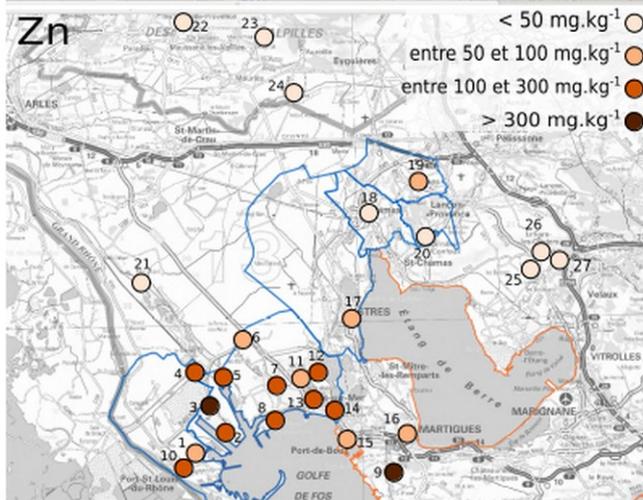
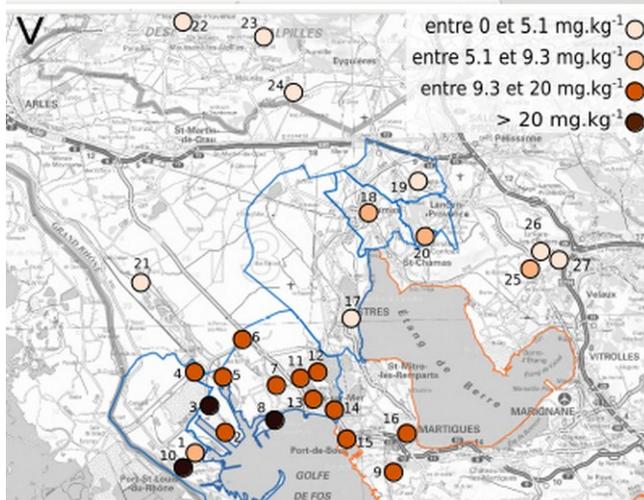
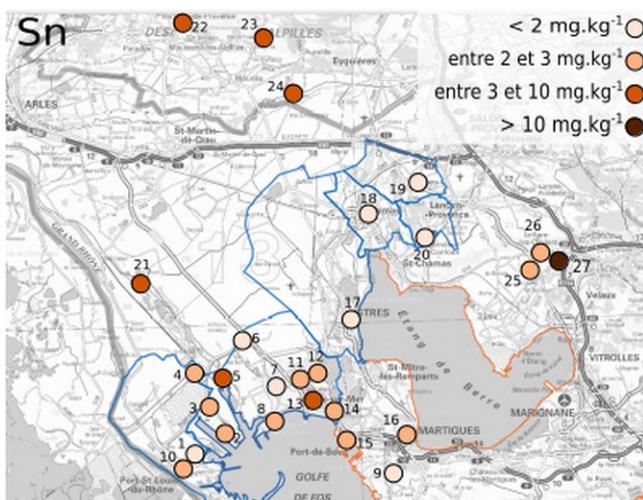
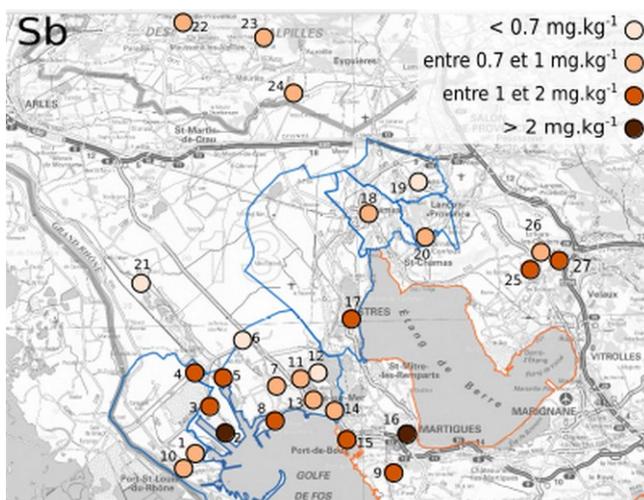
Annexe 9 : Liste des espèces lichéniques rencontrées sur l'ensemble de la zone d'étude

<i>Acrocordia gemmata</i>
<i>Amandinea punctata</i>
<i>Anisomeridium biforme</i>
<i>Arthonia punctiformis</i>
<i>Arthonia radiata</i>
<i>Arthopyrenia punctiformis</i>
<i>Buellia disciformis</i>
<i>Buellia griseovirens</i>
<i>Caloplaca cerina</i>
<i>Caloplaca citrina</i>
<i>Caloplaca ferruginea</i>
<i>Caloplaca luteoalba</i>
<i>Caloplaca pyracea</i>
<i>Candelaria concolor</i>
<i>Chrysothrix candelaris</i>
<i>Cliostomum griffithii</i>
<i>Diploicia canascens</i>
<i>Diplotomma alboatrum</i>
<i>Evernia prunastri</i>
<i>Flavoparmelia caperata</i>
<i>Flavoparmelia soledians</i>
<i>Hyperphyscia adglutinata</i>
<i>Lecania sp,</i>
<i>Lecanora allophana</i>
<i>Lecanora carpinea</i>
<i>Lecanora chlarotera</i>
<i>Lecanora intricata</i>
<i>Lecanora hagenii</i>
<i>Lecidella elaeochroma</i>
<i>Lepraria incana</i>
<i>Mycoblastus affinis</i>
<i>Opegrapha atra</i>
<i>Opegrapha pulicaris</i>
<i>Parmelina tiliacea</i>
<i>Parmotrema perlatum</i>
<i>Phaeophyscia orbicularis</i>
<i>Phlyctis argena</i>
<i>Physcia adscendens</i>
<i>Physcia aipolia</i>
<i>Physcia biziana</i>
<i>Physconia grisea</i>
<i>Pleurosticta acetabulum</i>
<i>Punctelia borrei</i>
<i>Punctelia subrudecta</i>
<i>Ramalina sp,</i>
<i>Rinodina pyrina</i>
<i>Xanthoria calcicola</i>
<i>Xanthoria candelaria</i>
<i>Xanthoria parietina</i>
<i>Zwackhia viridis</i>
?

Annexe 10 : Répartition géographique des métaux et métalloïdes sur la zone d'étude





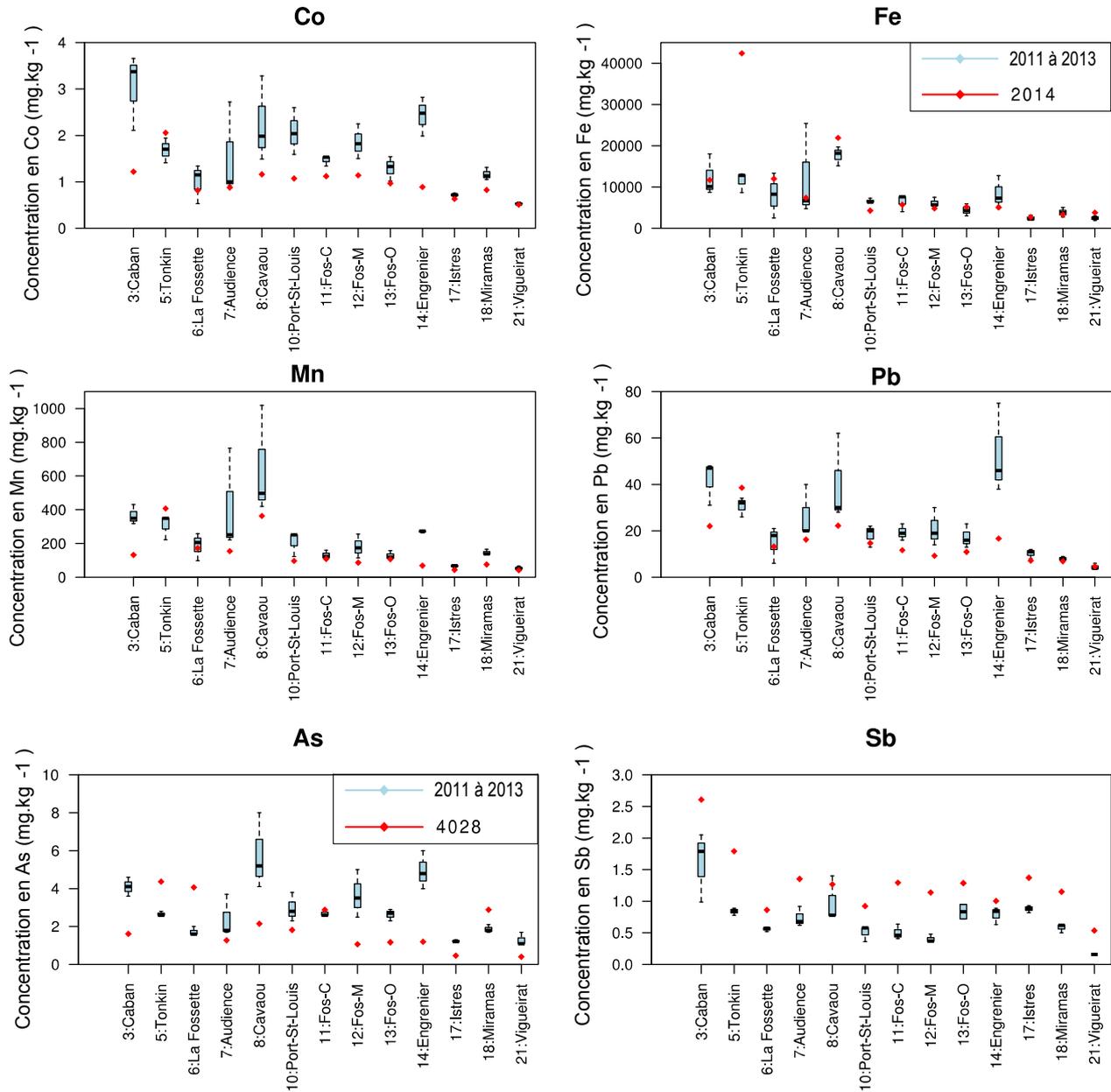


Annexe 11 : échelle de Nimis et Bargagli (1999) [46]

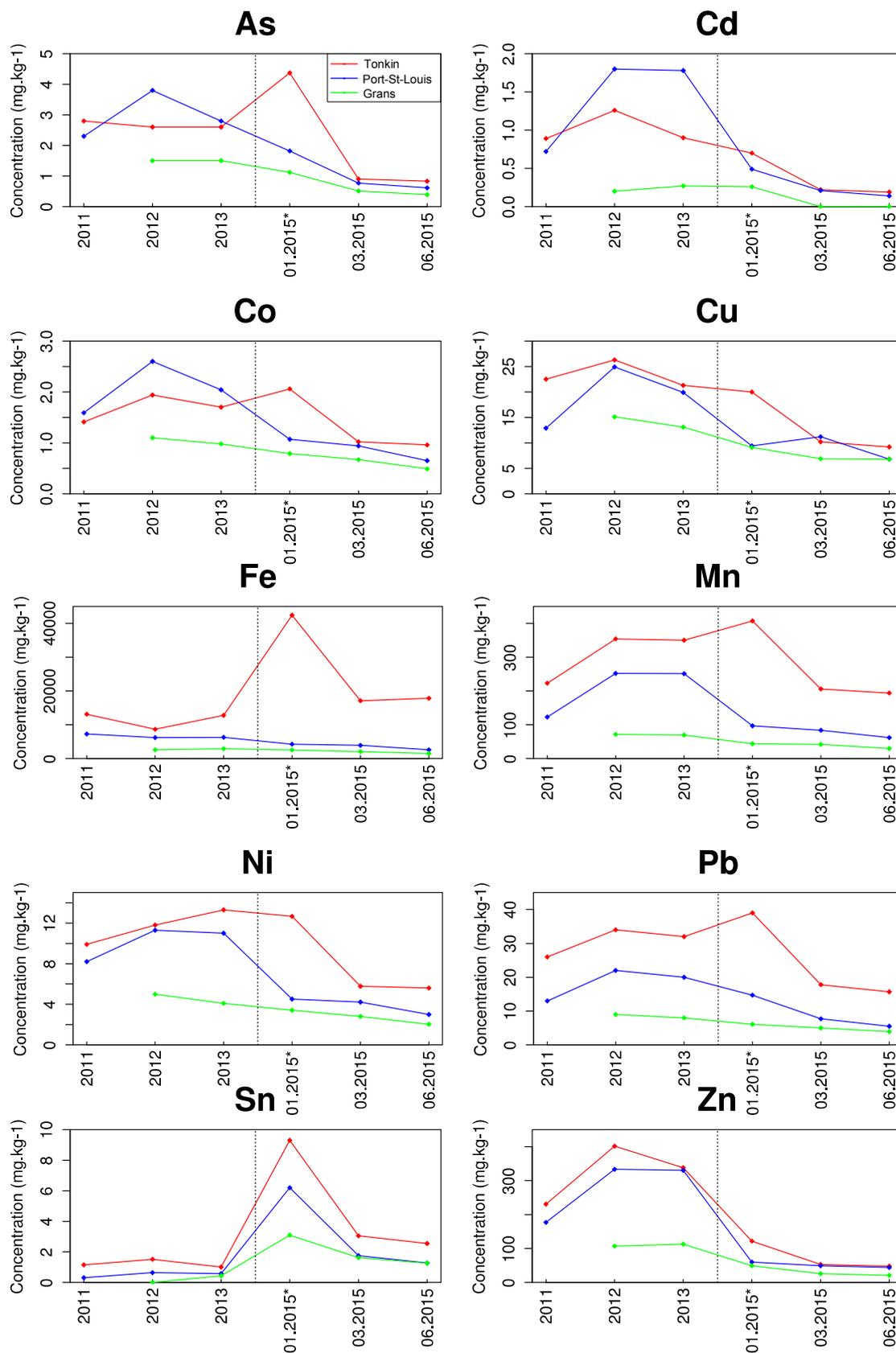
	Al	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	V	Zn
1-Very high naturality	<350	<0,2	<0,2	<1,2	<7,0	<290	<20	<1,0	<4,0	<0,63	<30
2-High naturality	600	0,6	0,4	2,2	10,0	500	25	2,0	10,0	1,7	40
3-Middle naturality	1000	1,2	0,8	4,0	15,0	800	35	3,0	25,0	3,1	65
4-Low nat./alteration	1600	1,9	1,4	6,0	25,0	1200	60	5,0	55,0	5,1	94
5-Middle alteration	2500	2,4	2,0	9,0	34,0	1500	90	6,0	80,0	6,7	115
6-High alteration	3200	3,0	2,6	16,0	53,0	1800	140	8,0	108,0	9,3	155
7-Very high alteration	>3200	>3,0	>2,6	>16,0	>53,0	>1800	>140	>8,0	>108,0	>9,3	>155
<i>Max Italy</i>	8390	5,53	9,04	60,5	161	4276	685	34,4	494	15	358

Concentrations exprimées en $\mu\text{g.g}^{-1}$

Annexe 12 : Variations des concentrations en métaux et métalloïdes entre 2011 et 2014



Annexe 13 : Variations saisonnières des concentrations en métaux et métalloïdes



Annexe 14 : Profil PCDD/PCDF de Lavéra

