



# Bioaccumulation de polluants dans les lichens :

## Étude des effets saisonniers, de l'incertitude liée au prélèvement et comparaison de deux espèces

- LICHENS -

2018



Aude Ratier, Julien Dron  
Institut Écocitoyen pour la Connaissance des Pollutions  
Centre de Vie La Fossette, RD 268  
13270 Fos-sur-Mer  
04 90 55 49 97  
[julien.dron@institut-ecocitoyen.fr](mailto:julien.dron@institut-ecocitoyen.fr)

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

Il ne sera pas apporté, à la version originale du rapport, de modifications à des fins de diffusion.

L'Institut Écociroyen pour la Connaissance des Pollutions ne pourra être tenu responsable de toute interprétation réalisée par un tiers et qui n'est pas explicitement détaillée dans ce rapport.

*Pour citer ce rapport :*

Aude Ratier, Julien Dron. Bioaccumulation de polluants dans les lichens : Étude des effets saisonniers, de l'incertitude liée au prélèvement et comparaison de deux espèces. Institut Écociroyen pour la Connaissance des Pollutions, 2018. 48 pp.

*L'Institut Écocitoyen tient vivement à remercier, d'une part, Florence Chaspoul (Faculté de Pharmacie de la Timone, Aix-Marseille Université), qui a donné de son temps pour analyser les échantillons en métaux et métalloïdes et, d'autre part, Emmanuel Wafo (Faculté de Pharmacie de la Timone, Aix-Marseille Université) et toute son équipe pour les analyses des HAP. Nous remercions également Météo-France pour avoir mis à disposition les données météorologiques tout au long de cette étude (convention DIRSE/REC/16/02/0) ainsi que les services du SDIS-13 pour avoir transmis la cartographie des incendies qui se sont déclenchés sur la commune de Fos-sur-Mer en août 2016.*

*L'Institut Écocitoyen adresse enfin ses sincères remerciements aux services des villes concernées par l'étude (Fos-sur-Mer, Grans et Port-Saint-Louis-du-Rhône) pour leur soutien et pour avoir permis le bon déroulement des travaux.*

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

GC-MS : Chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse

GRA : site de prélèvement « Grans »

HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique

HAP<sub>tot</sub> ou HAP<sub>16</sub> : HAP totaux

HPLC-UV/Fluo : Chromatographie liquide à haute performance couplée à un détecteur ultraviolet et fluorimètre

ICPE : Installations Classées pour la Protection de l'Environnement

IECP : Institut Écociroyen pour la Connaissance des Pollutions

*P. biziana* : *Physcia biziana*

PSL : site de prélèvement « Port-Saint-Louis-du-Rhône »

TON : site de prélèvement « Tonkin »

*X. parietina* : *Xanthoria parietina*

ZIP : Zone Industriale-Portuaire

# SYNTHÈSE GÉNÉRALE

## Présentation de l'étude

L'Institut Écociroyen pour la Connaissance des Pollutions (IECP) a engagé depuis 2011 un suivi de la pollution de l'air par biosurveillance lichénique sur un territoire intégrant la zone industrialo-portuaire de Fos ainsi que les villes alentours. Les lichens sont considérés comme des bioindicateurs pertinents de la qualité de l'air et ont été largement utilisés pour mesurer l'exposition des écosystèmes terrestres aux métaux ou à divers composés organiques tels que les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) ou les PCDD/F (dioxines et furanes). Au-delà de cette surveillance qui permet d'accéder à une dimension spatiale vaste, l'IECP se consacre également à perfectionner ses connaissances du processus d'accumulation des polluants dans les lichens. Cela permet ainsi de mieux comprendre les différentes concentrations observées et de les interpréter de façon plus juste, dans le but d'évaluer les origines de ces contaminants ou encore d'établir des liens plus précis avec les teneurs atmosphériques.

Des prélèvements de *Xanthoria parietina* ont ainsi été effectués de janvier 2015 à octobre 2016 tous les 3 mois afin de mesurer l'impact des saisons sur les concentrations de 18 métaux et métalloïdes et de 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Afin de prendre en compte les spécificités du territoire dans l'exposition atmosphérique des lichens, ces prélèvements ont été réalisés sur 3 sites contrastés : le Tonkin (TON) qui est un site industriel, Port-Saint-Louis (PSL) qui est un site industriel-urbain et enfin le site urbain de Grans (GRA). Si les émissions industrielles et routières sont supposées constantes tout au long de l'année, les saisons peuvent sensiblement influencer les concentrations atmosphériques par des conditions climatiques diverses, ou en hiver par un apport de polluants provenant du chauffage domestique.

Afin d'évaluer l'incidence d'éventuelles sources très proches des sites de prélèvements (routes, habitations...) et donc la représentativité géographique d'un échantillon, une des campagnes de prélèvements a été démultipliée dans un rayon de 500 m autour du site initial afin de vérifier l'homogénéité des résultats.

Enfin, une autre espèce lichénique (*Physcia biziana*) a été collectée en parallèle d'un prélèvement d'échantillons de *X. parietina* dans les trois sites d'études, sur les mêmes arbres et dans les mêmes conditions. L'objectif est ici de comparer la capacité de bioaccumulation des polluants dans deux espèces de lichens différentes mais proches morphologiquement. Ces derniers résultats permettront d'améliorer la connaissance du processus d'accumulation et offriront éventuellement, si l'accumulation y est comparable, la possibilité d'échantillonner une autre espèce si besoin sans nuire à la qualité des résultats.

## Détermination des incertitudes liées au prélèvement

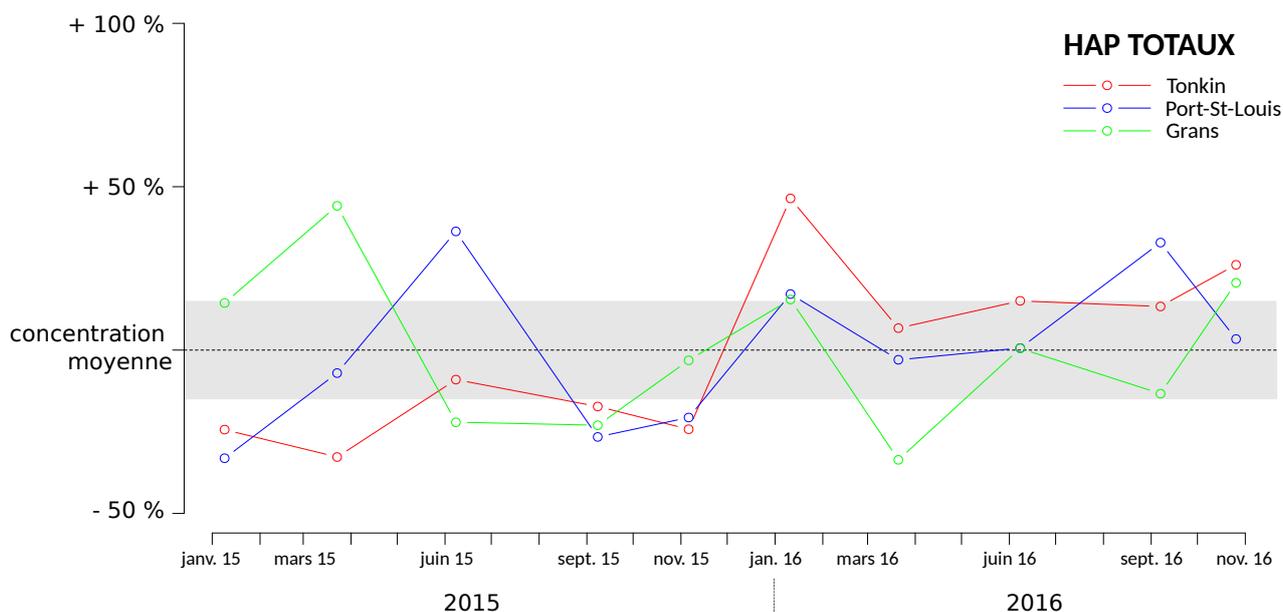
La norme NF X43-904 préconise un échantillonnage de lichens corticoles réalisé sur 3 à 6 arbres préférentiellement de même espèce à l'intérieur d'un site de collecte d'une superficie maximale de 1000 m<sup>2</sup> (soit 0,1 ha, un cercle d'environ 35 m de diamètre). Afin de vérifier la robustesse du protocole, régi par la norme tel que mis en place par l'Institut Écociroyen autour de la ZIP de Fos, trois sites secondaires d'échantillonnage situés dans un rayon beaucoup plus large, 500 m autour du site habituel de collecte, ont été réalisés à l'occasion du prélèvement de janvier 2016.

Les résultats pour les métaux montrent de faibles variations, avec des incertitudes moyennes de 25 % à Tonkin, 29 % à Port-Saint-Louis et 34 % à Grans. Ces incertitudes sont liées au prélèvement, mais aussi à l'analyse chimique qui compte pour 5 % sauf Al, Fe et Zn (10 %). Les valeurs plus élevées qui ont été observées à Grans s'expliquent par le fait que l'on se rapproche des limites de détection, notamment pour V, Zn et Sn. Afin de prendre en compte la variabilité liée au prélèvement et tous ses paramètres, il est proposé de fixer une variabilité globale (prélèvement + analyse) pour les éléments métalliques de 35 %.

De même pour les HAP, les résultats montrent de faibles variations avec des incertitudes sur la somme des 16 congénères ( $HAP_{tot}$ ) de 14 % à Tonkin, 2 % à Port-Saint-Louis et 13 % à Grans. En prenant individuellement les congénères analysés, les incertitudes (incluant prélèvement et analyse) sont comprises entre 14 et 33 % en moyenne. Dans le cas des HAP, la variabilité sur l'analyse est comprise entre 3 et 16 %, et représente donc entre  $\frac{1}{4}$  et  $\frac{1}{2}$  de l'incertitude sur un prélèvement. Afin de couvrir l'ensemble de la variabilité liée au prélèvement, à la préparation et l'analyse des échantillons, il est proposé de fixer une variabilité globale pour les congénères de HAP de 30 % et pour la somme des HAP ( $HAP_{totaux}$ ) de 15 %.

Il est donc montré ici toute la robustesse du protocole d'échantillonnage des lichens instauré par la norme NF X43-904 [AFNOR, 2013], tel qu'il est appliqué par l'Institut Écocitoyen, montrant sa performance et sa fiabilité. Le prélèvement d'un seul échantillon lichénique sur un site peut donc être considéré comme représentatif, tant qu'il est réalisé dans les conditions habituellement suivies par l'Institut Écocitoyen.

## Variabilité saisonnière



Variations des concentrations totales en HAP tout au long de l'étude (voir figure 7 p.25)

## HAP

Sur l'ensemble de la période de suivi, les concentrations en  $HAP_{16}$  dans les lichens sont comprises entre 901 et 2051  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  au Tonkin, entre 951 et 1634  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  à Port-Saint-Louis-du-Rhône et entre 364 et 790  $\mu\text{g.kg}^{-1}$  à Grans. De la même façon que précédemment, les niveaux mesurés à Tonkin et Port-Saint-Louis sont très élevés. Le site de Port-Saint-Louis présente par ailleurs ses niveaux de HAP les plus élevés en juin 2015 et septembre 2016. Le site industriel de Tonkin et, dans une moindre mesure Port-Saint-Louis, montrent aussi une augmentation continue en HAP entre 2015 et 2016. Comme pour les métaux, le prélèvement de janvier 2016 seul, pour lequel le mistral est peu marqué, présente des concentrations plus élevées en HAP, notamment à 4 cycles sur les 3 sites.

Seul le site de Grans montre des concentrations légèrement plus élevées en hiver, entre +14 % et +45 % supérieurs à la moyenne, notamment pour les HAP à 5 et 6 cycles plus caractéristiques de la combustion de bois.

Les teneurs en HAP totaux dans les lichens sur le site de Port-Saint-Louis sont relativement bien corrélées à celles des PM10 de la station AirPACA, qui ne sont donc pas non plus soumises à un effet saisonnier pendant les 2 années de l'étude. Les niveaux de concentrations atmosphériques en particules pourraient donc expliquer une part importante des concentrations en HAP dans les lichens.

Dans les prélèvements faisant suite aux incendies d'août 2016, les profils au Tonkin et à Port-Saint-Louis-du-Rhône montrent une augmentation limitée des proportions des HAP à 5 cycles, mais une élévation significative du benzo(a)pyrène (BaP, multipliée par 2,4) et le benzo(k)fluoranthène (BkF, par un facteur 1,6). Le site urbain de Grans, qui n'a pas été *a priori* exposé par les fumées des incendies, n'est pas concerné par ces augmentations.

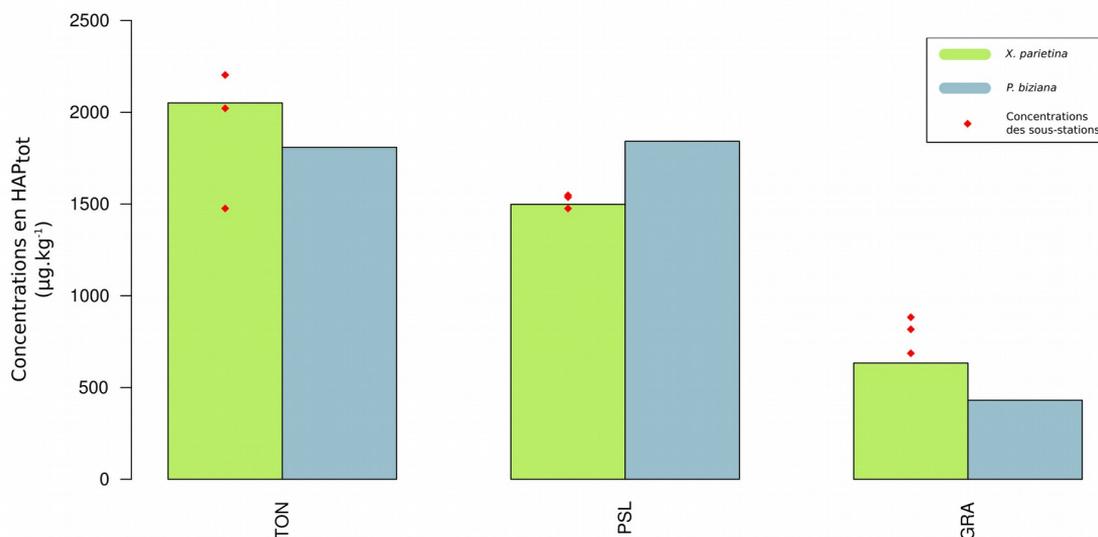
## Métaux et métalloïdes

Les trois sites révèlent des niveaux détectables d'au moins 14 éléments sur les 18 analysés tout au long du suivi temporel. Fer et aluminium (Fe et Al) sont les éléments les plus concentrés à chaque point de prélèvement. L'influence des saisons est relativement peu marquée dans l'ensemble, notamment sur les sites industriel et urbain-industriel où seuls quelques éléments (V, Cr, Zn) présentent des concentrations plus élevées en hiver. A Grans, où les saisons semblent avoir une incidence un peu plus importante, Fe et manganèse (Mn) présentent aussi des concentrations plus élevées en hiver.

Comme la plupart des métaux, la combustion de bois n'est pas une source importante d'émissions de vanadium (V) et des éléments associés ici (Cr, Zn), mais la part du chauffage au fioul pourrait être susceptible de contribuer à ces variations. On ne peut écarter non plus une influence des conditions météorologiques. Par exemple, le prélèvement de janvier 2016, où les concentrations sont souvent élevées (notamment pour Fe et V), a été réalisé suite à des conditions de vent particulières, peu influencées par le mistral.

Quoi qu'il en soit, la contribution du chauffage résidentiel n'est pas démontrée dans ces variations et il est probable que les conditions météorologiques jouent un rôle important (humidité, vent, couche limite).

## Variabilité interspécifique



Comparaison des concentrations totales en HAP chez *X. parietina* et *P. biziiana* (voir figure 10 p.31).

Globalement, aucun élément métallique n'est systématiquement mieux accumulé par l'une ou par l'autre des espèces. L'accumulation des métaux est plus importante pour *X. parietina* sur les sites de Tonkin et Grans, alors que *P. biziiana* présente des concentrations plus élevées à Port-Saint-Louis. Toutefois, *P. biziiana* apparaît être une espèce lichénique aussi performante que *X. parietina* en terme de bioaccumulation et présente d'ailleurs les mêmes tendances, qui témoignent d'une plus grande exposition en zone industrielle (Tonkin) et à proximité (Port-Saint-Louis). Pour la plupart des métaux, les écarts entre les deux espèces de lichens sont inférieurs à la variabilité intrinsèque au prélèvement et analyse, en revanche, pour les éléments V, Zn, Mo, Sn les variabilités comprises entre 42 et 58 % ne permettent pas de considérer que les deux espèces auront une accumulation comparable.

Pour les HAP, les écarts entre les deux espèces grimpent jusqu'à 38 % à Grans en faveur de *X. parietina* en concentration totale ( $HAP_{tot}$ ), indiquant donc une différence significativement supérieure à la variabilité méthodologique (15 % liés au prélèvement, préparation, analyse) dans la bioaccumulation des HAP. Cela se traduit par des différences relativement importantes au niveau des congénères, où seuls 3 des 16 HAP analysés présentent, entre les 2 espèces, des écarts moyens inférieurs à 30 %. Ces résultats montrent que les écarts d'accumulation entre les deux espèces sont trop importants pour être comparés directement.

# Sommaire

Liste des abréviations.....	4
Synthèse Générale.....	5
Introduction.....	11
I - Contexte d'étude.....	13
I.1. Zone d'étude.....	13
I.2. Prélèvements des échantillons.....	13
I.3. Conditions météorologiques.....	16
I.4. Préparations et analyses des échantillons.....	17
I.5. Outils statistiques.....	17
II - Résultats.....	19
II.1. Évaluation des incertitudes liées au prélèvement.....	19
II.1.a. Métaux et métalloïdes.....	19
II.1.b. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	20
II.2. Influence des saisons.....	22
II.2.a. Métaux et métalloïdes.....	22
II.2.b. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	24
II.3. Effets d'un événement intense et ponctuel : les incendies d'août 2016.....	27
II.4. Variabilité entre deux espèces lichéniques.....	29
II.4.a. Métaux et métalloïdes.....	29
II.4.b. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	30
Bibliographie.....	33
Annexes.....	39



## INTRODUCTION

Fos-sur-Mer est la 2<sup>ème</sup> commune de France possédant le plus d'Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE) soumises à la directive européenne Sévésco : 14 sont répertoriées dans cette commune, et 43 aux alentours [MEDDE, 2015]. 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 sont de la responsabilité de chaque industriel. Par conséquent, la mise en commun des données ne peut être pertinente car les conditions ne sont pas comparables et les effets cumulés des émissions ne peuvent donc être évalués. Les liens entre les études environnementales et les impacts sanitaires sont d'autant plus difficiles à établir que la biosurveillance des zones d'habitations alentour n'est pas effectuée. Dans ce contexte, l'Institut Écocitoyen pour la Connaissance des Pollutions (IECP) a mis en place depuis 2011 une étude environnementale d'envergure, portant sur l'évolution de la qualité de l'air à partir des lichens à l'ouest de l'étang de Berre. Cette étude s'articule autour de l'accumulation des polluants par les lichens afin de caractériser les perturbations environnementales observées.

Les lichens, issus de la symbiose d'une algue et d'un champignon, sont fréquemment utilisés pour évaluer la qualité de l'air. En effet, ce sont des bioindicateurs qui dépendent presque exclusivement des apports atmosphériques et, du fait de leur caractéristiques biologiques (absence de cuticule et de racine), ils ne dépendent pas du support où ils se développent. Ce sont également des organismes pérennes, qui maintiennent une morphologie uniforme dans le temps du fait de leur croissance lente [Agnan, 2013].

Le suivi réalisé sur les quatre années de la période 2011-14 a fourni une quantité importante d'informations, mettant en évidence d'importants contrastes d'accumulation de contaminants et différentes typologies suivant la localisation géographique des sites d'études (industriel, industriel-urbain, urbain, naturel). Il a également été montré une régularité des teneurs en métaux et métalloïdes d'une année à l'autre [Dron et al., 2016]. A l'inverse, les teneurs en HAP sont plus variables, et semblent être soumises à des effets de saisons [Ratier, 2015] qui sont peu étudiés dans la littérature scientifique.

Les objectifs de cette étude visent à vérifier que les résultats obtenus sont bien représentatifs de l'exposition atmosphérique et de ses variations saisonnières, de sa validité au niveau local et notamment de son indépendance vis-à-vis d'éventuelles sources très ponctuelles non représentatives de l'exposition globale d'un site, et enfin de comparer les capacités de *X. parietina* avec une autre espèce si un changement méthodologique devait éventuellement s'imposer.



# I - CONTEXTE D'ÉTUDE

## I.1. Zone d'étude

La zone d'étude se situe dans les Bouches-du-Rhône dans les communes de Port-Saint-Louis-du-Rhône, Fos-sur-Mer et Grans. En 2012, Port-Saint-Louis-du-Rhône comptait 8580 habitants, et Grans 4320 habitants [INSEE, 2016]. Le site du Tonkin, au sein de la zone industrialo-portuaire de Fos est éloigné d'au moins 6 km de toute zone d'habitation. La région de Fos-sur-Mer est caractérisée par une forte pression anthropique sur la qualité de l'air 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 des transports maritime et routier. Enfin, l'agriculture relativement intensive dans certaines parties de la région ainsi que l'urbanisation et la circulation routière, en relation avec la population et les activités industrielles, peuvent également influencer la qualité de l'air de cette région.

Par ailleurs, ce territoire est bordé de zones naturelles comme l'étang de Berre situé à l'est, la plaine de Crau et la chaîne des Alpilles (300 à 500 m d'altitude) situées au nord et la Camargue située à l'ouest (Figure 1).

## I.2. Prélèvements des échantillons

Le protocole de prélèvement des échantillons est entièrement détaillé dans de précédentes publications [Ratier 2015 ; Dron et al., 2016 ; Ratier et al., 2018] et n'a subi aucune modification au cours des 2 années d'étude.

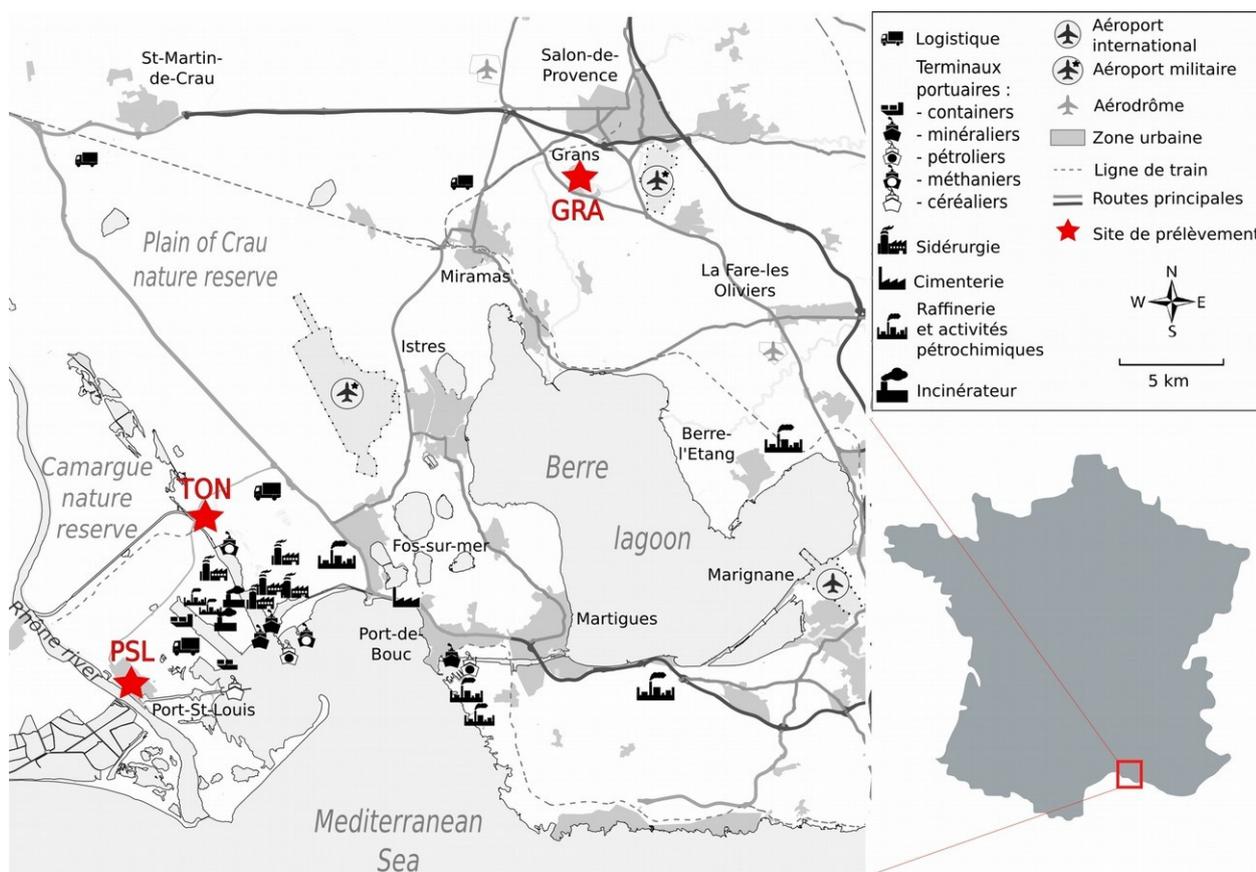


Figure 1 : Carte du territoire et localisation des sites, Port-Saint-Louis (PSL), Tonkin (TON), Grans (GRA).

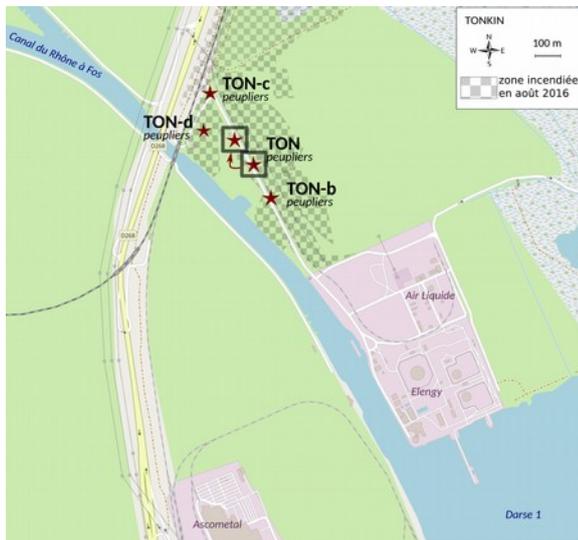
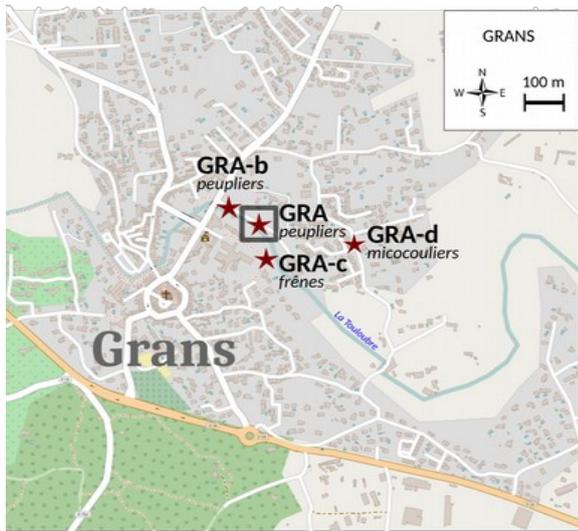


Figure 2: Cartes détaillées des sites de prélèvements précisant les emplacements principaux (TON, PSL et GRA) et secondaires (-b, -c, -d).

Le site de Tonkin aux périodes T9 et T10 a dû être déplacé suite aux incendies d'août 2016 ayant détruit les arbres du site principal initial.

Afin de faciliter les prélèvements et d'éliminer d'éventuels dépôts, des essais sur l'ajout d'une étape de nettoyage au cours du prélèvement ont été effectués. Des échantillonnages supplémentaires de lichens sont ainsi rincés avec de l'eau ultra-pure (qualité milli-Q) directement sur l'arbre puis détachés soigneusement avec un couteau en céramique. La suite du protocole demeure ensuite identique au protocole initial. Les résultats de ces essais sont présentés en **Annexe 1**.

- **Variations locales, variabilité du prélèvement**

Dans un rayon de 500 m autour de chacun des sites étudiés pour le suivi saisonnier (TON, PSL et GRA), trois prélèvements lichéniques de *X. parietina* supplémentaires (numérotés b, c et d derrière le code du site) ont été réalisés en janvier 2016, à la date T6 (**Figure 2**). L'objectif est de mesurer la variabilité induite par le prélèvement pouvant être due à la topographie, la nature des arbres phorophytes (espèce notamment), et tout autre paramètre pouvant influencer sur le résultat. Les prélèvements ont été réalisés de manière strictement identique, sur des groupes de 5 à 10 arbres d'espèces différentes ou identiques selon les phorophytes présents.

Pour le site de Grans (GRA), GRA-b a été effectué sur la même rangée de peupliers, mais dans sa partie nord-ouest plus proches des voies de circulation, GRA-c sur des frènes dans un parc très isolé du centre ville, et GRA-d sur des micocouliers dispersés sur des trottoirs d'une zone résidentielle (routes à faible trafic).

Le site de Tonkin (TON) a fait l'objet de prélèvements secondaires uniquement sur des peupliers, qui y représentent quasiment la seule espèce portant des lichens *X. parietina*, sur la même rangée (TON-b) et en deux lieux plus au nord-ouest plus proche de la D268 et de la voie ferrée (TON-c et TON-d).

Pour le site de Port-Saint-Louis (PSL), des prélèvements ont été effectués sur des lauriers-roses bordant la route à faible trafic au nord du site principal (PSL-b), sur des mûriers-platanes plus isolés au centre du complexe sportif (PSL-c) et sur des oliviers et des robiniers plus au sud, aux abords d'un petit centre commercial.

- **Variations entre espèces proches**

En janvier 2016 (T6), l'espèce *Physcia biziana* a été collectée en même temps que *Xanthoria parietina* dans les trois sites d'études principaux (TON, PSL et GRA) sur les mêmes arbres et dans les mêmes conditions (**Figure 2**). L'espèce *P. biziana* a été retenue en raison de sa présence dans la plupart des sites d'étude et de ses



*Xanthoria parietina*



*Physcia biziana*

Figure 3 : Photographies de thalles de *X. parietina* et de *P. biziana*, les deux espèces étudiées dans la comparaison entre espèces lichéniques.

similitudes morphologiques avec *X. parietina*, permettant d'espérer, *a priori*, des résultats plus comparables qu'avec d'autres espèces très différentes.

- **Variations saisonnières**

Dans la poursuite de la campagne de mesures de l'accumulation des polluants atmosphériques dans les lichens autour de la ZIP de Fos, un suivi saisonnier des concentrations en contaminants chez *X. parietina* a été réalisé. Au total, 10 prélèvements lichéniques ont été effectués tout les 2 à 3 mois depuis janvier 2015 jusqu'à fin octobre 2016 (**Tableau 1**) au niveau de 3 sites d'études, représentatifs de différentes expositions selon leur distance à la zone industrielle de Fos-sur-Mer : industriel (TON, Tonkin), industriel-urbain (PSL, Port-Saint-Louis) et urbain (GRA, Grans).

Pendant cette période, on peut noter qu'un incendie important a causé la perte du site initial de Tonkin en août 2016 (entre T8 et T9), qui a dû être déplacé d'une centaine de mètres (voir **Figure 2**). L'impact de cet incendie sur les mesures d'accumulation de métaux et HAP dans les lichens a par ailleurs fait l'objet d'une attention particulière, discutée dans la section II.3.

A Port-Saint-Louis-du-Rhône, sur une période de presque 1 an pendant cette étude, entre octobre 2015 et juin 2016 (T5 à T8), le site de prélèvement principal a côtoyé le chantier de construction d'un collège (voir **Figure 2**). Là encore, une attention particulière sera consacrée à vérifier une incidence éventuelle.

Tableau 1 : Dates des prélèvements du suivi saisonnier

T1	T2	T3	T4	T5	T6	T7	T8	T9	T10
09 jan 2015	23 mars 2015	08 juin 2015	08 sept 2015	06 nov 2015	11 jan 2016	21 mars 2016	08 juin 2016	07 sept 2016	26 oct 2016

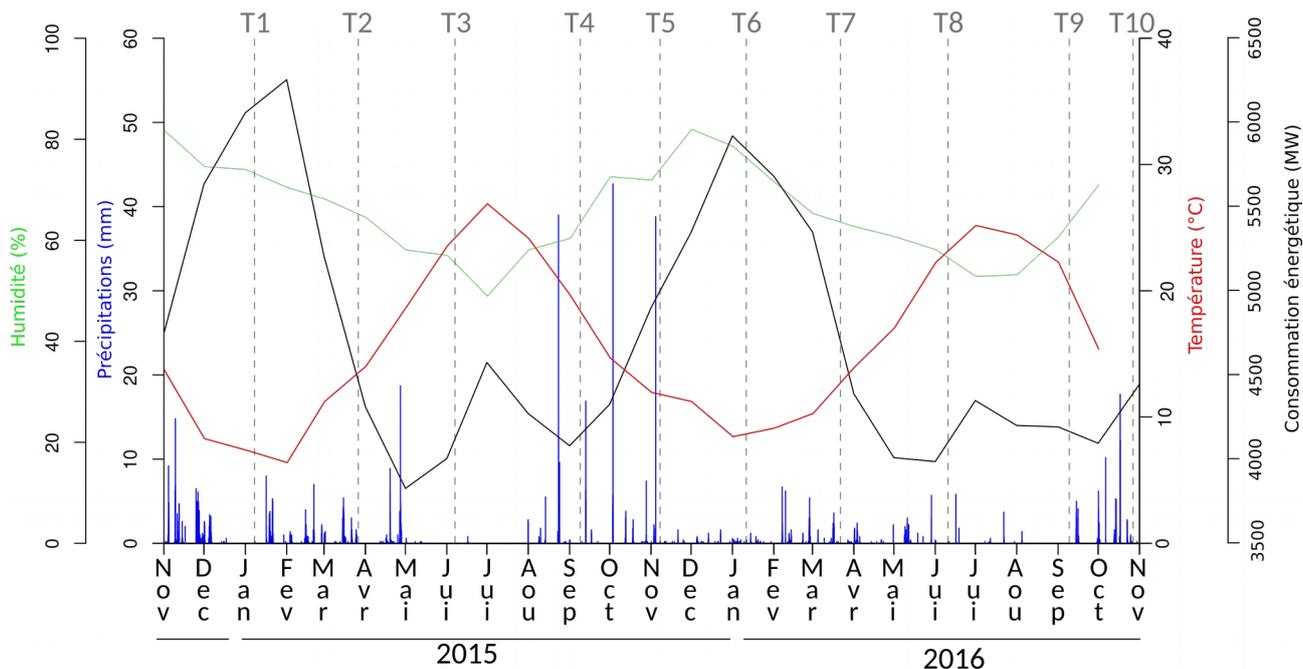


Figure 4 : Variation de la température, du taux d'humidité et de la consommation électrique (moyennes mensuelles), ainsi que les précipitations durant la période d'étude (janvier 2015 à novembre 2016).  
Sources : Météo-France (Istres) ; RTE (région PACA)

### I.3. Conditions météorologiques

Les prélèvements sont réalisés dans la mesure du possible en dehors des périodes de fortes précipitations pour éviter toutes influences sur la bioaccumulation des polluants. Les données météorologiques durant la campagne de prélèvements sont décrites par la **Figure 4** et le **Tableau 2**. Les variations de températures sont conformes aux normales, avec toutefois un hiver plus froid en 2015 (T1, T2) qu'en 2016 (T6, T7). Cela a entraîné une consommation électrique plus forte (**Figure 4**), et on peut supposer une utilisation plus importante des chauffages au bois. Autrement, les conditions de températures et d'humidité sont comparables en 2015 et 2016. D'autre part, 4 prélèvements font suite à des conditions où les précipitations ont été faibles, T1, T3, T6 et T9 avec moins de 13 mm lors du mois précédent (**Figure 4**, **Tableau 2**).

La direction et la force du vent ont une influence directe sur la dispersion et le transport des polluants atmosphériques, plus particulièrement au sein de notre territoire d'étude. Dans la région de Fos-sur-Mer, le mistral (vent de nord-ouest) est majoritaire et tend à diriger les polluants vers le sud ou le sud-est. Toutefois, il représente en moyenne 45 % des vents sur toute la période étudiée et laisse donc place à d'autres situations. L'orientation du vent au secteur sud-est est aussi une composante importante des conditions météorologiques. Les roses des vents de chaque point de suivi saisonnier sont disponibles en **Annexe 2**. Les semaines précédant les prélèvements, elles reflètent relativement bien ces orientations du vent au NNO (mistral) et au sud, à l'exception de T6 (soumis à des vents d'est). Les prélèvements de novembre 2015 et 2016 présentent également une composante de vent d'est marquée.

La consommation énergétique de la région Provence-Alpes-Côte-d'Azur pendant la durée de cette étude est plus élevée en hiver à partir du mois de novembre jusqu'au mois de mars. Ainsi, le chauffage électrique résidentiel semble débiter en novembre-décembre, et on peut considérer que le chauffage au bois suit les mêmes tendances. La légère élévation des mois de juillet et août s'explique par le recours à la climatisation et ne doit donc pas être considérée comme liée à une augmentation de l'utilisation de chauffage au bois [RTE, 2016]. Enfin, le brûlage de biomasse (déchets verts ou combustion de bois) en lien avec des activités agricoles notamment a lieu d'octobre à mai, et n'a pas de lien avec le chauffage résidentiel [Sylvestre, 2016]. La courbe de consommation électrique de PACA peut donc être considérée, par approximation, comme

parallèle à celle du chauffage au bois, mais il faut bien noter qu'elle ne peut rendre compte des autres sources d'émission par combustion de biomasse comme l'écobuage notamment.

## I.4. Préparations et analyses des échantillons

Les prélèvements, la préparation et l'analyse des échantillons ont été réalisés suivant le protocole adopté lors des travaux précédents sur les lichens [Ratier, 2016]. Il est à noter toutefois que l'ensemble des analyses concernant les HAP n'ont pas été effectuées en HPLC-UV/Fluo (chromatographie liquide à haute performance couplée à un détecteur ultraviolet et fluorimètre) comme précédemment, mais elles ont été réalisées par GC-MS (chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse), sans rien modifier aux protocoles d'extraction et de préparation. Les contrôles de la qualité de la préparation et de l'analyse des échantillons ont été réalisés sur les matériaux certifiés de référence ERM-CD281 (rye-grass) et IAEA 336 (lichen) pour les métaux et IAEA-451 (mollusques marins) pour les HAP. Ils sont exposés en **Annexe 3** et **Annexe 4**. On précise qu'aucun matériau certifié en lichen n'existe pour les HAP ou autres composés organiques, justifiant l'utilisation d'un matériau organique plus éloigné.

## I.5. Outils statistiques

Les outils statistiques utilisés sont identiques à ceux adoptés dans le rapport qui présentait les résultats des prélèvements de la campagne 2014-2015, et qui font notamment appel au logiciel R, version 3.4 [R Core Team, 2017].

La classification ascendante hiérarchique (CAH, hierarchical clustering en anglais) a été réalisée par le calcul des distances euclidiennes en utilisant la méthode de Ward, sur les données standardisées (centrées et réduites). Sous R, cela se traduit par l'utilisation de la fonction « hclust » avec le critère « ward.D2 » sur les données préalablement standardisées.

*Tableau 2 : Résumé des conditions météorologiques 2 mois, 1 mois et 15 jours avant chaque point de prélèvement saisonnier. Source : Météo-France (Istres)*

	Précipitations totales (mm)			Température (°C)			Humidité (%)			Pression atmosphérique (mbar)		
	2 mois	1 mois	15 jours	2 mois	1 mois	15 jours	2 mois	1 mois	15 jours	2 mois	1 mois	15 jours
T1 - janv	207	1,60	0,20	10,2	8,06	5,48	77	72	68	1015	1021	1024
T2 - mars	138	84,9	70,8	7,85	10,0	11,1	70	68	74	1013	1016	1017
T3 - juin	93,0	0,60	0,00	17,6	19,6	19,6	70	56	56	1015	1014	1015
T4 - sept	91,5	85,9	13,4	24,8	22,9	22,9	53	56	59	1011	1012	1014
T5 - nov	168	77,5	60,0	16,6	14,4	14,3	68	72	73	1013	1014	1017
T6 - janv	21,6	12,4	5,40	10,7	10,7	9,99	78	83	82	1020	1019	1013
T7 - mars	103	62,6	29,6	9,18	9,27	8,87	71	68	67	1014	1010	1012
T8 - juin	44,7	38,3	11,1	16,2	18,1	19,1	61	65	67	1011	1010	1012
T9 - sept	8,50	0,00	0,00	24,8	24,6	25,4	53	53	52	1014	1015	1016
T10 - oct	118	94,6	64,3	19,8	16,3	15,4	64	69	72	1014	1014	1012



## II - RÉSULTATS

### II.1. Évaluation des incertitudes liées au prélèvement

La norme NF X43-904 [AFNOR, 2013] préconise un échantillonnage de lichens corticoles, réalisé sur 3 à 6 phorophytes (arbres qui portent les lichens) si possible de même espèce, à l'intérieur d'une zone de collecte d'une superficie maximale de 1 km<sup>2</sup>. Afin de renforcer la robustesse du protocole régi par la norme et mis en place par l'Institut Écocitoyen, trois autres sites d'échantillonnage situés dans un rayon de 500 m autour du site de collecte habituel (soit 0,8 km<sup>2</sup>) ont été échantillonnés en janvier 2016 (T6).

#### II.1.a. Métaux et métalloïdes

Les concentrations en métaux et métalloïdes mesurées dans les lichens des 4 échantillons des trois sites étudiés sont reportées dans le **Tableau 3**. Les résultats montrent de faibles variations dans les trois sites de collecte étudiés, c'est-à-dire des coefficients de variations moyens des éléments de 25 % à Tonkin, 29 % à Port-Saint-Louis et 34 % à Grans. Ces taux de variations sont similaires à ceux observés dans la littérature [Agnan, 2013 ; Loppi et al., 2014 ; Adams et Gottardo, 2012]. Ces faibles variations entre les différents prélèvements au sein d'un site peuvent être considérées comme une variabilité induite par l'hétérogénéité intrinsèque des échantillons (parties plus ou moins jeunes, densité d'apothécies, espèces d'arbres phorophytes, topographie) [Agnan, 2013], mais elle inclut également la reproductibilité des analyses, de 5 % pour les métaux sauf Al, Fe et Zn (10 %) [Ratier et al., 2018].

La variabilité introduite lors du prélèvement est donc la plus grande source d'incertitude comparée à l'analyse chimique en elle-même. Cependant, à l'exception de V, Zn et Sn (Sb et Hg n'étant calculés que sur 1 site), les variabilités sont inférieures à 30 % pour tous les éléments (moyenne 29 %, médiane 28 %). Les valeurs plus élevées à Grans s'expliquent par le fait qu'on se rapproche des limites de détection de la méthode d'analyse pour certains éléments, ce qui engendre une variabilité analytique potentiellement plus importante qu'annoncée, et c'est notamment le cas pour V, Zn et Sn.

*Tableau 3 : Concentrations des métaux et métalloïdes (mg.kg<sup>-1</sup>) dans les 4 échantillons de X. parietina de chacun des 3 sites étudiés et leurs coefficients de variations (CV, en %) correspondants. nd : non détecté.*

Sites	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Hg	Tl	Pb
<b>CV moy</b>	30	40	28	28	29	25	23	27	33	26	27	8	30	33	42	31	-	25
<b>TON T6</b>	3346	18,6	62,6	291	24341	1,19	6,73	36,9	104	0,98	3,37	0,23	0,30	2,64	0,56	0,20	nd	14,7
<b>TON<sub>b</sub></b>	3869	19,9	82,5	304	23177	1,20	6,91	38,0	121	1,04	3,81	0,25	0,41	2,54	0,53	nd	nd	16,7
<b>TON<sub>c</sub></b>	2569	11,4	45,4	144	11775	0,73	4,47	24,8	112	0,71	2,97	0,20	0,21	1,49	0,30	nd	nd	8,00
<b>TON<sub>d</sub></b>	4729	29,7	92,4	376	32805	1,52	8,92	46,2	164	1,37	3,69	0,22	0,49	3,24	1,00	nd	nd	18,5
<b>CV (%)</b>	22	33	26	30	33	24	23	21	19	23	9	8	30	25	42	-	-	27
<b>PSL T6</b>	2075	7,45	39,0	85,4	3257	0,68	4,07	21,3	51,4	0,64	2,11	0,19	nd	1,22	nd	0,30	nd	6,16
<b>PSL<sub>b</sub></b>	3917	14,9	56,8	191	6598	1,18	4,97	50,4	57,5	0,97	3,01	nd	nd	2,46	0,42	0,15	0,15	9,21
<b>PSL<sub>c</sub></b>	2122	6,05	27,6	92,3	3945	0,65	2,83	20,1	25,1	0,56	2,00	nd	nd	1,48	nd	0,15	nd	5,16
<b>PSL<sub>d</sub></b>	1813	7,06	37,0	116	3575	0,74	3,36	29,7	52,0	0,79	1,99	nd	nd	2,22	0,34	0,17	nd	7,87
<b>CV (%)</b>	34	40	26	35	30	27	21	40	27	21	19	-	-	28	-	31	-	22
<b>GRA T6</b>	2790	5,25	7,76	47,7	2545	0,66	2,88	25,6	43,9	0,43	2,40	0,74	nd	2,85	1,28	0,45	nd	4,80
<b>GRA<sub>b</sub></b>	1744	3,13	5,58	36,5	1647	0,44	1,82	17,2	29,8	0,27	0,89	nd	nd	1,28	nd	nd	nd	3,39
<b>GRA<sub>c</sub></b>	941	0,98	12,4	29,4	1486	0,33	3,68	15,9	8,49	0,18	0,84	nd	nd	0,85	nd	nd	nd	2,34
<b>GRA<sub>d</sub></b>	2140	4,78	6,31	47,6	2638	0,60	2,28	25,4	17,4	0,46	0,89	nd	nd	1,62	nd	nd	nd	3,37
<b>CV (%)</b>	35	47	33	19	25	25	26	21	53	34	53	-	-	45	-	-	-	25

Parmi les 4 prélèvements effectués dans chaque site, on remarque aussi qu'une grande partie de la variabilité est causée par un site secondaire particulier. Ainsi, le site secondaire TON-c présente globalement des valeurs très inférieures aux autres prélèvements de Tonkin. Si aucune explication particulière n'a pu être proposée pour celui-ci, les valeurs élevées de PSL-b peuvent être liées à sa proximité immédiate d'une route et des prélèvements en moyenne plus bas induits par la moindre hauteur des lauriers-roses. Aussi, sur le site secondaire de Grans, GRA-c, les valeurs particulièrement basses, cette fois, peuvent être liées au caractère très isolé de ce site, en contre-bas des routes et des habitations et au cœur d'une zone verte, ainsi plus à l'écart des apports urbains directs malgré son emplacement en centre-ville.

**Afin de prendre en compte la variabilité liée au prélèvement et tous ses paramètres, il est proposé de fixer une variabilité globale (prélèvement + analyse) pour les éléments métalliques de 35 %.**

### II.1.b. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les concentrations en HAP dans les 4 zones d'échantillonnage des trois sites de collecte étudiés sont reportées dans le **Tableau 4**.

Les résultats montrent de faibles variations en HAP<sub>tot</sub> dans les trois sites de collecte étudiés, soit des coefficients de variations de 14 % à Tonkin, 2 % à Port-St-Louis et 13 % à Grans. Des résultats similaires sont trouvés dans la littérature scientifique. Kodnik et al. [2015] présentent une étude où les sites sont espacés de 700m et où les coefficients de variation en HAP<sub>tot</sub> sont plus faibles en hiver ; ils sont de 31 % pour les sites agricoles (N=20), 23 % pour les sites forestiers (N=4), 21 % pour les sites industriels (N=5) et de 26 % pour les sites urbains (N=10). Les faibles valeurs observées pour les métaux sur le site de TON-c coïncident avec des faibles valeurs ici en HAP, confirmant la spécificité de ce site secondaire. En revanche, les particularités relevées en métaux pour les sites PSL-b et GRA-c ne se retrouvent pas pour les HAP.

*Tableau 4 : Concentrations en HAP ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) dans les 4 échantillons de *X. parietina* de chacun des 3 sites étudiés et leurs coefficients de variations (CV, en %) correspondants.*

Sites	Nap	Acy	Ace	Flu	Phe	Ant	FIA	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	DBA	BPe	Ipy	HAP <sub>tot</sub>
CV moy	31	32	21	32	14	24	16	14	18	14	32	15	23	33	16	19	10
<b>TON T6</b>	193	21,9	6,40	35,7	352	266	268	403	72,7	159	21,7	25,6	45,2	30,7	60,1	89,6	<b>2051</b>
<b>TON<sub>b</sub></b>	199	24,7	7,63	35,1	385	247	308	445	72,9	167	22,9	27,5	41,5	41,7	62,0	116	<b>2203</b>
<b>TON<sub>c</sub></b>	100	10,4	6,05	16,7	226	239	185	317	40,4	103	42,8	15,9	21,1	33,7	44,3	74,5	<b>1476</b>
<b>TON<sub>d</sub></b>	199	18,9	10,7	40,1	371	139	272	392	80,8	181	24,2	29,7	49,1	34,4	75,5	103	<b>2021</b>
<b>CV (%)</b>	<b>24</b>	<b>28</b>	<b>24</b>	<b>29</b>	<b>19</b>	<b>22</b>	<b>17</b>	<b>12</b>	<b>23</b>	<b>20</b>	<b>31</b>	<b>21</b>	<b>28</b>	<b>12</b>	<b>18</b>	<b>16</b>	<b>14</b>
<b>PSL T6</b>	18,5	9,09	7,99	2,89	175	304	236	344	40,1	80,0	47,6	21,7	37,3	30,6	48,3	94,3	<b>1498</b>
<b>PSL<sub>b</sub></b>	40,4	9,69	5,87	8,83	183	300	244	352	52,8	91,5	52,1	22,4	36,6	23,7	54,2	70,1	<b>1547</b>
<b>PSL<sub>c</sub></b>	48,9	11,3	5,75	7,06	171	382	176	399	36,7	64,3	15,0	17,1	32,4	71,0	39,6	59,7	<b>1537</b>
<b>PSL<sub>d</sub></b>	40,7	10,6	3,40	4,74	160	383	178	420	27,8	62,2	12,7	14,1	28,4	27,3	38,9	63,8	<b>1476</b>
<b>CV (%)</b>	<b>30</b>	<b>8</b>	<b>28</b>	<b>38</b>	<b>5</b>	<b>12</b>	<b>15</b>	<b>8</b>	<b>23</b>	<b>16</b>	<b>57</b>	<b>18</b>	<b>11</b>	<b>50</b>	<b>14</b>	<b>19</b>	<b>2</b>
<b>GRA T6</b>	30,5	3,03	3,26	3,33	93,6	73,1	88,4	166	8,34	27,1	12,3	5,71	7,01	40,2	28,1	43,2	<b>633</b>
<b>GRA<sub>b</sub></b>	29,5	2,76	3,93	3,20	109	88,7	103	196	7,58	29,3	10,3	5,76	9,11	25,1	19,6	44,2	<b>686</b>
<b>GRA<sub>c</sub></b>	47,4	5,48	3,60	2,67	94,6	157	102	301	9,18	27,7	10,1	5,63	10,4	21,7	28,3	56,7	<b>883</b>
<b>GRA<sub>d</sub></b>	13,4	10,8	4,22	5,57	141	68,6	132	210	7,30	30,6	11,4	6,38	15,6	56,5	30,6	72,8	<b>817</b>
<b>CV (%)</b>	<b>40</b>	<b>59</b>	<b>10</b>	<b>30</b>	<b>17</b>	<b>37</b>	<b>15</b>	<b>23</b>	<b>9</b>	<b>5</b>	<b>8</b>	<b>5</b>	<b>31</b>	<b>38</b>	<b>16</b>	<b>22</b>	<b>13</b>

Les coefficients de variation, concernant les proportions des HAP selon le congénère, sont compris entre 14 et 33 % en moyenne (moyenne globale 22 %, médiane 20 %), pour une variabilité analytique comprise entre 3 et 16 % selon le congénère [Ratier et al., 2018]. On peut considérer donc que la variabilité apportée par le prélèvement est seulement légèrement supérieure à celle de l'analyse chimique (incluant les étapes d'extraction et de préparation des échantillons). Comme les variations ne sont pas systématique, le fait d'additionner les 16 congénères pour considérer la somme des HAP (HAP totaux) conduit à une variation réduite sur les HAP totaux (2 - 14 %).

**Afin de couvrir l'ensemble de la variabilité liée au prélèvement et à tous ses paramètres, il est proposé de fixer une variabilité globale (prélèvement + analyse) pour les congénères de HAP de 30 %, et pour la somme des HAP (HAP totaux) de 15 %.**

Ainsi, la robustesse du protocole d'échantillonnage lichénique instauré par la norme NF X43-904 [AFNOR, 2013], tel qu'il est appliqué par l'Institut Écocitoyen, montre toutes ses performances et sa fiabilité. Le prélèvement d'un seul échantillon lichénique sur un site peut donc être considéré comme représentatif, tant qu'il est réalisé dans les conditions habituellement suivies par l'Institut Écocitoyen.

## II.2. Influence des saisons

### II.2.a. Métaux et métalloïdes

On peut supposer que les émissions ayant pour origine l'industrie et le transport restent globalement constantes tout au long de l'année alors que celles qui sont liées aux feux agricoles se manifestent ponctuellement de l'automne au début du printemps et que celles induites par le chauffage résidentiel marquent la saison de l'hiver. Les concentrations complètes en métaux et métalloïdes dans les 10 prélèvements temporels au niveau des trois sites d'études sont présentées en **Annexe 5**. Les trois sites révèlent des niveaux détectables d'au moins 14 éléments sur les 18 analysés tout au long du suivi temporel. Les niveaux moyens relevés sont globalement comparables à ce qui a été observé ces dernières années pour ces 3 sites [Ratier 2015 ; Dron et al. 2016 ; Ratier et al. 2018]. Les concentrations mesurées dans les lichens du site Tonkin sont presque toujours les plus élevées, parfois très nettement comme pour les éléments Fe, Mn, Pb, V, Cr, Ni. Au contraire, le site Grans montre presque systématiquement les concentrations les plus faibles (**Annexe 5**).

L'Institut Écociroyen a montré depuis plusieurs années que les concentrations de certains éléments métalliques varient de façon comparable en fonction des sites ou du temps [Ratier, 2015, Dron et al., 2016, Ratier et al. 2018]. Cela reflète généralement des origines similaires (type d'industrie, trafic routier, combustion de bois) et à une assimilation comparable par l'organisme étudié. La **Figure 5** montre un schéma dit de « classification ascendante hiérarchique (CAH) » ou « cluster analysis ». Cette méthode d'analyse statistique permet de regrouper ici les éléments métalliques dont le comportement est similaire. Il a été construit à partir de données standardisées (centrées et réduites) pour que les valeurs absolues de concentrations n'aient pas d'incidence, autrement dit que des éléments dont les concentrations sont élevées naturellement (Fe, Al) soient considérées au même niveau que les autres. Cela permet de se focaliser uniquement sur les variations spatiales ou temporelles. Dans la **Figure 5**, 3 groupes ressortent donc. Parmi les ceux identifiés lors des précédentes campagnes réalisées sur tout le territoire [Ratier, 2015 ; Ratier et al., 2018], on retrouve la corrélation entre les éléments Fe et Mn, caractéristiques des émissions sidérurgiques, et entre les éléments Cr, V et Zn plus représentatifs des rejets atmosphériques de l'activité pétrochimique [Sylvestre 2016 ; Ratier et al. 2018].

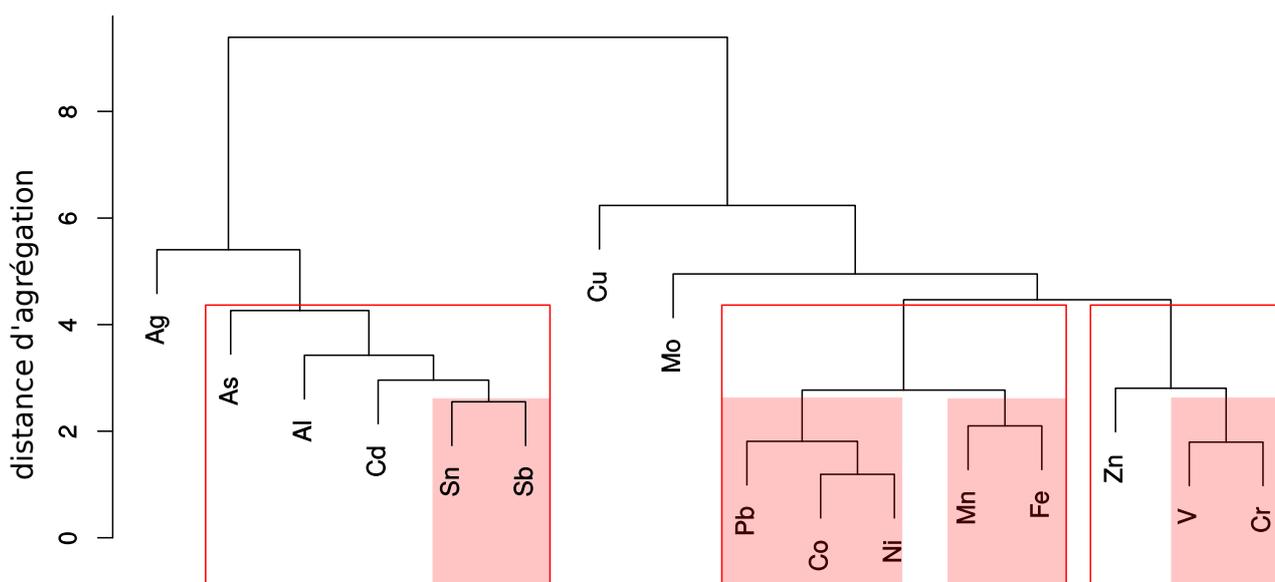


Figure 5 : Résultat (dendrogramme) de l'analyse statistique par classification hiérarchique (ou « cluster analysis ») pour les éléments métalliques et métalloïdes détectés dans au moins la moitié des échantillons. Les carrés rouges regroupent des éléments qui présentent des variations proches (distance < 4,5) et les zones rosées les sous-groupes dans lesquels les éléments montrent des variations très proches (distance < 2,5).

Les variations saisonnières pour 4 éléments métalliques représentatifs des différents groupes (Fe, V, As et Ni) sont représentées de façon à les visualiser par rapport à la moyenne annuelle pour les trois sites sur la **Figure 6**. On peut noter tout d'abord que les concentrations, pour un élément donné, évoluent à chaque fois de façon relativement comparable pour les 3 sites. Cela montre que les sources et les conditions qui influencent les concentrations en métaux et métalloïdes dans les lichens sont similaires dans les 3 sites. Ajoutée au fait que les concentrations sont croissantes, allant du site urbain (GRA), au site urbain-industriel (PSL) et enfin au site industriel (TON), cette constatation va dans le sens d'une origine principalement industrielle en lien avec les installations du sud du territoire (Fos, Lavéra).

Pour certains éléments, représentés ici par le vanadium (V), il ressort une évolution qui semble liée à une certaine saisonnalité avec des concentrations plus élevées en hiver qu'en été. Les teneurs hivernales sont 50 % au-dessus de la moyenne sur la période 2015-16 alors que les concentrations estivales sont jusqu'à 2 fois plus faibles qu'en moyenne (- 50 %). On ne retrouve cette saisonnalité marquée que pour le fer (Fe) , mais seulement observée sur le site de Grans (**Figure 6**). Comme la plupart des métaux, le vanadium (V) et les éléments associés ici (Cr, Zn) ne sont pas particulièrement connus pour avoir une origine liée à la combustion de bois. Cela dit, il existe également une part du chauffage domestique qui fonctionne au fioul, susceptible de contribuer à ces variations. On ne peut écarter non plus une influence des conditions météorologiques sur l'aspect saisonnier relevé ici. Par exemple, l'augmentation des teneurs mesurées dans les lichens durant la période hivernale peut être liée à un taux d'humidité plus élevé (voir **Tableau 2**) qui favorise la croissance du lichen, et donc potentiellement propice à une plus forte bioaccumulation des polluants malgré des températures plus basses [Nash et Gries, 1995]. Autre phénomène météorologique, l'effet de la « couche limite » plus basse en hiver qu'en été, réduit la diffusion vers les couches supérieures de l'atmosphère. Lorsqu'elle s'abaisse (en hiver, la nuit), elle a pour effet de concentrer les polluants vers le sol comme sous l'effet d'un piston. Cela pourrait aussi contribuer à expliquer les pics de teneurs plus élevées en métaux et métalloïdes en hiver sur l'ensemble du territoire, notamment en janvier 2016 où un même effet se fait sentir pour de nombreux éléments et dans les 3 sites.

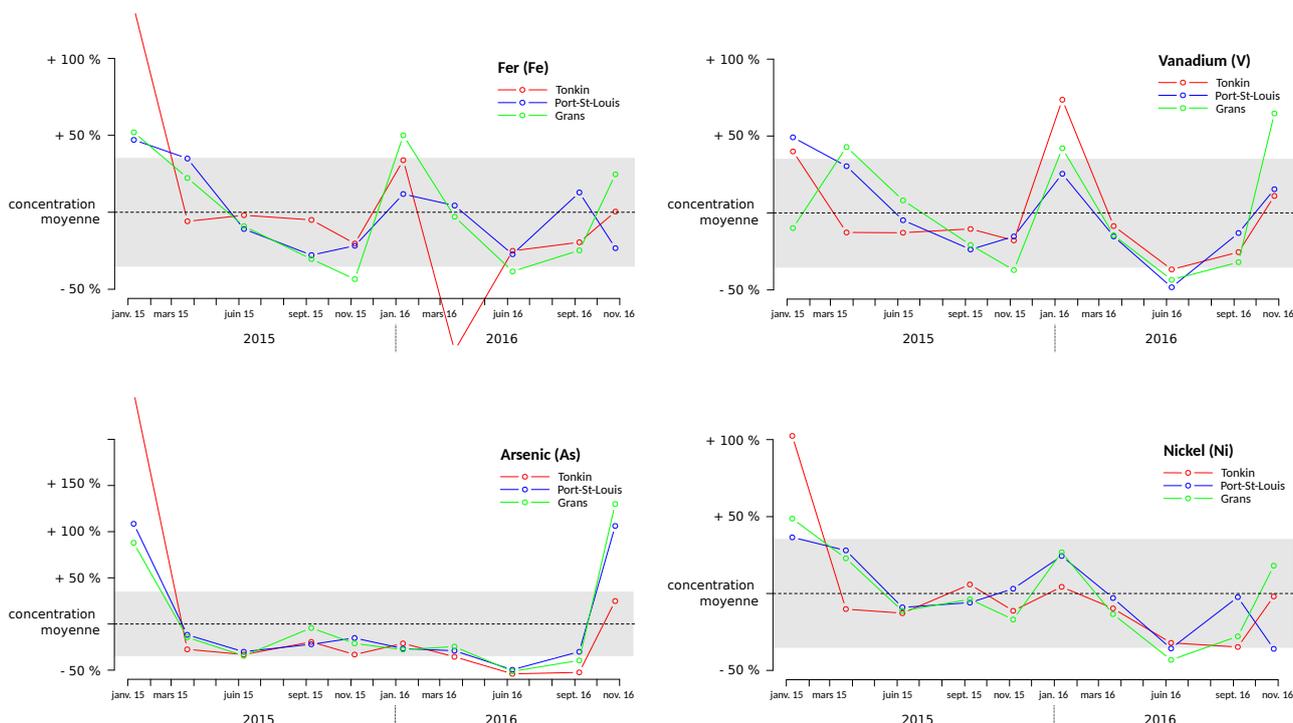


Figure 6 : Évolution des concentrations en métaux et métalloïdes en fonction du temps. Afin de faciliter les comparaisons, les variations sont indiquées en % par rapport à la moyenne mesurée dans chaque site et pour chaque élément sur l'ensemble de la période (2015-2016). Les éléments Fe, V, As et Ni ont été choisis pour leur représentativité (voir texte et Figure 5). Les zones grisées représentent la variabilité méthodologique (35%) qui incluent le prélèvement, la préparation et l'analyse des échantillons.

Autrement, pour les sites Tonkin et Port-Saint-Louis, on ne constate aucune influence saisonnière notable sur ces deux années de suivi pour les autres éléments. De même, à Grans les éléments du groupe de l'arsenic (As), notamment Cd, Sn, Sb mais aussi ceux qui sont associés au Ni comme Co et Pb ne présentent pas non plus de variations saisonnières particulièrement marquées.

Enfin, le prélèvement de janvier 2016 a été réalisé suite à des conditions de vent particulières, peu influencées par le mistral (Nord et Nord-ouest, **Annexe 2**). Cela se traduit ici par de fortes concentrations pour de nombreux éléments, notamment V et Fe **Figure 6**.

Pour conclure, les variations des concentrations en métaux et métalloïdes montrent au moins 4 comportements différents. L'influence des saisons est relativement peu marquée dans l'ensemble, notamment sur les sites industriel et urbain-industriel où seuls quelques éléments (V, Cr, Zn) présentent des concentrations plus élevées en hiver. A Grans, site urbain plus éloigné des installations industrielles, les saisons semblent avoir un impact sur une part un peu plus importante d'éléments incluant notamment Fe et Mn. Dans ces variations saisonnières, la contribution du chauffage résidentiel n'est pas démontrée. Il est probable que les conditions météorologiques jouent un rôle important. Ces résultats relativement peu révélateurs ne sont pas surprenants pour les métaux, qui ne caractérisent pas le chauffage résidentiel [Sylvestre 2016]. Enfin, on peut noter que les variations relatives des concentrations pour un élément donné sont généralement très comparables dans les 3 sites, ce qui conforte l'hypothèse d'une incidence météorologique plutôt que d'une influence des sources d'émission liées au chauffage notamment.

### II.2.b. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Les concentrations en HAP dans les lichens sont intégralement reportées en **Annexe 6**, pour la somme des 16 HAP ainsi que pour chaque congénère. Elles suivent la hiérarchie observée précédemment, avec des valeurs systématiquement 2 à 4 fois plus basses à Grans. Les niveaux mesurés au Tonkin et Port-Saint-Louis-du-Rhône sont très élevés, la plupart du temps légèrement au dessus au Tonkin. Il a ainsi été montré une influence industrielle très marquée au Tonkin alors que Grans reflète des influences plus mélangées (industrie, combustion de bois...). Le site de Port-Saint-Louis présente en termes de HAP une distribution particulière dont l'origine n'a pu être entièrement élucidée jusqu'à présent [Ratier 2015 ; Dron et al. 2016 ; Ratier et al. 2018].

Augusto et al. [2013] ont montré l'existence de variations saisonnières dans les teneurs en HAP<sub>tot</sub> où ces dernières sont plus élevées en hiver qu'en été dans leurs échantillons lichéniques. Des observations similaires sont également rapportées dans d'autres études [Smith et Harrisson, 1998 ; Panther et al., 1999 ; Kodnik et al., 2015]. Ces auteurs ont proposés diverses explications quant à l'origine de ces variations au cours de l'année, dont le chauffage domestique et le trafic en hiver (embouteillages et démarrage à froid), ainsi que la dégradation des HAP en été par les radiations UV et la présence d'ozone.

En ce qui concerne les 3 sites étudiés ici, on observe peu de variations au cours de l'année. Seul le site de Grans montre des concentrations légèrement plus élevées en hiver, entre +14 % et +45 % supérieurs à la moyenne pour janvier et mars 2015, et janvier et fin-octobre 2016. Les concentrations des autres prélèvements, et donc notamment en été, sont toutes inférieures ou égales à la moyenne, notamment en 2015. Au contraire, le site de Port-Saint-Louis présente ses niveaux de HAP les plus élevés en juin 2015 et septembre 2016. Le site industriel de Tonkin montre lui une nette augmentation de sa teneur moyenne en HAP entre 2015 et 2016. C'est également le cas à Port-Saint-Louis-du-Rhône mais dans des proportions plus limitées (**Figure 7**).

Si l'on regarde les HAP classés selon leur nombre de cycles (et donc leur taille), on remarque des évolutions très différentes en fonction du temps. Or, il est généralement admis que les HAP « lourds » (5 ou 6 cycles) sont plus souvent majoritaires lors de processus de combustion à plus basse température comme la combustion de bois. Au contraire les HAP « légers » (2 ou 3 cycles) sont formés en plus grandes proportions plutôt lors des procédés industriels. Or, on peut constater sur les graphiques des HAP à 2 et 3 cycles de la **Figure 7** que le site du Tonkin montre des évolutions différentes des sites de Port-Saint-Louis et Grans. Cela traduit ici son exposition industrielle marquée. Au contraire, le site de Grans montre des variations par rapport à la moyenne qui se détachent des autres sites, avec en plus un aspect saisonnier qui marquent des



Figure 7 : Évolution des concentrations en HAP totaux (16 congénères) et classés par nombre de cycles, en fonction du temps. Afin de faciliter les comparaisons, les variations sont indiquées en % par rapport à la moyenne mesurée dans chaque site sur l'ensemble de la période (2015-2016). La zone grisée représente la variabilité méthodologique déterminée (15 % pour les HAP totaux, liés au prélèvement, à la préparation et à l'analyse des échantillons).

concentrations plus élevées en hiver pour les HAP à 5 et 6 cycles et, dans une moindre mesure, à 4 cycles. Les HAP à 4 cycles sont aussi les plus concentrés et ce sont eux qui entraînent notamment l'augmentation du niveau de HAP totaux en 2016 par rapport à 2015, en particulier par l'élévation des teneurs en pyrène

(Pyr) et phénanthrène (Phe, **Annexe 5**). Enfin, les conditions de vent de janvier 2016 sont les seules où le mistral (Nord et Nord-Ouest) est peu marqué (**Annexe 2**), ce qui est probablement à l'origine, comme pour de nombreux métaux, des concentrations plus élevées en HAP à 4 cycles sur les 3 sites et des concentrations fortes en HAP à 2 et 3 cycles au Tonkin.

Par ailleurs les concentrations en HAP totaux dans les lichens sur le site de Port-Saint-Louis sont relativement bien corrélées à celles des PM10 de la station AirPACA, voisine d'environ 300 m, comme le montre la **Figure 8**. Comme on a pu l'observer pour les HAP dans les lichens à Port-Saint-Louis-du-Rhône, les concentrations mensuelles en PM10 ne semblent pas non plus soumises à un effet saisonnier. Il est, en revanche, particulièrement intéressant de constater que les niveaux de concentrations atmosphériques en particules pourraient expliquer une part importante des concentrations en HAP dans les lichens. Cela montre encore les qualités des lichens pour la bioindication de la pollution de l'air par la mesure de la bioaccumulation de polluants.

Pour conclure, l'effet saisonnier est ressenti légèrement à Grans avec des concentrations en HAP plus élevées en hiver dans les lichens, en particulier pour les HAP « lourds », caractérisant plutôt des procédés de combustion à plus basse température comme la combustion de bois. En revanche, on observe aucun effet de saison à Port-Saint-Louis-du-Rhône et au Tonkin. Enfin, le site de PSL bénéficiant d'une station de surveillance de la qualité de l'air AirPACA à proximité, on a pu à nouveau constater l'intérêt du lichen comme organisme bioindicateur par une corrélation significative avec les concentrations en PM10 mesurées.

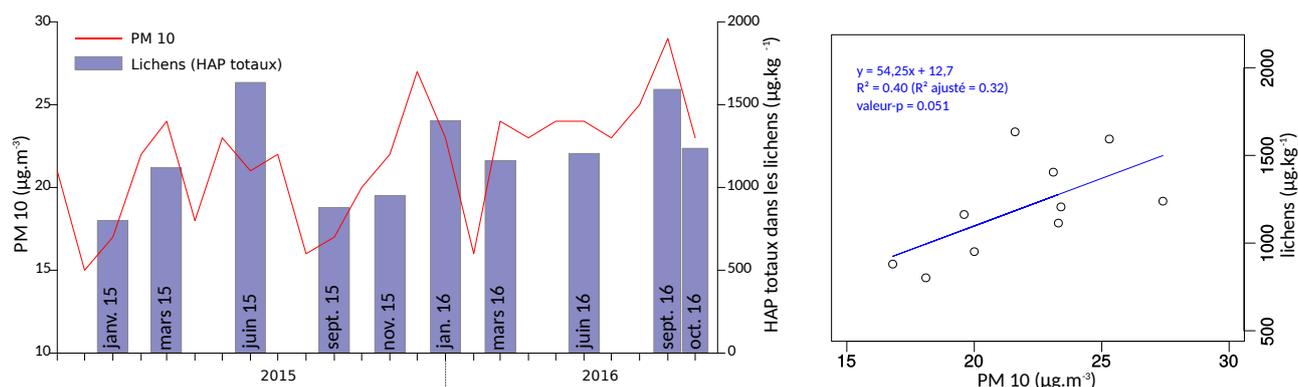


Figure 8 : Concentrations en HAP totaux ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) mesurées dans les lichens (*X. parietina*) à Port-Saint-Louis-du-Rhône entre janvier 2015 et octobre 2016 et les PM10 (moyennes mensuelles  $\mu\text{g.m}^{-3}$ ) relevées par AirPACA. A droite, représentation des concentrations en HAP totaux dans les lichens en fonction des concentrations en PM10, moyennées sur les 8 semaines précédant chaque prélèvement de lichens à partir des données journalières AirPACA, et la droite de corrélation correspondante (modèle linéaire).

### II.3. Effets d'un événement intense et ponctuel : les incendies d'août 2016

Le 10 août 2016, trois départs de feu ont été signalés dans la ZIP de Fos sous un fort mistral et ont provoqué d'importants incendies (**Figure 9**), détruisant environ 800 ha de végétation (notamment tamaris, pins, chênes verts). Les sites du suivi lichénique réalisé par l'IECP de Goulevielle, Tonkin, Audience et Cavaou ont également été détruits. Le prélèvement de suivi saisonnier « T9 » a été réalisé le 7 septembre suivant, soit exactement 4 semaines après l'incendie. Cela a fourni l'opportunité de vérifier l'incidence d'un tel événement, particulièrement intense mais de courte durée, sur l'accumulation de polluants métalliques et de HAP dans les lichens prélevés quelques semaines plus tard.

Le site de Tonkin a donc été directement exposé aux flammes et fumées du cœur de l'incendie. Aussi les prélèvements à compter de celui de septembre 2016 (T9) sont déplacés d'une centaine de mètres sur des arbres (peupliers blancs et noirs également) situés de l'autre côté de la route et visiblement épargnés par les flammes (**Figure 2**). Les sites secondaires étudiés ici n'ont pas pu être exploités car ils avaient tous les trois été aussi ravagés par l'incendie. Étant donné la force du vent, la vitesse de progression a probablement été rapide, aussi on peut estimer que le site a été exposé quelques heures tout au plus.

Le site de PSL a pu être également exposé aux fumées du fait de sa proximité et de la diffusion des panaches, situé à environ 5 km au sud-ouest, même si le vent orienté nord-ouest (mistral) ne pointait pas exactement dans sa direction (**Figure 9**).

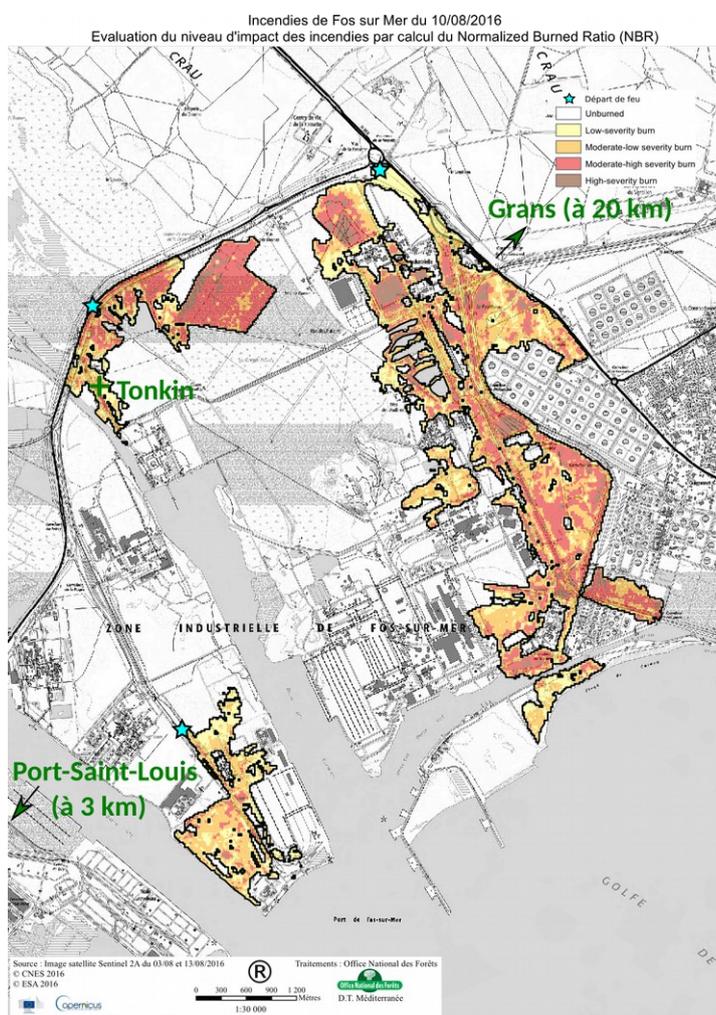


Figure 9 : Évaluation du niveau d'impact des incendies du 10/08/2016 (du jaune au marron) dans la ZIP de Fos (sources : ONF et SDIS-13).

En revanche, par sa situation géographique et l'orientation nord-ouest du vent, le site de Grans n'a pas pu être atteint par les panaches de ces feux, ni de ceux de l'incendie de Vitrolles, intervenu en même temps et qui a détruit environ 2500 ha de végétation.

Les analyses des HAP dans les lichens des sites industriels (Tonkin) et industriel-urbain (Port-Saint-Louis-du-Rhône) étudiés montrent que les quantités totales se maintiennent à de fortes concentrations (**Figure 7**). Les profils montrent une augmentation limitée des proportions des HAP à 5 cycles dans les lichens de ces deux stations (22 % et 23 % à TON et PSL respectivement en T9, contre 16 % aux deux sites en T8). Plus particulièrement, une élévation significative du BaP est observée puisque sa concentration varie d'un facteur de 2,3 et 2,4 respectivement à TON et PSL entre les concentrations moyennes observées entre janvier 2015 et juin 2016 (T1 à T8) et celles de septembre 2016 (T9). Aussi, une augmentation de BkF est constatée au niveau de ces deux sites, variant d'un facteur 1,6 à TON et PSL, et dans une moindre mesure BaA, Chr et BbF (HAP à 4, 4 et 5 cycles, respectivement). Les mesures de HAP dans les lichens du site urbain GRA ne sont pas concernées par ces augmentations, ce qui confirme qu'il n'a pas été exposé aux fumées (**Annexes 6 et 7**).

Les prélèvements lichéniques de fin octobre 2016 (T10) montrent un maintien de fortes teneurs en HAP<sub>tot</sub> dans le site TON et une augmentation au site urbain GRA alors qu'une légère diminution est observée dans les lichens de PSL.

Par ailleurs, une diminution des proportions des HAP à 5 cycles est observée dans les sites touchés antérieurement par les incendies, qui reviennent à leurs proportions moyennes, 14 % à TON et 16 % à PSL. Ceci va dans le sens d'une bioaccumulation plus importante de HAP à 5 cycles chez *X. parietina* qui a eu lieu pendant la période d'incendies. Entre les deux points de suivi temporel T9 et T10, les concentrations du BaP diminuent d'un facteur 2,03 et 2,88 respectivement à TON et PSL, et celles du BkF diminuent d'un facteur 2,1 à TON et 2,9 à PSL, revenant donc approximativement à leurs proportions antérieures (**Annexes 6 et 7**). Ces HAP, comme BaA, Chr et BbF dans une moindre mesure, seraient donc présents en quantités importantes dans les émissions de combustion de bois vert à l'air libre, ce qui est cohérent avec ce qui est observé pour la combustion de bois en général.

Contrairement aux HAP, les analyses de métaux et métalloïdes dans les lichens ne montrent pas de variations significatives suite aux incendies. Pourtant certains éléments montraient des variations saisonnières qui auraient pu être attribuables à la combustion de bois en hiver. La faible durée de l'événement, les différences dans la combustion à l'air libre, en cheminée ou poêle, pourraient expliquer cette constatation. Quoi qu'il en soit, cela laisse une forte incertitude quant à l'origine des variations saisonnières des métaux.

## II.4. Variabilité entre deux espèces lichéniques

Les prélèvements et analyses d'une espèce lichénique supplémentaire *P. biziana* permettent de comparer la capacité de deux espèces lichéniques à accumuler les polluants. Il existe des variations interspécifiques dans l'accumulation des polluants liés à des caractéristiques morphologiques et anatomiques des lichens, telles que les capacités d'absorption du polluant, la surface spécifique et la forme du thalle, la taille de l'espace intercellulaire et la perméabilité des membranes cellulaires [Aprile et al., 2010 ; Graney et al., 2017].

L'espèce *P. biziana* a été sélectionnée pour sa ressemblance morphologique et physiologique à *X. parietina* (thalles foliacés) et pour sa présence sur l'ensemble des sites d'étude, y compris dans le site industriel du Tonkin qui est soumis à de fortes pressions environnementales. Ce choix permet d'espérer une influence minimale des aspects morphologiques et physiologiques. Les espèces lichéniques à thalles crustacés ont été rapidement écartées de par la difficulté de leur prélèvements et de leurs préparations. De même, les lichens fruticuleux n'ont pas été retenus de par leur absence dans les sites pollués, comme le site industriel du Tonkin notamment. Ainsi, 3 espèces lichéniques étaient potentiellement comparables avec *X. parietina* dans la zone d'étude : *Hyperphyscia adglutinata*, *Physcia adsensens* et *Physcia biziana*. L'espèce *Physcia adsensens* est rapidement exclue car cette espèce de petite taille apparaît difficile à prélever et à trier. L'espèce *H. adglutinata* ne possède pas d'apothécies contrairement à *P. biziana* et *X. parietina* induisant une incidence potentielle sur ses capacités de bioaccumulation. Ainsi, c'est *P. biziana* qui semble correspondre au mieux pour une comparaison avec *X. parietina* où des résultats les plus similaires possibles sont recherchés.

### II.4.a. Métaux et métalloïdes

Sur les 18 éléments analysés, seul Tl n'est pas détecté dans les 3 sites d'étude chez les 2 espèces lichéniques étudiées. Dans l'ensemble, les concentrations moyennes des métaux et métalloïdes mesurées chez *P. biziana* sont du même ordre de grandeur que celles mesurées chez *X. parietina* (Tableau 5).

Globalement, aucun élément n'est systématiquement mieux accumulé par l'une ou par l'autre des espèces, cependant *P. biziana* présente légèrement plus de valeurs inférieures aux seuils de détection (6 contre 3 pour *X. parietina*). L'accumulation des métaux est généralement plus importante pour *X. parietina* sur les sites de Tonkin et Grans, alors que *P. biziana* présente des concentrations plus élevées à Port-Saint-Louis-du-Rhône.

Tableau 5 : Concentrations mesurées en métaux et métalloïdes (mg.kg<sup>-1</sup>) chez *X. parietina* et *P. biziana* dans les trois sites d'études en janvier 2016, et écarts calculés (%) comme la différence entre les deux valeurs divisée par leur moyenne. Les écarts moyens sont déterminés en valeurs absolues (%) et « nd » signifie « non détecté ».

Éléments	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Hg	Pb
Écart moyen (%)	31	42	22	25	35	31	22	25	52	29	58	8	7	43	29	62	24
<b>Tonkin</b>																	
<i>X. parietina</i>	3346	18,6	62,6	291	24341	1,19	6,73	36,9	104	0,98	3,37	0,23	0,30	2,64	0,56	0,20	14,7
<i>P. biziana</i>	3437	12,0	54,6	202	18201	0,90	5,55	30,7	82,2	0,73	4,23	0,25	0,28	2,53	0,42	nd	15,1
Écart (%)	+2.7	-43	-14	-36	-29	-28	-19	-18	-21	-29	+23	+8.3	-6.9	-4.3	-29	-	+2.7
<b>Port-St-Louis</b>																	
<i>X. parietina</i>	2075	7,45	39,0	85,4	3257	0,68	4,07	21,3	51,4	0,64	2,11	0,19	nd	1,22	nd	0,30	6,16
<i>P. biziana</i>	2984	13,8	35,1	121	5063	1,18	5,04	34,0	111	0,98	3,53	nd	0,32	1,65	0,25	0,57	9,46
Écart (%)	+36	+60	-11	+35	+43	+54	+21	+46	+73	+42	+50	-	-	+30	-	+62	+42
<b>Grans</b>																	
<i>X. parietina</i>	2790	5,25	7,76	47,7	2545	0,66	2,88	25,6	43,9	0,43	2,40	0,74	nd	2,85	1,28	0,45	4,80
<i>P. biziana</i>	1591	4,16	5,06	45,3	1826	0,60	2,24	23,0	83,0	0,37	0,78	nd	nd	1,03	nd	nd	3,65
Écart (%)	-55	-23	-42	-5	-33	-10	-25	-11	+62	-15	-102	-	-	-94	-	-	-27

Les résultats montrent que ces deux espèces de lichens sont influencées par l'environnement du site (industriel ou urbain) au niveau des concentrations des éléments. Les teneurs en éléments métalliques sont en effet presque systématiquement plus fortes dans *P. biziana* sur le site de Port-Saint-Louis alors que c'est globalement *X. parietina* qui présente les concentrations les plus élevées dans les autres sites. Cela pourrait s'expliquer par des conditions environnementales plus favorables à Port-Saint-Louis-du-Rhône pour l'accumulation des éléments chez l'espèce *P. biziana* comme la taille des particules qui apportent les éléments métalliques. Une étude rapporte des mesures de métaux et métalloïdes chez *X. parietina* et *P. biziana* [Luigi et al., 2003] où *X. parietina* a les plus faibles concentrations. Ils expliquent cette différence d'accumulation des éléments chez ces deux espèces par leur morphologie qui est différente : *X. parietina* a un thalle foliacé avec de larges lobes tandis que *P. biziana* a un thalle foliacé avec des lobes étroits. La présence d'un grand nombre de petits lobes augmenterait la zone de surface exposée (surface spécifique), ce qui explique une meilleure accumulation des éléments chez *P. biziana* que chez *X. parietina*. Ces résultats sont en accord avec l'étude réalisée ici uniquement pour le site industriel-urbain de Port-St-Louis, où les particules seraient alors supposées de plus grosse taille. Même si cela reste à vérifier, cela montre ici un nouveau potentiel des lichens qui, selon l'espèce, pourraient être représentatifs de différents types d'exposition atmosphérique, comme cela a aussi été suggéré par Graney et al. (2017).

Les écarts moyens ont été calculés en valeurs absolues, ce qui signifie qu'ils reflètent un écart moyen sans tenir compte qu'ils soient positifs ou négatifs (**Tableau 5**). On peut remarquer, pour la plupart des éléments, que ces écarts sont inférieurs à la variabilité intrinsèque relative au prélèvement et à l'analyse, qui avait été considérée à hauteur de 35 % (voir section II.1.a). Pour ces éléments (Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, As, Pb, écarts entre 22 et 35 %), on peut considérer, sur la base de ces mesures, que l'accumulation est comparable pour les deux espèces. En revanche, les éléments V, Zn, Mo, Sn (variabilités entre 42 et 58 %), on ne peut pas considérer que les deux espèces auront une accumulation comparable. Enfin, il n'est pas possible de conclure pour les éléments Ag, Cd, Sb et Hg car ils n'ont pas été détectés dans tous les prélèvements.

Par conséquent, *P. biziana* apparaît être une espèce lichénique aussi performante que *X. parietina* pour la bioaccumulation des métaux et métalloïdes. Elle présente d'ailleurs les mêmes grandes tendances générales, qui témoignent d'une plus grande exposition aux métaux en zone industrielle (Tonkin) et à proximité (Port-Saint-Louis-du-Rhône), en comparaison de zones plus éloignées (Grans).

Cependant, les différences observées, pour au moins 4 éléments, sont supérieures à la variabilité liée au prélèvement et à l'analyse. Par conséquent, *P. biziana* ne pourra pas être utilisé en remplacement de *X. parietina* sans évoquer les différences d'accumulation entre les deux espèces qui pourront entraîner des résultats différents.

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

Les niveaux de concentrations en HAP<sub>tot</sub> chez *X. parietina* et *P. biziana* dans les trois sites d'étude sont illustrés sur la **Figure 10**. On constate que les teneurs en HAP<sub>tot</sub> chez *X. parietina* augmentent fortement avec la proximité de la zone industrielle, comme cela est toujours relevé dans l'ensemble des travaux sur les lichens [Ratier 2015 ; Dron et al. 2016 ; Ratier et al. 2018].

Les concentrations mesurées dans les échantillons de l'espèce *P. biziana* se caractérisent par une concentration en HAP<sub>tot</sub> plus élevée à Port-Saint-Louis-du-Rhône, alors qu'elle est similaire au site industriel du Tonkin et légèrement inférieure à Grans. Ceci est en adéquation avec les résultats obtenus pour les métaux et métalloïdes, et tendent donc à confirmer que les conditions sont plus favorables à une meilleure accumulation des polluants par *P. biziana* à Port-St-Louis-du-Rhône.

Les écarts entre les deux espèces grimpent jusqu'à 38 % à Grans en faveur de *X. parietina* en concentration totale (HAP<sub>tot</sub>), indiquant donc une différence significativement supérieure à la variabilité méthodologique (15 % liés au prélèvement, préparation, analyse) dans la bioaccumulation des HAP. Cela se traduit par des différences relativement importantes au niveau des congénères, où seuls 3 des 16 HAP analysés présentent, des écarts moyens, d'une espèce à l'autre, inférieurs à 30 % pour les congénères individuels, variabilité méthodologique retenue au paragraphe II.1.b. En ce qui concerne l'accumulation des HAP, ces résultats

montrent que les écarts entre les deux espèces sont trop importants pour pouvoir être interchangeables indifféremment.

La **Figure 11** montre les proportions relatives de chaque congénère dans chacun des échantillons des espèces *X. parietina* et *P. biziana* dans les 3 sites étudiés. On peut remarquer que *X. parietina* va globalement favoriser l'accumulation de HAP plus légers (à gauche du graphique) par rapport à *P. biziana* qui présente des proportions plus élevées en HAP plus lourds. Même si, en détail, les aspects de la bioaccumulation des HAP par les 2 espèces révèlent des différences significatives, *P. biziana* montre, malgré tout, la même conclusion quant à l'influence industrielle sur l'exposition aux HAP atmosphériques. De la même façon, une étude concernant des mesures de HAP chez *P. biziana*, concluant que l'accumulation des HAP<sub>tot</sub> était liée à la distance avec une exposition au trafic routier[Fadel et al., 2009].

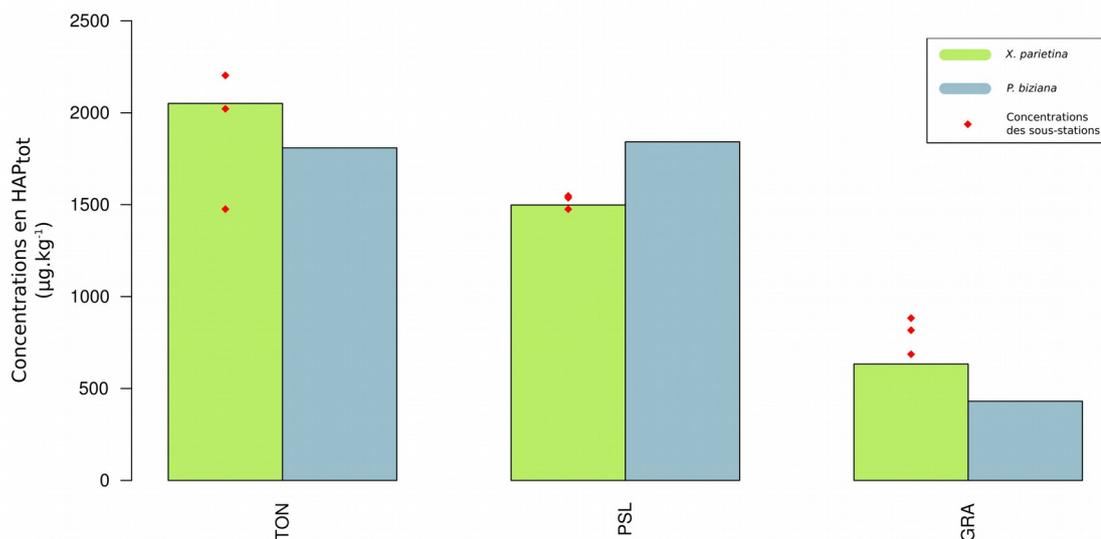


Figure 10 : Quantité totale des HAP ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) mesurés chez *X. parietina* et *P. biziana* dans les 3 sites d'étude.

Tableau 6 : Concentrations mesurées en HAP ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) chez *X. parietina* et *P. biziana* dans les trois sites d'études en janvier 2016, et écarts calculés (%) comme la différence entre les deux valeurs divisée par leur moyenne. Les écarts moyens sont déterminés en valeurs absolues (%) et « nd » signifie « non détecté ».

Echantillon	Nap	Acy	Ace	Flu	Phe	Ant	FIA	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	DBA	Bpe	Ipy	HAP <sub>tot</sub>
Écart moyen (%)	40	59	43	61	22	160	24	38	48	43	8	43	72	52	38	36	24
<b>Tonkin</b>																	
<i>X. parietina</i>	193	21,9	6,40	35,7	352	266	268	403	72,7	159	21,7	25,6	45,2	30,7	60,1	89,6	2051
<i>P. biziana</i>	204	18,6	9,92	49,2	364	30,2	272	247	78,9	181	24,3	28,7	41,1	65,5	75,9	118	1809
Écart (%)	+5,5	-16	+43	+32	+3.4	-159	+1.5	-48	+8.2	+13	+11	+11	-9.5	+72	+23	+27	-13
<b>Port-St-Louis</b>																	
<i>X. parietina</i>	18,5	9,09	7,99	2,89	175	304	236	344	40,1	80,0	47,6	21,7	37,3	30,6	48,3	94,3	1498
<i>P. biziana</i>	62,8	3,04	14,4	16,1	231	34,9	328	339	115	190	49,8	53,7	101	40,1	103	160	1842
Écart (%)	+109	-100	+57	+139	+28	-159	+33	-1.5	+97	+82	+4.5	+85	+92	+27	+72	+52	+21
<b>Grans</b>																	
<i>X. parietina</i>	30,5	3,03	3,26	3,33	93,6	73,1	88,4	166	8,34	27,1	12,3	5,71	7,01	40,2	28,1	43,2	633
<i>P. biziana</i>	29,1	1,61	4,31	2,92	64,9	7,66	60,4	86,8	5,62	19,4	11,2	7,95	25,3	22,2	23,5	57,8	431
Écart (%)	-4.7	-61	+28	-13	-36	-162	-38	-63	-39	-33	-9.4	+33	+113	-58	-18	+29	-38

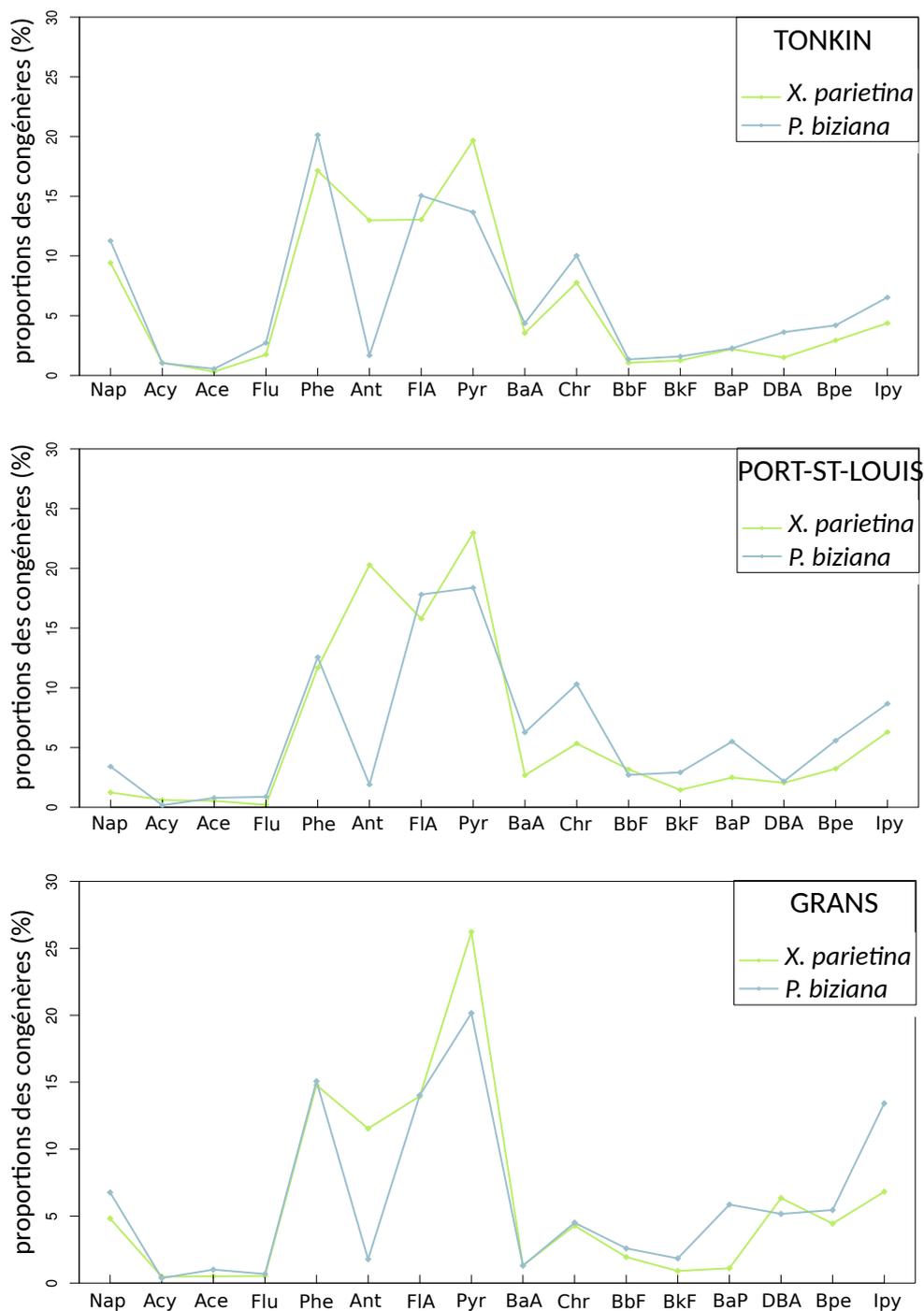


Figure 11 : Profil des 16 congénères de HAP des deux espèces lichéniques *X. parietina* et *P. biziiana* dans les 3 sites d'étude.

## BIBLIOGRAPHIE

**Adams, M. and Gottardo, C. (2012).** *Measuring lichen specimen characteristics to reduce relative local uncertainties for trace element biomonitoring*, Atmospheric pollution research 3 : 325-330.

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

**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*, Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse.

**Aprile, G.; Di Salvatore, M.; Carratu, G.; Mingo, A. and Carafa, A. (2010).** *Comparison of the suitability of two lichen species and one higher plant for monitoring airborne heavy metals*, Environmental Monitoring and Assessment 162, 291-299.

**Augusto, S.; Pereira, M. J.; Máguas, C. and Branquinho, C. (2013).** *A step towards the use of biomonitors as estimators of atmospheric PAHs for regulatory purposes*, Chemosphere : 626-632.

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

<http://lodel.irevues.inist.fr/pollution-atmospherique/index.php?id=5392>

**Fadel, D.; Djamaï, R. and Laifa, A. (2009).** *Estimation de la pollution atmosphérique hydrocarbonée issue de la circulation automobile dans la ville de Skikda (Algérie) à l'aide de transplants lichéniques*. Colloque international Environnement et transports dans des contextes différents, Ghardaïa, Algérie, 16-18 fév. 2009. Actes, ENP ed., Alger, p. 169-174.

**Garty, J. and Garty-Spitz, R. L. (2015).** *Lichens and Particulate Matter: Inter-relations and Biomonitoring with Lichens Recent Advances*, in Lichenology: Modern Methods and Approaches in Biomonitoring and Bioprospection, Volume 1 ( Upreti, D. K.; Divakar, P. K.; Shukla, V. & Bajpai, R. (Ed.)), Springer India, 2015, 47-85

**Graney, J. R.; Landis, M. S.; Puckett, K. J.; Studabaker, W. B.; Edgerton, E. S.; Legge, A. H. and Percy, K. E. (2017).** *Differential accumulation of PAHs, elements, and Pb isotopes by five lichen species from the Athabasca Oil Sands Region in Alberta, Canada*, Chemosphere 184, 700-710.

**Insee.** *Insee*, consulté en juillet 2016, [www.insee.fr](http://www.insee.fr).

**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.

**Loppi, S.; Frati, L.; Paoli, L.; Bigagli, V.; Rossetti, C.; Bruscoli, C. and Corsini, A. (2004).** *Biodiversity of epiphytic lichens and heavy metal contents of Flavoparmelia caperata thalli as indicators of temporal variations of air pollution in the town of Montecatini Terme (central Italy)*, Science of the Total Environment : 113-122.

**Luigi, A. D. L.; Frati, L.; Loppi, S.; Protano, G. and Riccobono, F. (2003).** *Lichens as biomonitors of uranium and other trace elements in an area of Kosovo heavily shelled with depleted uranium rounds*, Atmospheric Environment 37 : 5445-5449.

**Ministère de l'Ecologie du Développement Durable et de l'Energie (2015).** *Base de données des Installations Classées*.

<http://www.installationsclassées.developpement-durable.gouv.fr/rechercheICForm.php>

**Nash, T. and Gries, C. (1995).** *The use of lichens in atmospheric deposition studies with an emphasis on the Arctic.*, Science of The Total Environment 160 : 729-736.

**Panther, B.; Hooper, M. and Tapper, N. (1999).** *A comparison of air particulate matter and associated polycyclic aromatic hydrocarbons in some tropical and temperate urban environments*, Atmospheric Environment 33 : 4087-4099.

**R Core Team (2017).** *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria (<https://www.R-project.org/>).

**Ratier, A. (2015).** *Biosurveillance de la zone industrialo-portuaire de Fos-sur-Mer par les lichens - Rapport de stage*. Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions.

[http://www.institut-ecocitoyen.fr/publication/lichens/AIR%20-%202015%20-%20Ratier%20-%20Rapp%20Stage%20M2%20\[LICHENS2014\].pdf](http://www.institut-ecocitoyen.fr/publication/lichens/AIR%20-%202015%20-%20Ratier%20-%20Rapp%20Stage%20M2%20[LICHENS2014].pdf)

**Ratier, A.; Dron, J.; Revenko, G.; Austruy, A.; Dauphin, C.-E.; Chaspoul, F. and Wafo, E. (2018).** *Characterization of atmospheric emission sources in lichen from metal and organic contaminant patterns*. Environmental Science and Pollution Research, 25 (9) 8364–8376.

**RTE.** *Consommation électrique*, <http://www.rte-france.com/fr/eco2mix/eco2mix-consommation>.

**Smith, D. and Harrison, R. (1998).** *Atmospheric particles*. In: Harrison, R.M., V. G. R. (Ed.), *Polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric particles*, John Wiley & Sons. 253-294.

**Sylvestre, A. (2016).** *Caractérisation de l'aérosol industriel et quantification de sa contribution aux PM 2.5 atmosphériques*, Thèse de doctorat de l'Université d'Aix-Marseille.

[http://www.institut-ecocitoyen.fr/publication/estampe/AIR%20-%202016%20-%20Sources%20\[th%C3%A8se\].pdf](http://www.institut-ecocitoyen.fr/publication/estampe/AIR%20-%202016%20-%20Sources%20[th%C3%A8se].pdf)

## Index des Figures

Figure 1 : Carte du territoire et localisation des sites, Port-Saint-Louis, Tonkin, Grans.....	13
Figure 2: Cartes détaillées des sites de prélèvements, emplacements principaux et secondaires.....	14
Figure 3 : Photographies de thalles de <i>X. parietina</i> et de <i>P. biziana</i> , les deux espèces étudiées dans la comparaison entre espèces lichéniques.....	15
Figure 4 : Variation de la température, du taux d'humidité et de la consommation électrique, ainsi que les précipitations durant la période d'étude.....	16
Figure 5 : Résultat de l'analyse statistique par classification hiérarchique pour les éléments métalliques et métalloïdes détectés dans au moins la moitié des échantillons.....	22
Figure 6 : Évolution des concentrations en métaux et métalloïdes en fonction du temps.....	23
Figure 7 : Évolution des concentrations en HAP totaux et classés par nombre de cycles.....	25
Figure 8 : Concentrations en HAP totaux mesurées dans les lichens à Port-Saint-Louis-du-Rhône entre janvier 2015 et octobre 2016 et les PM10 relevées par AirPACA.....	26
Figure 9 : Évaluation du niveau d'impact des incendies du 10/08/2016 dans la ZIP de Fos.....	27
Figure 10 : Quantité totale de HAP mesurés chez <i>X. parietina</i> et <i>P. biziana</i> dans les 3 sites d'étude.....	31
Figure 11 : Profil des 16 congénères de HAP des deux espèces lichéniques <i>X. parietina</i> et <i>P. biziana</i> dans les 3 sites d'étude.....	32



## Index des tableaux

Tableau 1 : Dates des prélèvements du suivi saisonnier.....	15
Tableau 2 : Résumé des conditions météorologiques 2 mois, 1 mois et 15 jours avant chaque point de prélèvement saisonnier.....	17
Tableau 3 : Concentrations des métaux et métalloïdes dans les 4 échantillons de <i>X. parietina</i> de chacun des 3 sites étudiés et leurs coefficients de variations correspondants.....	19
Tableau 4 : Concentrations en HAP dans les 4 échantillons de <i>X. parietina</i> de chacun des 3 sites étudiés et leurs coefficients de variations correspondants.....	20
Tableau 5 : Concentrations mesurées en métaux et métalloïdes chez <i>X. parietina</i> et <i>P. biziana</i> dans les trois sites d'études en janvier 2016, et écarts calculés comme la différence entre les deux valeurs divisée par leur moyenne.....	29
Tableau 6 : Concentrations mesurées en HAP chez <i>X. parietina</i> et <i>P. biziana</i> dans les trois sites d'études en janvier 2016, et écarts calculés comme la différence entre les deux valeurs divisée par leur moyenne.....	31



## ANNEXES

Annexe 1 : Essais sur l'introduction d'une étape de rinçage lors du prélèvement sur l'arbre.

Annexe 2 : Rose des vents à chaque point du suivi saisonnier 2 mois précédant les prélèvements.

Annexe 3 : Contrôle qualité des analyses des métaux et métalloïdes – matériel de référence ERM-CD281.

Annexe 4 : Contrôle qualité des analyses des HAP – matériel de référence IAEA-451.

Annexe 5 : Suivi saisonnier des concentrations en métaux.

Annexe 6 : Suivi saisonnier des concentrations en HAP.

Annexe 7 : Suivi saisonnier des proportions relatives des congénères de HAP.

## Annexe 1 : Essais sur l'introduction d'une étape de rinçage lors du prélèvement sur l'arbre.

Des tests ont été effectués sur deux échantillons autour du site de Tonkin (TON et TOE, distants d'environ 750 m) afin de s'assurer qu'aucune perte n'est observée. Ces essais ont été effectués lors du prélèvement T9, soit 4 semaines après les incendies qui ont touché les environs de ces deux sites. Les résultats des analyses sont présentés dans les tableaux de la page suivante.

Ils montrent que les écarts sont inférieurs à 22 % sur le site TON pour l'ensemble des éléments métalliques et des congénères de HAP à l'exception de l'élément Al (-31 %) et du congénère HAP Ipy (+34 %). Ces derniers restent toutefois dans la limite des variabilités méthodologiques déterminées au paragraphe II.1 (35 %).

Pour le site TOE, les résultats du prélèvement avec rinçage montrent des résultats cohérents avec ceux obtenus pour TON, avec des écarts inférieurs à 18 % pour les 16 congénères de HAP et pour les éléments métalliques inférieurs à la variabilité méthodologique déterminée de 35 %, à l'exception de Pb (-36 %), Zn (-51 %) et Cd (-57 %).

En revanche, les concentrations mesurées sur ce site sans rinçage préalable sont sensiblement inférieures, à la fois pour les HAP et l'ensemble des éléments métalliques. Les procédures d'analyses pour les HAP et les éléments métalliques étant très différentes, cet aspect de la mesure ne peut être incriminé. Une mauvaise manipulation lors de la préparation de cet échantillon est également peu envisageable, les échantillons étant préparés (lyophilisation, broyage) avec le même matériel et avec le plus grand soin. C'est donc plus probablement lors du prélèvement que l'écart a pu survenir. Les lichens ont été prélevés sur les mêmes arbres, et au vu des résultats exposés au paragraphe II.1, ils peuvent être considérés comme homogènes dans la limite des 35 % retenus. C'est donc l'étape de rinçage qui est à l'origine de cet écart. Étant donné la distance relativement faible avec le site TON, on peut considérer que l'échantillon, ayant subi un rinçage qui présente des valeurs proches de celles du site TON, est cohérent. Les valeurs peuvent ainsi être considérées comme anormalement faibles pour l'échantillon n'ayant pas été rincé, à la fois pour les HAP et les éléments métalliques. Cette anomalie peut notamment provenir de résidus plus importants sur les lichens prélevés, et qui ont eu pour conséquence de « diluer » les concentrations dans les lichens. Ces résidus peuvent être des fragments d'écorces plus difficiles à éliminer en l'absence de rinçage ou des dépôts sur le côté extérieur du lichen.

Pour conclure, **il est très indiqué de procéder à l'étape de rinçage des lichens sur l'arbre** avant de les décrocher afin de s'assurer une meilleure efficacité du prélèvement et une meilleure homogénéité dans les échantillons, comme cela a été évoqué par d'autres travaux scientifiques relativement récents [Garty and Garty-Spitz, 2015]. Afin de consolider les résultats de ces essais, il est également conseillé de les reproduire sur au moins 3 sites d'échantillonnage au cours d'une prochaine campagne et de réaliser des tests supplémentaires avec des procédures de rinçage différentes, en laboratoire par exemple.

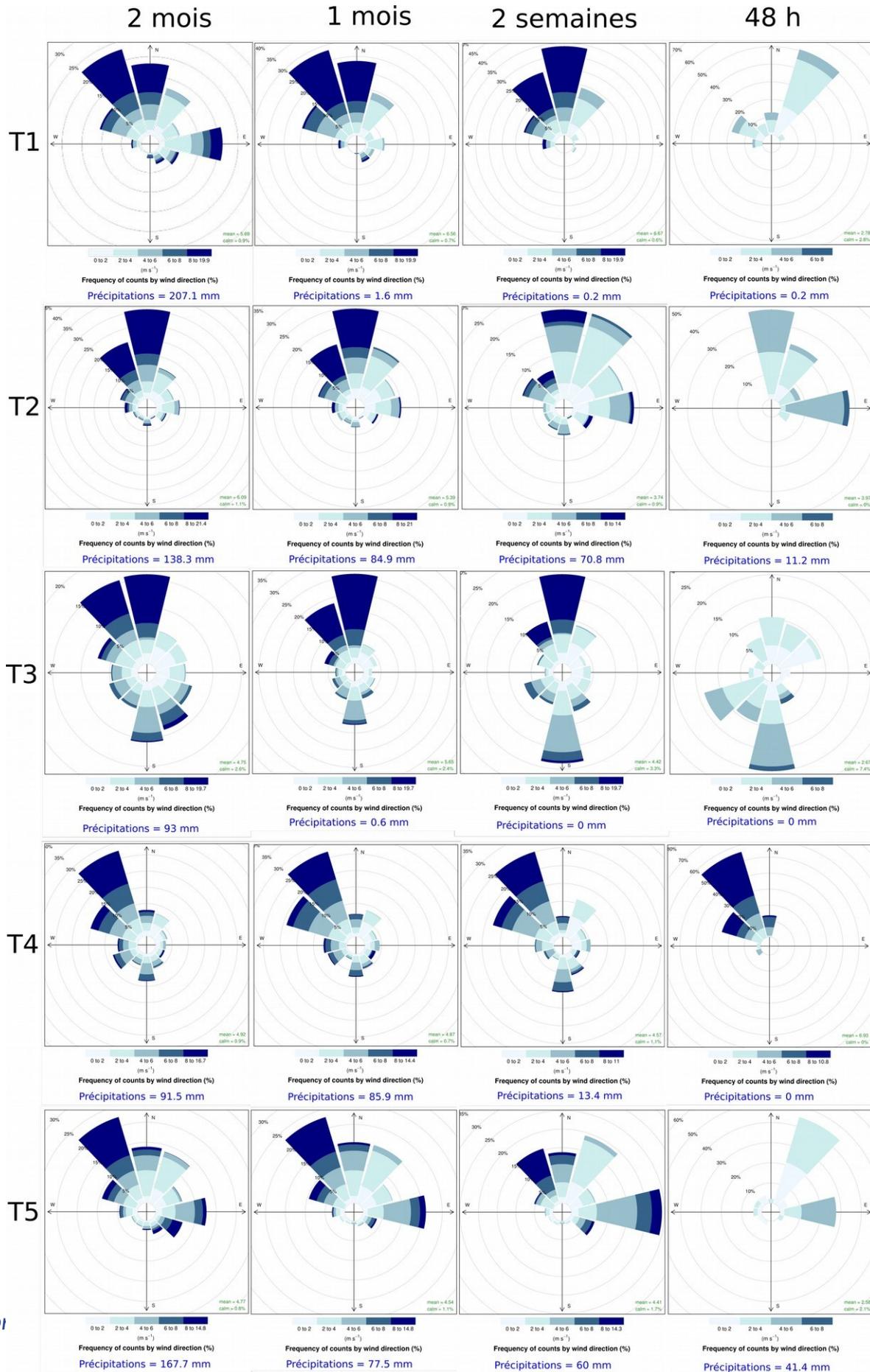
Concentrations ( $\text{mg.kg}^{-1}$ ) en métaux et métalloïdes mesurées chez *X. parietina* lors du prélèvement de septembre 2016 , sans (T9) et avec rinçage (rincés) des lichens sur l'arbre, sur le site industriel (Tonkin - TON), et un site industriel proche (Tonkin-Etang - TOE). nd : non détecté

	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Hg	Tl	Pb
<b>TONKIN (TON)</b>																		
<b>T9</b>	2447	7,99	27,2	169	14644	0,80	4,19	8,93	56,4	0,59	1,57	0,13	0,39	2,51	0,72	0,11	0,11	13,2
<b>rincés</b>	1787	6,44	21,7	158	12376	0,75	3,73	8,69	51,1	0,55	1,67	0,11	0,36	2,03	0,65	0,10	0,10	12,0
<b>TONKIN-ETANG (TOE)</b>																		
<b>T9</b>	1019	3,86	7,5	83	5867	0,39	2,07	5,98	12,0	0,37	0,97	nd	0,10	0,94	0,30	nd	nd	4,72
<b>rincés</b>	2054	6,37	13,5	119	9188	0,60	3,25	6,83	17,8	0,50	1,48	nd	0,15	1,39	0,43	0,11	0,15	6,83

Concentrations ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) des 16 congénères de HAP mesurées chez *X. parietina* lors du prélèvement de septembre 2016 , sans (T9) et avec rinçage (rincés) des lichens sur l'arbre, sur le site industriel (Tonkin - TON), et un site industriel proche (Tonkin-Etang - TOE). nd : non détecté

	Nap	Ace	Acy	Flu	Phe	Ant	FIA	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	Dbp	BPe	IPy	TOTAU X
<b>TONKIN (TON)</b>																	
<b>T9</b>	45,0	33,4	19,7	22,4	273	80,6	207	195	85,1	161	112	73,1	115	40,9	37,4	19,2	<b>1518</b>
<b>rincés</b>	38,3	29,5	16,8	23,5	243	70,7	174	170	77,6	139	109	69,7	107	24,5	29,9	27,1	<b>1349</b>
<b>TONKIN-ETANG (TOE)</b>																	
<b>T9</b>	20,0	16,1	7,8	13,2	189	111,9	176	130	41,7	93	56	31,2	52	26,7	16,2	20,7	<b>1002</b>
<b>rincés</b>	40,8	28,8	23,5	27,7	259	97,7	171	219	74,0	118	111	65,8	97	31,4	27,4	18,3	<b>1411</b>

## Annexe 2 : Rose des vents à chaque point du suivi saisonnier (2 mois, 1mois, 15 jours et 48h précédant les prélèvements).



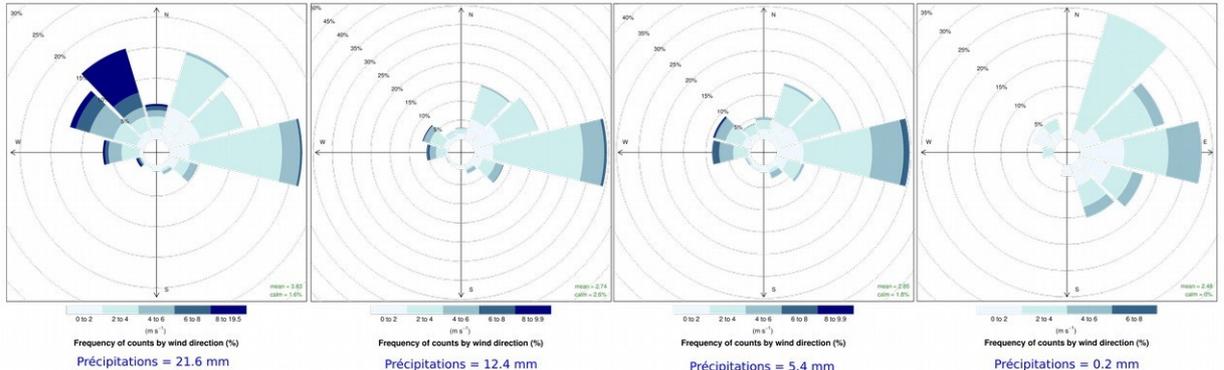
2 mois

1 mois

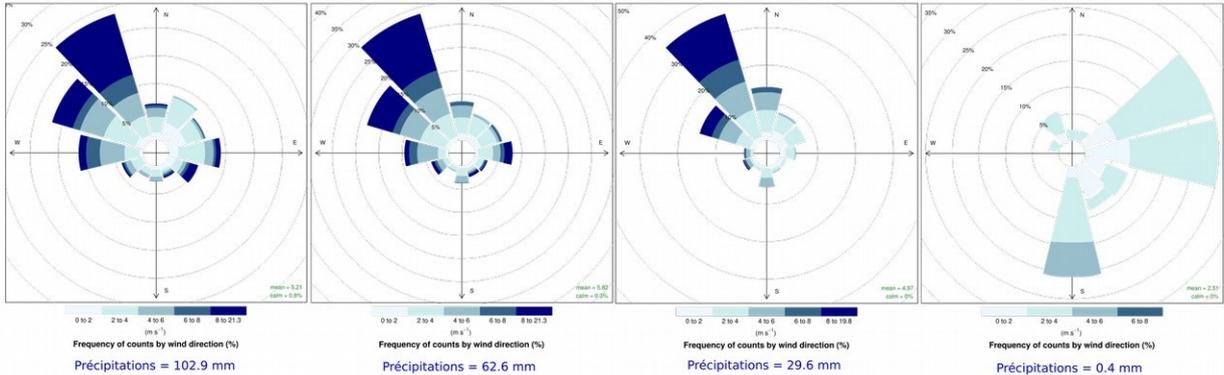
2 semaines

48 h

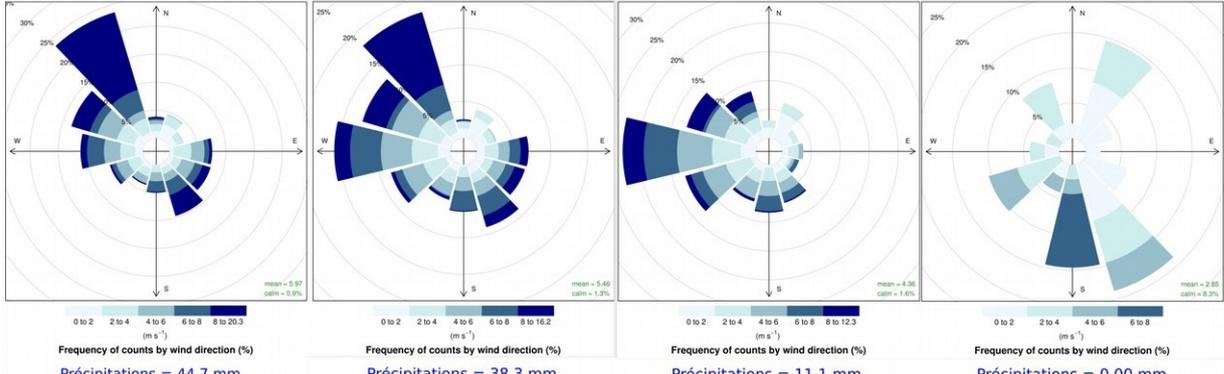
T6



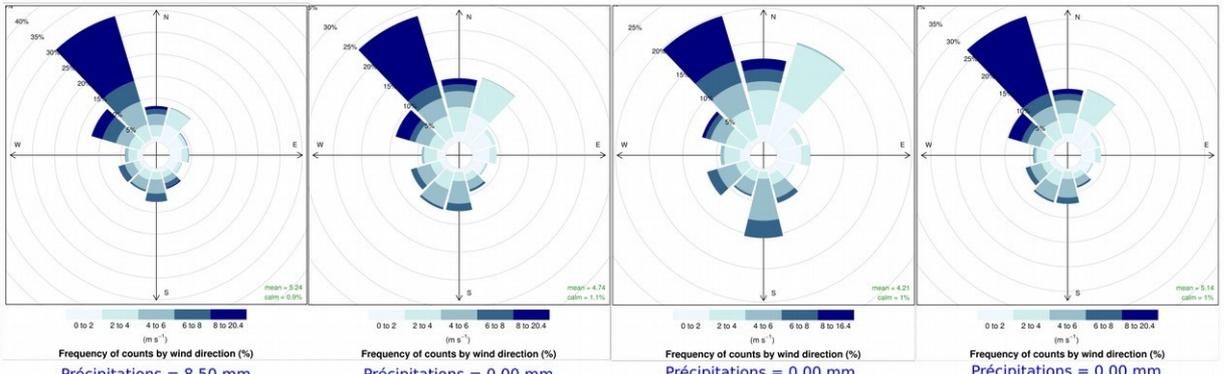
T7



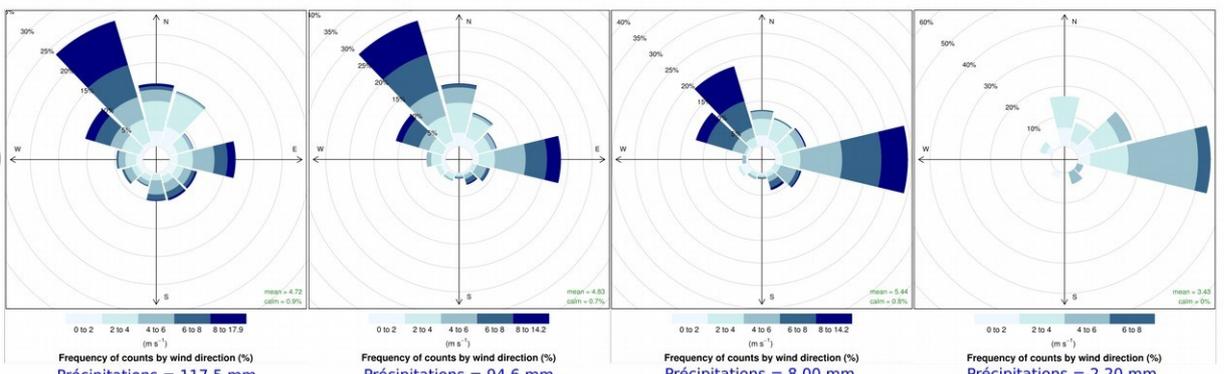
T8



T9



T10



## Annexe 3 : Contrôle qualité des analyses des métaux et métalloïdes (mg.kg<sup>-1</sup>).

	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Hg	Tl	Pb	
<b>ERM CD281 RYE GRASS</b>																			
<b>Ref</b>			24,8 *	82 *	180 **		15,2 *	10,2 *	30,5 *	0,04 *	2,22 *		0,12 *	0,06 *	0,04 *	0,02 *		1,67 *	
<b>T9</b>	32	0,30	24,1	76	223	< 0,05	15,5	10,7	30,4	0,04	2,52	< 0,1	0,14	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	1,68
<b>T10</b>	190	4,72	25,0	78	186	0,2	14,7	9,68	31	0,04	2,5	< 0,1	0,1	0,07	0,04	< 0,1	< 0,1	< 0,1	1,37
<b>IAEA 336 LICHEN</b>																			
<b>Ref</b>	680 **	1,47 **	1,06 **	63 *	430 *	0,29 *		3,6 *	30,4 *	0,63 *			0,12 **		0,07 *	0,2 *			4,9 **
<b>T10</b>	555	1,51	1,25	63	414	0,25	0,93	3,59	31,0	0,66	0,12	< 0,1	0,10	0,29	< 0,1	0,19	< 0,1	< 0,1	4,69

\* : valeur certifiée ; \*\* : valeur recommandée

## Annexe 4 : Contrôle qualité des analyses des HAP ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) avec le matériel de référence IAEA-451.

	Nap	Ace	Acy	Flu	Phe	Ant	FIA	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	Dbp	BPe	IPy
T6	11,6	3,10	3,6	3,5	23,6	5,4	60,4	52,3	22,4	34,4	29,9	14,3	12,9	4,6	22,5	28,7
T6	11,8	2,10	5,8	3,6	29,0	16,6	47,1	55,7	21,4	33,4	29,6	10,7	11,6	7,1	28,0	59,4
T7	17,4	2,10	4,4	3,6	17,6	2,60	20,9	51,8	13,4	26,0	32,6	14,9	22,2	5,9	19,3	22,5
T7	15,1	2,50	3,9	3,2	16,6	3,05	21,7	40,2	15,6	29,7	29,0	16,5	20,1	5,1	28,8	14,6
T8/T9	15,2	3,24	2,44	5,85	18,9	5,15	48,4	42,7	20,9	30,3	36,6	16,7	19,5	7,26	22,4	28,2
T8/T9	15,5	3,60	2,56	6,29	19,5	5,10	53,8	43,1	21,9	30,2	40,4	14,8	19,7	3,86	27,0	24,5
T10	16,4	1,73	2,18	3,00	13,8	2,65	41,8	35,1	18,8	23,4	34,2	16,0	20,1	4,48	20,0	28,2
T10	17,5	1,74	2,16	2,87	16,1	2,45	44,6	32,5	17,8	26,5	33,5	18,1	21,0	5,71	15,9	22,6
T10	19,0	1,70	2,37	2,28	17,4	2,39	43,9	40,4	20,7	28,6	36,0	14,1	18,9	8,83	18,1	23,7
T10	18,4	1,63	2,58	2,55	15,1	2,27	49,0	37,0	17,3	25,9	37,3	14,9	17,2	5,93	20,9	24,9
carte de contrôle	19,7	2,97	3,03	2,24	22,4	2,78	50,9	53,7	20,5	37,2	39,1	16,8	15,3	5,34	17,2	22,4
Valeurs théoriques	14,8*	2**	2,2	2,6	15,8*	5,1**	49,3*	40*	19,2*	26,9*	35,8*	14,7*	18,2*	5,3*	19,5*	23,8**

\* : valeur certifiée ; \*\* : valeur intermédiaire certifiée , carte de contrôle : moyenne de 14 échantillons IAEA- 451.

## Annexe 5 : Suivi saisonnier des concentrations en métaux

Suivi saisonnier des concentrations (mg.kg<sup>-1</sup>) en métaux et métalloïdes mesurées chez *X. parietina* aux 10 points de prélèvements (de janvier 2015 à octobre 2016) dans les 3 sites d'étude : industriel (Tonkin), industriel-urbain (Port-Saint-Louis-du-Rhône) et urbain (Grans). nd :non détecté

	Al	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Hg	Tl	Pb
<b>Tonkin</b>																		
Janv 15	5574	15,0	55,0	407	42398	2,06	13,0	20,0	122	4,37	4,14	nd	0,70	9,30	1,79	nd	0,11	39,0
Mars 15	2694	9,36	30,2	206	17116	1,02	5,77	10,2	53,0	0,90	4,28	0,21	0,22	3,05	0,95	nd	nd	17,8
Juin 15	2637	9,34	31,7	194	17837	0,96	5,60	9,20	48,0	0,83	3,74	0,22	0,19	2,55	0,77	nd	nd	15,7
Sept 15	2228	9,60	36,4	245	17286	1,11	6,80	10,8	55,4	1,00	3,64	0,17	0,32	2,66	0,75	nd	nd	15,7
Nov 15	2192	8,80	29,6	198	14499	0,94	5,70	8,90	43,6	0,83	3,24	0,15	0,28	2,13	0,63	nd	0,15	13,0
Janv 16	3346	18,6	63,0	291	24341	1,19	6,70	37,0	104	0,98	3,37	0,23	0,30	2,64	0,56	0,20	nd	14,7
Mars 16	3084	9,80	30,0	230	1821	0,94	5,80	9,00	47,0	0,80	3,06	0,15	0,28	2,06	0,55	nd	0,09	15,1
Juin 16	1624	6,78	22,0	188	13634	0,75	4,36	8,63	38,2	0,57	1,56	0,12	0,24	2,17	0,53	0,10	nd	15,1
Sept 16	2447	7,99	27,2	169	14644	0,80	4,19	8,93	56,4	0,59	1,57	0,13	0,39	2,51	0,72	0,11	0,11	13,2
Oct 16	2924	11,9	34,3	227	18263	1,11	6,30	12,5	86,9	1,55	2,94	0,41	0,49	4,03	1,25	nd	0,10	13,1
<b>Port-St-Louis-du-Rhône</b>																		
Janv 15	3269	8,80	22,0	97,0	4282	1,07	4,50	9,40	60,0	1,82	1,86	nd	0,49	6,20	0,92	nd	nd	14,7
Mars 15	3143	7,69	21,6	84,0	3929	0,94	4,22	11,2	49,0	0,77	4,17	0,28	0,21	1,75	0,58	2,03	nd	7,70
Juin 15	2362	5,62	17,6	62,0	2595	0,65	3,00	6,80	44,0	0,61	2,89	nd	0,14	1,27	0,45	0,27	nd	5,50
Sept 15	1512	4,50	13,7	64,0	2101	0,67	3,10	6,90	39,4	0,68	2,24	nd	0,26	1,18	0,38	nd	nd	5,60
Nov 15	1708	5,00	15,5	65,0	2278	0,67	3,40	6,80	40,0	0,74	1,92	nd	0,24	1,16	0,39	nd	nd	5,70
Janv 16	2075	7,40	39,0	85,0	3257	0,68	4,10	21,0	51,0	0,64	2,11	0,19	nd	1,22	nd	0,30	nd	6,20
Mars 16	2040	5,00	14,0	80,0	3040	0,74	3,20	6,00	38,0	0,62	1,92	0,14	0,22	0,94	0,34	nd	0,03	6,20
Juin 16	955	3,05	10,0	57,1	2118	0,53	2,12	4,93	25,5	0,44	1,24	nd	0,14	0,84	0,26	0,12	nd	5,23
Sept 16	1795	5,13	14,8	79,9	3287	0,79	3,22	6,87	32,6	0,61	1,26	nd	0,19	1,19	0,37	0,10	nd	6,72
Oct 16	1288	6,81	12,6	56,5	2233	0,48	2,11	5,94	14,6	1,80	2,66	0,19	0,06	1,28	0,32	nd	nd	3,66
<b>Grans</b>																		
Janv 15	2246	3,30	6,00	44,0	2579	0,79	3,40	9,10	49,0	1,12	0,95	nd	0,26	3,1	0,79	nd	nd	6,10
Mars 15	2612	5,23	6,20	42,0	2075	0,67	2,81	6,90	26,0	0,51	1,15	nd	nd	1,62	0,54	nd	nd	5,00
Juin 15	1951	3,96	4,70	30,0	1544	0,49	2,03	6,80	21,0	0,39	0,97	nd	nd	1,26	0,43	nd	nd	3,90
Sept 15	938	2,90	3,80	30,0	1181	0,52	2,20	6,80	21,6	0,57	0,72	nd	nd	1,17	0,41	nd	nd	3,30
Nov 15	831	2,30	3,30	23,0	959	0,39	1,90	5,10	17,2	0,47	0,58	nd	nd	0,89	0,30	nd	nd	2,40
Janv 16	2790	5,20	7,80	48,0	2545	0,66	2,90	26,0	44,0	0,43	2,40	0,74	nd	2,85	1,28	0,45	nd	4,80
Mars 16	1575	3,13	3,43	29,6	1648	0,49	1,98	5,00	20,1	0,45	1,17	0,08	0,08	0,98	0,37	nd	0,04	3,41
Juin 16	872	2,07	2,58	23,0	1045	0,36	1,30	4,59	15,8	0,29	0,39	nd	0,06	1,05	0,28	nd	nd	2,63
Sept 16	1049	2,49	3,22	28,6	1277	0,43	1,65	5,19	18,6	0,36	0,42	nd	0,09	1,17	0,34	nd	nd	3,07
Oct 16	1744	6,03	5,40	41,5	2115	0,65	2,70	7,59	27,0	1,37	0,84	0,22	0,12	2,17	0,61	nd	nd	4,41

## Annexe 6 : Suivi saisonnier des concentrations en HAP

Suivi saisonnier des concentrations ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) en HAP totaux et pour les 16 congénères mesurées chez *X. parietina* aux 10 points de prélèvements (de janvier 2015 à octobre 2016) dans les 3 sites d'étude : industriel (Tonkin), industriel-urbain (Port-Saint-Louis-du-Rhône) et urbain (Grans). nd : non détecté

	Nap	Acy	Ace	Flu	Phe	Ant	FlA	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	DBA	Bpe	Ipy	HAP <sub>tot</sub>
<b>Tonkin</b>																	
Janv 15	43,2	44,4	124	167	474	12,6	10,2	45,1	16,9	22,4	12,3	7,1	11,0	11,6	9,5	1,3	<b>1013</b>
Mars 15	55,8	87,8	34,6	26,9	107	74,1	111	42,3	31,1	84,6	58,5	22,2	45,2	40,7	39,7	39,0	<b>901</b>
Juin 15	78,4	70,1	35,9	32,1	130	125	125	27,2	45,4	113	92,6	29,7	54,2	61,2	70,9	127	<b>1218</b>
Sept 15	73,9	75,7	90,5	29,7	107	149	118	44,7	35,3	94,6	72,9	35,2	25,7	70,1	36,2	49,4	<b>1108</b>
Nov 15	69,0	52,0	38,6	22,9	97,9	143	98,8	41,1	29,8	80,9	62,5	20,1	46,9	55,3	38,6	117	<b>1015</b>
Janv 16	193	21,9	6,40	35,7	352	266	268	403	72,7	159	21,7	25,6	45,2	30,7	60,1	89,6	<b>2051</b>
Mars 16	175	17,7	9,41	28,4	282	90,4	206	133	44,5	120	82,6	25,7	50,1	15,1	65,9	83,7	<b>1429</b>
Juin 16	26,7	30,8	13,1	10,9	293	154	227	232	77,6	118	97,1	48,1	75,4	26,1	50,9	58,5	<b>1541</b>
Sept 16	45,0	33,4	19,7	22,4	273	80,6	207	196	85,1	161	112	73,1	115	40,9	37,4	19,2	<b>1518</b>
Oct 16	143	12,7	9,74	13,5	209	52,3	148	513	29,2	90,8	80,2	35,9	58,1	57,9	90,9	144	<b>1689</b>
<b>Port-St-Louis-du-Rhône</b>																	
Janv 15	52,5	54,3	303	156	64,8	9,6	13,0	72,5	25,1	6,7	15,1	8,7	7,5	8,8	3,1	0,9	<b>802</b>
Mars 15	35,5	70,4	39,4	16,9	71,2	204	124	49,2	38,6	86,0	88,6	26,1	82,8	31,1	45,3	104	<b>1114</b>
Juin 15	53,6	81,2	74,1	18,8	79,9	370	213	51,9	33,7	81,4	82,0	52,4	53,7	89,0	50,2	249	<b>1634</b>
Sept 15	28,9	41,4	41,3	8,00	47,6	230	98	29,0	27,7	56,0	37,4	17,9	55,1	42,2	41,2	78,4	<b>880</b>
Nov 15	28,1	57,7	45,2	11,9	45,2	264	107	29,0	32,5	68,4	67,2	26,6	39,5	43,6	38,2	47,3	<b>951</b>
Janv 16	18,5	9,09	7,99	2,89	175	304	236	344	40,1	80,0	47,6	21,7	37,3	30,6	48,3	94,3	<b>1498</b>
Mars 16	26,4	7,80	7,96	6,42	167	260	177	93,9	33,4	80,9	73,9	30,0	58,3	8,5	49,0	83,3	<b>1163</b>
Juin 16	26,3	16,4	9,93	20,6	133	210	180	195	53,2	95,0	78,3	43,5	61,9	5,20	39,3	39,2	<b>1206</b>
Sept 16	17,7	14,9	13,0	15,4	177	244	235	167	88,2	134	145	67,7	133	18,8	62,8	41,1	<b>1593</b>
Oct 16	23,0	3,64	5,13	0,02	95,9	111	99,4	565	16,0	29,9	41,0	23,5	87,5	48,2	42,2	47,7	<b>1239</b>
<b>Grans</b>																	
Janv 15	22,6	43,8	35,9	14,5	40,6	57,8	57,1	37,8	14,9	45,2	30,3	14,2	19,0	132	22,0	39,4	<b>627</b>
Mars 15	36,7	53,7	48,0	16,8	55,1	53,0	58,1	39,0	20,0	40,8	24,2	28,2	42,2	184	18,5	71,7	<b>790</b>
Juin 15	18,2	28,6	33,8	6,79	40,0	72,1	44,2	22,3	9,57	20,5	19,2	7,2	16,2	51,2	13,0	23,7	<b>427</b>
Sept 15	24,5	20,4	46,5	7,44	30,5	61,9	38,9	22,8	6,08	18,4	21,2	12,1	27,9	30,0	15,6	37,5	<b>422</b>
Nov 15	25,8	32,9	44,4	10,4	34,9	67,2	45,0	22,7	3,93	22,6	16,7	13,0	31,4	58,5	7,73	94,3	<b>531</b>
Janv 16	30,5	3,03	3,26	3,33	93,6	73,1	88,4	166	8,34	27,1	12,3	5,7	7,01	40,2	28,1	43,2	<b>633</b>
Mars 16	13,2	3,53	4,88	5,44	95,0	45,9	77,3	28,8	6,91	22,9	6,14	12,5	16,7	5,87	14,1	4,45	<b>364</b>
Juin 16	25,7	11,4	7,08	7,21	87,0	51,2	86,9	119	19,4	30,2	28,4	20,2	27,0	9,96	14,4	6,12	<b>551</b>
Sept 16	26,8	9,06	6,34	7,61	70,3	44,9	72,4	101	14,5	31,1	23,1	20,5	24,5	2,08	10,8	9,73	<b>475</b>
Oct 16	15,2	4,04	4,55	1,36	70,1	25,9	62,7	290	1,97	14,6	16,0	16,1	62,1	12,2	29,0	34,9	<b>661</b>

## Annexe 7 : Suivi saisonnier des teneurs relatives en HAP

Suivi saisonnier des proportions relatives (%) des congénères de HAP aux 10 points de prélèvements (de janvier 2015 à octobre 2016) dans les 3 sites d'étude : industriel (Tonkin), industriel-urbain (Port-Saint-Louis) et urbain (Grans).

