



**Qualité des sols
et végétaux produits sur le Territoire Istres-Ouest-
Provence : Évaluation des risques
environnementaux et sanitaires**

- Rapport d'étude 2016 -

Annabelle AUSTRUY, Marine ROULIER
Institut Écocitoyen pour la Connaissance des Pollutions
Centre de Vie La Fossette, RD 268
13270 Fos-sur-Mer
04 90 55 49 99

annabelle.austruy@institut-ecocitoyen.fr
www.institut-ecocitoyen.fr

Résumé

Depuis plusieurs années, dans de nombreuses villes en France et en Europe, l'agriculture urbaine se développe avec l'expansion des structures associatives de jardins. Au-delà des services écosystémiques fournis, cette agriculture urbaine interroge sur les risques environnementaux et sanitaires liés à la pollution urbaine (transport, industrie, pollution historique). Ces services écosystémiques et ces dangers potentiels sont, cependant, très peu renseignés incitant les autorités locales et les organismes de recherche à développer cette thématique. Par conséquent, ces travaux visent à caractériser la qualité des sols et des végétaux cultivés afin d'évaluer les risques environnementaux et sanitaires potentiels associés à la culture maraîchère dans des zones urbanisées et industrialisées.

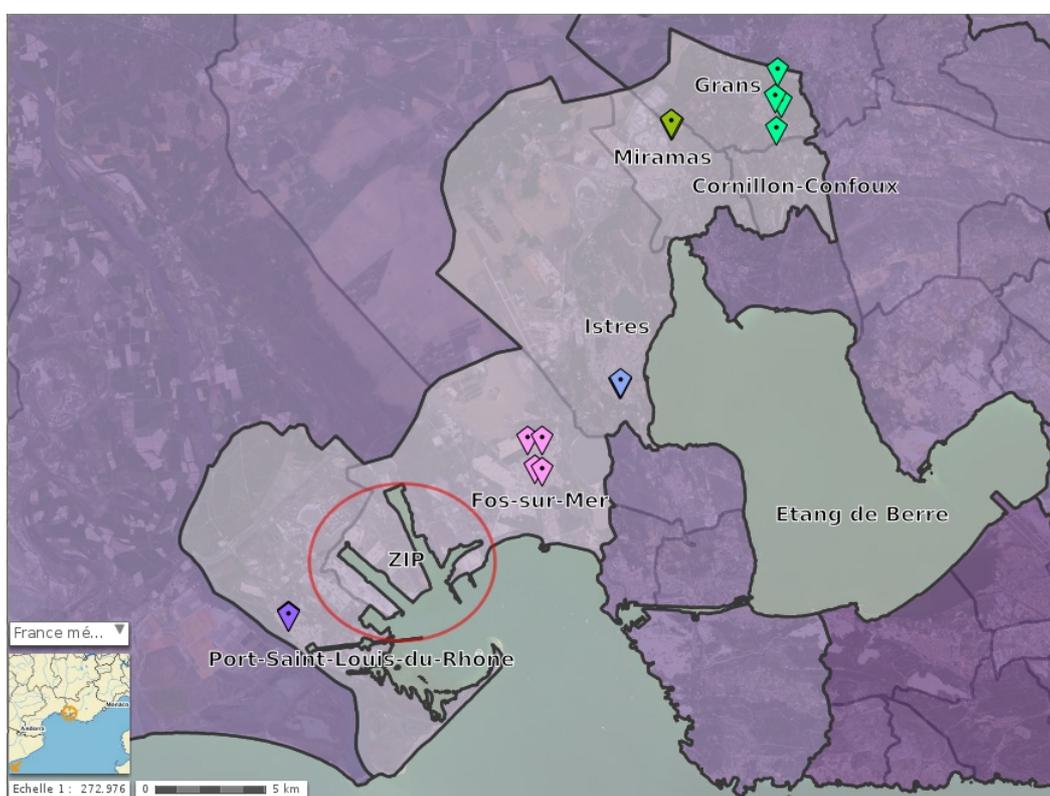


Figure : Localisation des différentes parcelles de jardins échantillonnées sur le territoire Istres-Ouest-Provence

La zone d'étude est située sur le pourtour du Golfe de Fos et de l'Etang de Berre, sur le Territoire Istres Ouest Provence de la Métropole Aix-Marseille-Provence. Ce Territoire, composé de 6 communes, accueille la première Zone industrialo-portuaire (ZIP) d'Europe du sud, dont les

nombreuses activités provoquent d'importantes émissions de polluants métalliques et organiques. Plusieurs objectifs sont définis, (i) mesurer l'exposition des végétaux et sols cultivés dans les différentes villes de la zone d'étude concernant les dioxines/furanes (PCDD/F), les polychlorobiphényles (PCB) avec les PCB indicateurs (PCBi) et les PCB dioxines-likes (PCB-DL), les Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et les polluants métalliques et métalloïdes, (ii) évaluer le risque sanitaire potentiel lié à l'ingestion de matrices contaminées (iii) et enfin évaluer les sources de pollutions potentielles.

Le protocole consistait à mettre en culture dans les 6 communes de la zone d'étude, 6 plants de salades (*Lactuca sativa* var. *Capitata* - Laitue cultivée) dans 4 parcelles différentes pendant 8 semaines. Les analyses en métaux et métalloïdes des teneurs totales, biodisponibles et bioaccessibles sur les matrices sol et végétale ont été effectuées par ICP-MS. Les analyses des composés organiques ont été réalisées par les techniques chromatographiques.

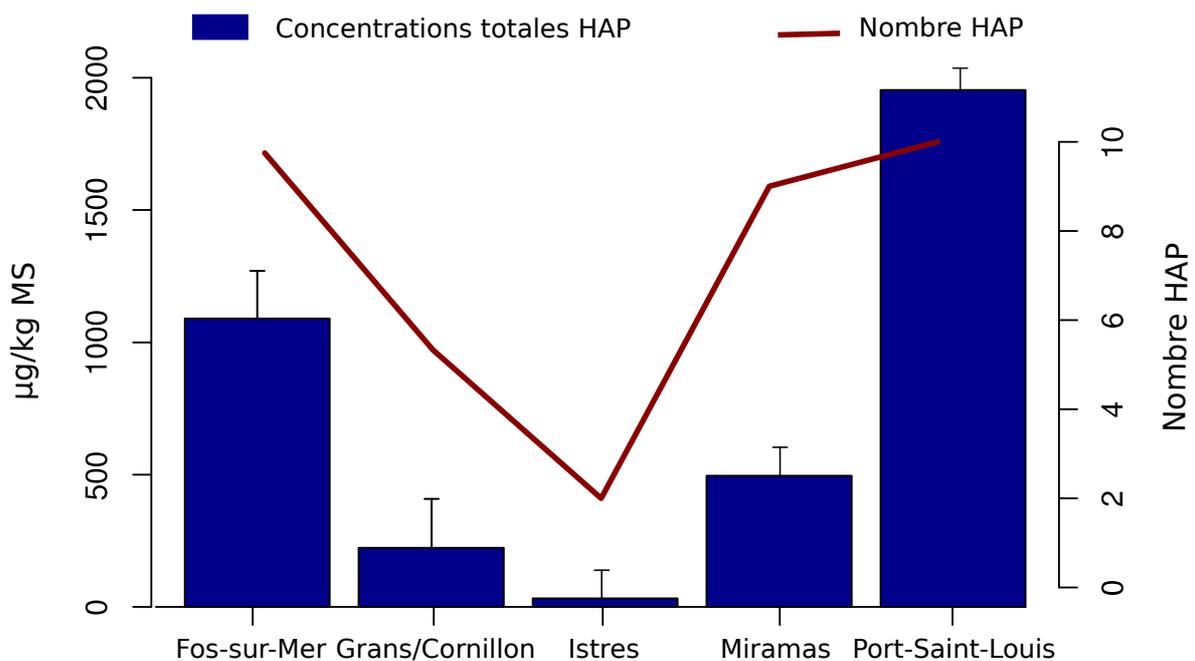


Figure : Nombre et concentrations pour la somme des 16 HAP rencontrés dans les sols des différentes communes du Territoire Istres Ouest Provence

Les HAP, non détectés dans les feuilles de salade, sont présents dans les sols avec des concentrations relativement élevées. Les résultats montrent des concentrations plus importantes à Port-Saint-Louis-du-Rhône et Fos-sur-Mer (respectivement 1954 et 1090 mg/kg), communes

riveraines à la ZIP, qu'à Grans, Miramas et Istres, avec respectivement 223, 496 et 33 mg/kg. Les concentrations en métaux et métalloïdes, reflétées par l'Indice de pollution intégré (IPI), sont là aussi plus importantes dans le sud que dans le nord du territoire avec un indice de pollution variant de 0,98 à Grans à 1,38 à Fos-sur-Mer. Cependant, aucune corrélation significative n'est observée entre la distance à la ZIP et les concentrations en polluants métalliques et métalloïdes dans le sol. Il est à noter que certains métaux ont des facteurs d'enrichissement supérieurs à 2 dans les sols synonyme d'apports anthropiques de surface. Tel est le cas du cadmium (Cd) à Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône, du cuivre (Cu) à Istres et Grans, du plomb (Pb) à Port-Saint-Louis-du-Rhône et du zinc (Zn) à Port-Saint-Louis-du-Rhône, Fos-sur-Mer, Istres et l'un des sites à Grans. Ces apports anthropiques peuvent avoir plusieurs causes, d'une part le trafic et les émissions industrielles de la ZIP (c'est le cas de Pb, Zn et Cd) et, d'autre part, l'utilisation de traitements fongiques (notamment pour Cu).

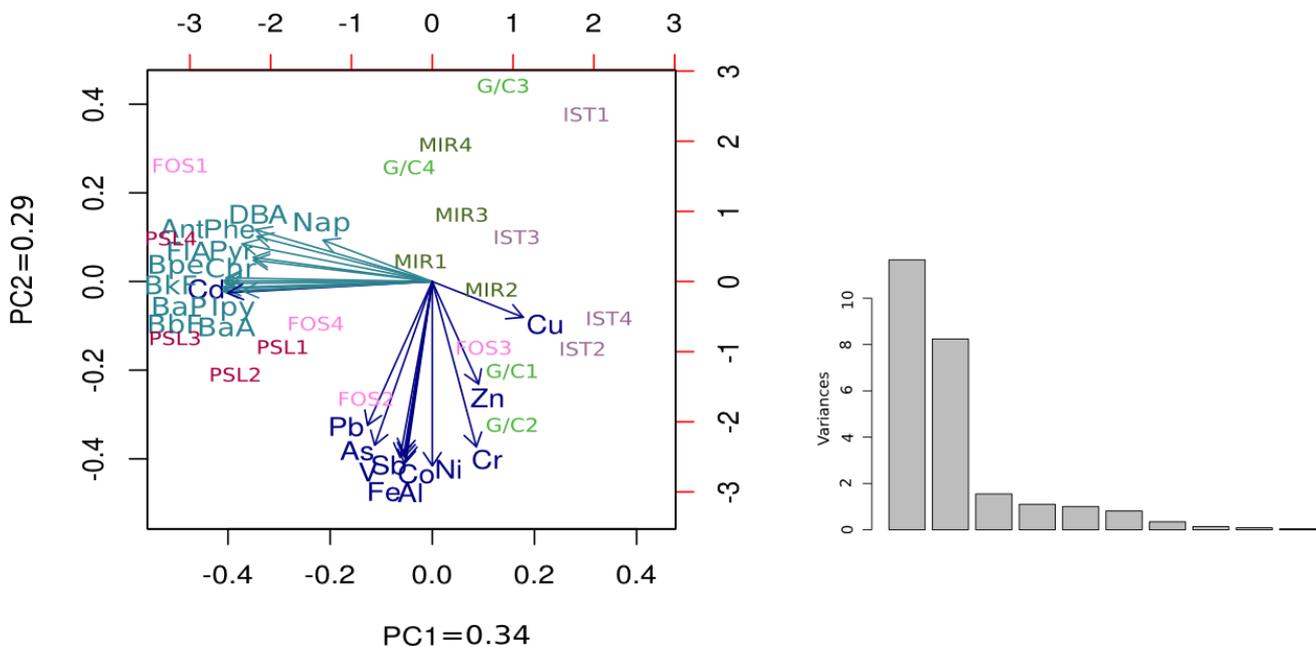


Figure : Analyse en composante principale (ACP) sur les teneurs en métaux et métalloïdes et en HAP dans les sols cultivés avec la représentation des sites (n = 20). FOS1-4 : sites de Fos-sur-Mer, G/C1-4 : sites de Grans et Cornillon/Confoux, IST1-4 : sites d'Istres, MIR1-4 : sites de Miramas, PSL1-4 : sites de Port-Saint-Louis-du-Rhône

Ces résultats mesurés dans le sol se répercutent dans les salades avec, selon l'exposition, une accumulation préférentielle dans les racines (arsenic (As), Cd, cobalt (Co), chrome (Cr),

antimoine (Sb), vanadium (V) et Zn) ou dans des feuilles (Pb, Cu, nickel (Ni)). Concernant les polluants organiques accumulés dans la biomasse végétale, PCDD-F, PCBi et PCB-DL ont été mesurés dans toutes les feuilles de salades cultivées sur le territoire. Ainsi, pour l'ensemble de ces contaminants, les concentrations sont supérieures à Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône (respectivement 0,138 et 0,023 ng_{TEQ}/kg pour PCDD-F et 1556 et 868 ng_{TEQ}/kg pour les PCBi) par rapport aux villes du nord du territoire (0,004 ng_{TEQ}/kg pour PCDD-F et 336 ng_{TEQ}/kg pour les PCBi à Grans). Cependant, seuls les furanes (PCDF), PCB-DL et PCBi présentent des corrélations significatives entre la distance à la ZIP et les concentrations mesurées dans les végétaux. Enfin, les concentrations mesurées dans les légumes ne dépassent pas les limites réglementaires pour la consommation et les DJE indiquent un risque faible pour la santé humaine. Au contraire, les risques sanitaires sont plus élevés pour l'ingestion de sols.

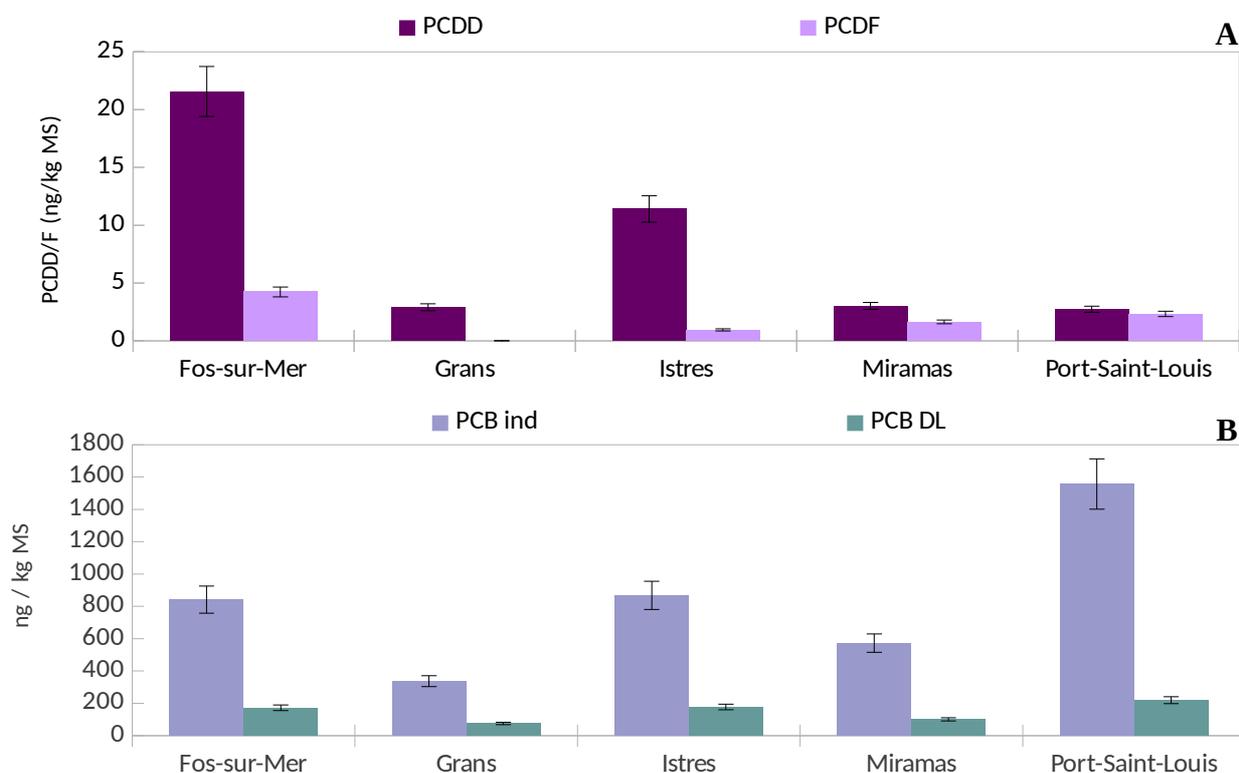


Figure : (A) Concentrations en PCDD-F en ng/kg MS, (B) concentrations de la somme des 6 PCB indicateurs (PCBi) et des PCB-DL en ng/kg MS dans les parties aériennes des végétaux cultivés dans les différents sites d'étude.

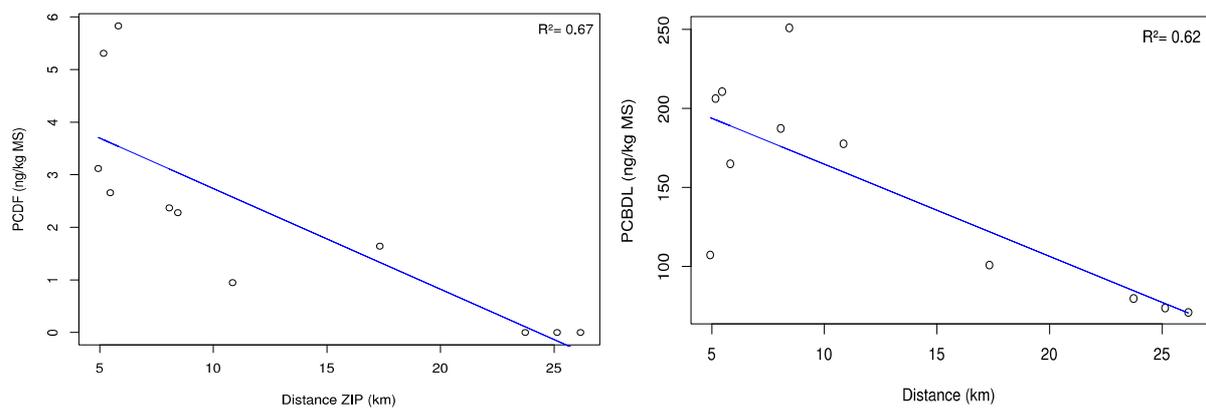


Figure : Régressions linéaires des concentrations en PCDF et PCB-DL dans les végétaux en fonction de la distance à la ZIP (n = 20, p < 0,005).

Remerciements

L'Institut Écocitoyen pour la Connaissance des Pollutions tient à remercier les jardiniers volontaires de l'Observatoire citoyen de l'environnement, Mr Chaput, Mr Garcin, Mr Joffroy, Mme Martini, Mr Pierre, Mme Pradines, Mr Rautou et Mr Theurkauff, qui ont mis en œuvre leur connaissance du territoire et ont donné de leur temps et de leur espace en accueillant les cultures de salades durant toute la période d'étude. Nous remercions également les jardins familiaux de la plaine de Couvent (Miramas), les jardins familiaux des Maurettes (Istres) ainsi que les jardins partagés du PotiRhône (Port-Saint-Louis-du-Rhône) pour nous avoir mis à disposition des parcelles pour la mise en place des cultures de salades.

Sommaire

I. Introduction.....	12
II. Matériels et méthodes.....	15
II.1. Zone d'étude.....	15
II.2. Mise en culture.....	16
II.3. Récolte, échantillonnage et prétraitement des sols et végétaux.....	17
II.3.1. Prétraitement des échantillons de végétaux.....	17
II.3.2. Prétraitement des échantillons de sol.....	18
II.4. Analyses des paramètres physico-chimiques dans les sols.....	18
II.5. Analyses des ETMM dans les échantillons de sols et de végétaux.....	19
II.5.1. Analyses et minéralisations totales des échantillons de sols et végétaux.....	19
II.5.2. Extraction et analyse de la fraction bioaccessible des ETMM des échantillons de sols et végétaux.....	20
II.5.3. Extraction et analyse de la fraction biodisponible des ETMM dans les sols.....	22
II.6. Analyses des polluants organiques dans les échantillons de sols et de végétaux.....	23
II.6.1. Analyses des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les sols et les végétaux.....	23
II.6.2. Analyses des dioxines et furanes (PCDD/F) dans les végétaux.....	24
II.6.3. Analyses des polychlorobiphényles (PCB) dans les végétaux.....	25
II.7. Détermination et calcul d'indices.....	25
II.7.1. Indice de pollution intégré (IPI).....	25
II.7.2. Les facteurs d'enrichissement (FE).....	26
II.7.3. Les facteurs de translocation (FT).....	27
II.7.4. Les facteurs de bioaccumulation (FB).....	27
II.7.5. La dose journalière d'exposition (DJE).....	27
II.8. Traitements statistiques.....	28
III. Résultats et discussions.....	29
III.1. Paramètres physico-chimiques des sols.....	29
III.2. Contamination des sols.....	30
III.2.1. Concentrations en HAP dans les sols de culture.....	30
III.2.2. Concentrations en ETMM dans les sols de culture.....	32
III.2.2.1. Concentrations pseudo-totales.....	32
III.2.2.2. Mobilité des ETMM dans les sols de culture.....	35
III.2.3. Influence des activités anthropiques sur la contamination des sols.....	36
III.3. Absorption des contaminants par les végétaux.....	38
III.3.1. Accumulation des polluants organiques.....	38
III.3.2. Absorption et stockage des métaux.....	42
III.3.3. Exposition des végétaux aux polluants organiques et métalliques.....	46
III.4. Risques sanitaires et doses journalières d'exposition.....	50
III.4.1. Bioaccessibilité des ETMM dans les sols et les végétaux.....	50
III.4.2. Doses journalières d'exposition.....	52
IV. Conclusions et perspectives.....	55
Références bibliographiques.....	58

Liste des Figures

Figure 1 : Localisation des différentes parcelles de jardins échantillonnées sur le territoire Istres-Ouest-Provence.....	15
Figure 2 : Mise en culture des plants de salade (<i>Lactuca sativa</i> var. <i>Capitata</i>) à Port-Saint-Louis-du-Rhône.....	16
Figure 3 : Nombre et concentrations pour la somme des 16 HAP rencontrés dans les sols des différentes communes du Territoire Istres-Ouest-Provence.....	30
Figure 4 : Profil des mesures en HAP rencontrés dans les sols des différentes communes.....	32
Figure 5 : Concentrations en métaux et métalloïdes en mg.kg ⁻¹ dans les sols des différentes communes. La moyenne, le minimum, le maximum, le 1 ^{er} et 3 ^{ème} quartile et les valeurs extrêmes sont représentés (n=20). La droite rouge représente le FPGN moyen mesuré sur le territoire pour chaque élément (Austruy et al., 2016).....	33
Figure 6 : Concentrations en métaux et métalloïdes extractibles à partir d'une solution de DTPA dans les sols des différentes communes.....	35
Figure 7 : Analyse en composante principale (ACP) sur les teneurs en ETMM et en HAP dans les sols cultivés et la distance à la ZIP avec la représentation des sites (n = 20).....	37
Figure 8 : Régression linéaire de (a) l'IPI et (b) la concentration en HAP totaux dans les sols en fonction de la distance à la ZIP (n = 20).....	37
Figure 9 : (a) Concentrations en PCDD/F en ng/kg MS, (b) concentrations de la somme des 6 PCB indicateurs en ng/kg MS et (c) concentrations en dioxines/furanes (PCDD/F) et PCB-dioxine like (PCB DL) en ng TEQ / kg MS dans les parties aériennes des végétaux cultivés dans les différents sites d'étude. Les concentrations en équivalents toxiques sont calculées à partir des Facteurs d'équivalent toxique (TEF) établis par l'OMS en 2005.....	40
Figure 10 : Répartition des PCB sur chaque commune en fonction du nombre de chlore (Cl).....	41
Figure 11 : Concentrations en métaux dans les tissus racinaires et foliaires des salades cultivées dans les différentes communes.....	43
Figure 12 : Facteurs de translocation (FT - A) et facteurs de bioaccumulation (FB - B) calculés à partir des teneurs en ETMM pour les différentes communes.....	45
Figure 13 : Analyse en composante principale (ACP) sur les teneurs en ETMM, PCDD/F, PCB et PCB DL dans les feuilles de salades et la distance à la ZIP avec la représentation des sites (n = 20).....	47
Figure 14 : Régressions linéaires des concentrations de certains polluants dans les végétaux en fonction de la distance à la ZIP (n = 20).....	50
Figure 15 : Fraction bioaccessible moyenne d'ETMM en pourcentage de la fraction totale dans les échantillons végétaux et sols.....	51
Figure 16 : Dose journalière d'exposition (DJE) en pourcentage des Doses journalières admissibles (DJA) mesurée pour chaque élément rencontré dans les matrices végétales (A) et sols (B) dans les différentes villes.....	54

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Composition des solutions digestives pour la détermination de la fraction bioaccessible	21
Tableau 2 : Liste des 16 HAP classés comme prioritaires par l'US EPA.....	23
Tableau 3 : Interprétation de l'IPI pour évaluer la contamination d'un sol.....	26
Tableau 4 : Classes des facteurs d'enrichissement (Tessier, 2012).....	26
Tableau 5 : Paramètres physico-chimiques des sols de culture.....	29
Tableau 6 : Valeurs moyennes et écarts types de l'Indice de pollution intégré (IPI) pour les différentes villes (n=4).....	34
Tableau 7 : Coefficients de corrélation de Spearman entre les ETMM mesurés dans le sol et la distance à la ZIP (n = 20, les cellules grisées indiquent un R significatif pour une valeur de $p < 0,05$)	38
Tableau 8 : Concentrations en métaux (mg/kg MS) habituelles dans les parties consommées de différents légumes cultivés en Europe (Kabata-Pendias et Mukherjee).....	44
Tableau 9 : Coefficients de corrélation de Spearman entre les polluants bioaccumulés dans les végétaux et la distance à la ZIP (n = 20, les cellules grisées indiquent un R significatif pour une valeur de $p < 0,05$).....	49
Tableau 10 : Doses journalières admissibles (DJA) en $\mu\text{g}/\text{kgPC}/\text{j}$ établies par l'INERIS en 2009.....	52

Liste des abréviations

ADEME : Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie

ANR : Agence nationale de la recherche

CEC : Capacité d'échange cationique

CEREGE : Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement

COT : Carbone organique total

COV : Composé organique volatil

DJE : Dose journalière d'exposition

DJA : Dose journalière admissible

DTPA : Acide diéthylène triamine pentaacétique

EEA : Environment European Agency

ETMM : Eléments traces métalliques et métalloïdes

FB : Facteur de bioaccumulation

FE : Facteur d'enrichissement

FPGN : Fond pédogéochimique naturel

FT : Facteur de translocation

GC/ECD : Chromatographie en phase gazeuse capillaire avec détecteur à capture d'électrons

GC/HRMS : Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse haute résolution

GPMM : Grand Port Maritime de Marseille

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques

HPLC : Chromatographie liquide haute performance

ICP-AES : Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy

ICP-MS : Inductively Coupled Plasma - Masse Spectrometry

IECP : Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions

MO : Matière organique

MS : Matière sèche

MF : Matière fraîche

NF : Norme française

PCB : Polychlorobiphényles

PCDD : Polychlorodibenzoparadioxines

PCDF : Polychlorobenzofuranes

PSL : Port-Saint-Louis-du-Rhône

TEA : Triéthanolamine

UBM : Unified Barge Method

VTR : Valeur Toxicologique de Référence

ZIP : Zone Industriale-Portuaire

I. Introduction

Le Territoire Istres-Ouest-Provence (anciennement SAN Ouest-Provence), regroupant six communes (Cornillon-Confoux, Fos-sur-Mer, Grans, Istres, Miramas, Port-Saint-Louis-du-Rhône), organe déconcentré de la Métropole Aix-Marseille-Provence, est situé à l'Ouest du département des Bouches-du-Rhône et s'étend sur 350 km² entre la Camargue, la mer Méditerranée, la plaine de la Crau, l'Etang de Berre et la vallée du Rhône. Ce territoire abrite la première Zone industrialo-portuaire de France et d'Europe du sud, au sein des bassins ouest du Grand Port Maritime de Marseille (GPM) implantés en 1970. Il comprend de nombreux sites industriels avec 62 sites recensés en 2011 dont 12 présentant des risques d'accidents majeurs (explosion, émission de gaz toxiques, incendie, ect.) classés SEVESO (BASOL, 2014). Les industries chimiques, pétrochimiques, sidérurgiques, métallurgiques, gazières ou de traitement de déchets émettent des polluants tels que les gaz à effet de serre (CO₂, O₃, ...), des dioxines et furanes (PCDD-F), des Polychlorobiphényles (PCB), des Eléments traces métalliques et métalloïdes (ETMM), des Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des Composés organiques volatils (COV) (IREP, 2014). De fait, l'activité industrielle, très représentée sur la zone, est l'un des principaux secteurs émetteurs de contaminants parmi ceux qui affectent la qualité des sols et des eaux en Europe (EEA, 2007). En effet, ces éléments et substances chimiques peuvent être sources de contaminations pour les différents compartiments environnementaux (air, sol, eau) mais aussi d'impacts néfastes d'une gravité pas toujours connue sur la santé humaine (Hu et al., 2012 ; Squire, 2013 ; Goix et al., 2014 ; Irvine et al., 2014 ; Xiong et al., 2014). Cependant, peu de données concernant l'état environnemental de la zone sont aujourd'hui disponibles.

Implanté au cœur de la Zone industrialo-portuaire de Fos-sur-Mer (ZIP de Fos) depuis 2010, l'Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions est un centre d'étude de l'environnement et des effets des pollutions sur la santé. Ses missions ont pour principal but d'appréhender l'état environnemental de ce territoire et les risques sanitaires associés à cette forte activité industrielle.

Depuis plusieurs années, dans de nombreuses villes de France et d'Europe, l'agriculture urbaine se développe avec l'expansion de structures associatives de jardins familiaux/ouvriers/partagés/privatifs. Ces structures rendent des services écosystémiques à la ville, tels que des services d'approvisionnements alimentaires, des services de régulation (pluies, ravageurs, températures), des services de soutien avec le maintien des conditions biologiques

favorables (qualité des sols, stockage de carbone, pollinisation) ou encore des services culturels (récréation, pédagogie, paysage). Au delà des services écosystémiques rendus, cette agriculture urbaine questionne sur les risques que leur situation géographique peut induire notamment via la pollution des sols (Béchet et al., 2009 ; Schwartz, 2009 ; Schreck et al., 2011), de l'atmosphère (Uzu et al., 2014 ; Xiong et al., 2014), voire des eaux d'arrosage (Raja et al., 2015 ; Khatri et Tyagi, 2015). Ces bénéfices et ces dangers potentiels sont, cependant, très peu renseignés incitant les instances territoriales et la recherche à développer cette thématique. Ainsi, la contamination des sols urbains par diverses pollutions chimiques fait l'objet de travaux de recherche récents notamment avec les programmes de recherche JASSUR, « Jardins associatifs urbains et villes durables : pratiques, fonction et risques » (Schwartz et al., 2012) financé par l'ANR et SOJA, « Caractérisation des sols, des usages et des productions potagères dans les jardins français » (Chenot et al., 2010) soutenu par l'ADEME.

Dans certaines situations et particulièrement sur le Territoire Istres-Ouest-Provence, ces jardins urbains ou péri-urbains sont situés à proximité de complexes industriels pouvant représenter une source de pollution importante impactant la qualité des sols et des végétaux produits (Douay et al., 2008, 2009 ; Papritz et Reichard, 2009 ; El Hamiani et al., 2010). Cependant, la contamination chimique n'est pas le seul risque qui ait trait aux sols de jardins. Certains présentent des teneurs en matière organique élevées ou des excès en éléments minéraux (azote, phosphore) qui interrogent sur les pratiques de fertilisation des jardiniers. Celles-ci peuvent être pléthoriques en termes d'apports d'engrais minéraux, organiques ou de traitements phytosanitaires entraînant d'éventuels risques de pollution du milieu, par lessivage ou ruissellement (Zhang et al., 2015 ; Teng et al., 2015 ; Zhu et al., 2015). Ainsi, les sols de jardins urbains jouent un rôle de puits et de source vis-à-vis des polluants issus de l'atmosphère, de l'eau d'arrosage, des intrants agricoles et du sol en rapport aux activités passées. De fait, ils vont faciliter leur transfert vers le sous-sol, la nappe phréatique et la biomasse végétale produite.

L'évaluation des risques sanitaires potentiels liés à l'exposition par ingestion de végétaux ou de sols contaminés implique l'étude des phénomènes de bioaccumulation ainsi que la détermination des fractions bioaccessibles des métaux et métalloïdes. Ces fractions bioaccessibles correspondent à la fraction de polluants assimilable par l'homme en cas d'ingestion de matrices contaminées, c'est à dire la fraction capable de passer dans la circulation sanguine, celle-ci étant dépendante de l'espèce végétale et du contexte de pollution (Roussel et al., 2010 ; Uzu et al.,

2011).

Les travaux réalisés ici ont ainsi pour objectif de caractériser la qualité des sols cultivés et des végétaux produits sur le Territoire Istres-Ouest-Provence et d'évaluer d'éventuels risques environnementaux et/ou sanitaires liés à la contamination des sols et à l'ingestion par l'homme de matrices contaminées. Cette étude consiste à mesurer l'exposition de plants de salade et des sols de culture à la pollution atmosphérique (industries, trafic, agriculture) sur les différentes communes du territoire en déterminant l'accumulation des polluants organiques (HAP, PCB, PCDD-F) et métalliques (Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb, V et Zn) dans les sols et les parties consommées du végétal. En complément, une étude des paramètres physico-chimiques (pH, CEC, COT, N total, C/N, granulométrie, texture) a été réalisée sur les sols pour déterminer leur qualité agronomique.

II. Matériels et méthodes

II.1. Zone d'étude

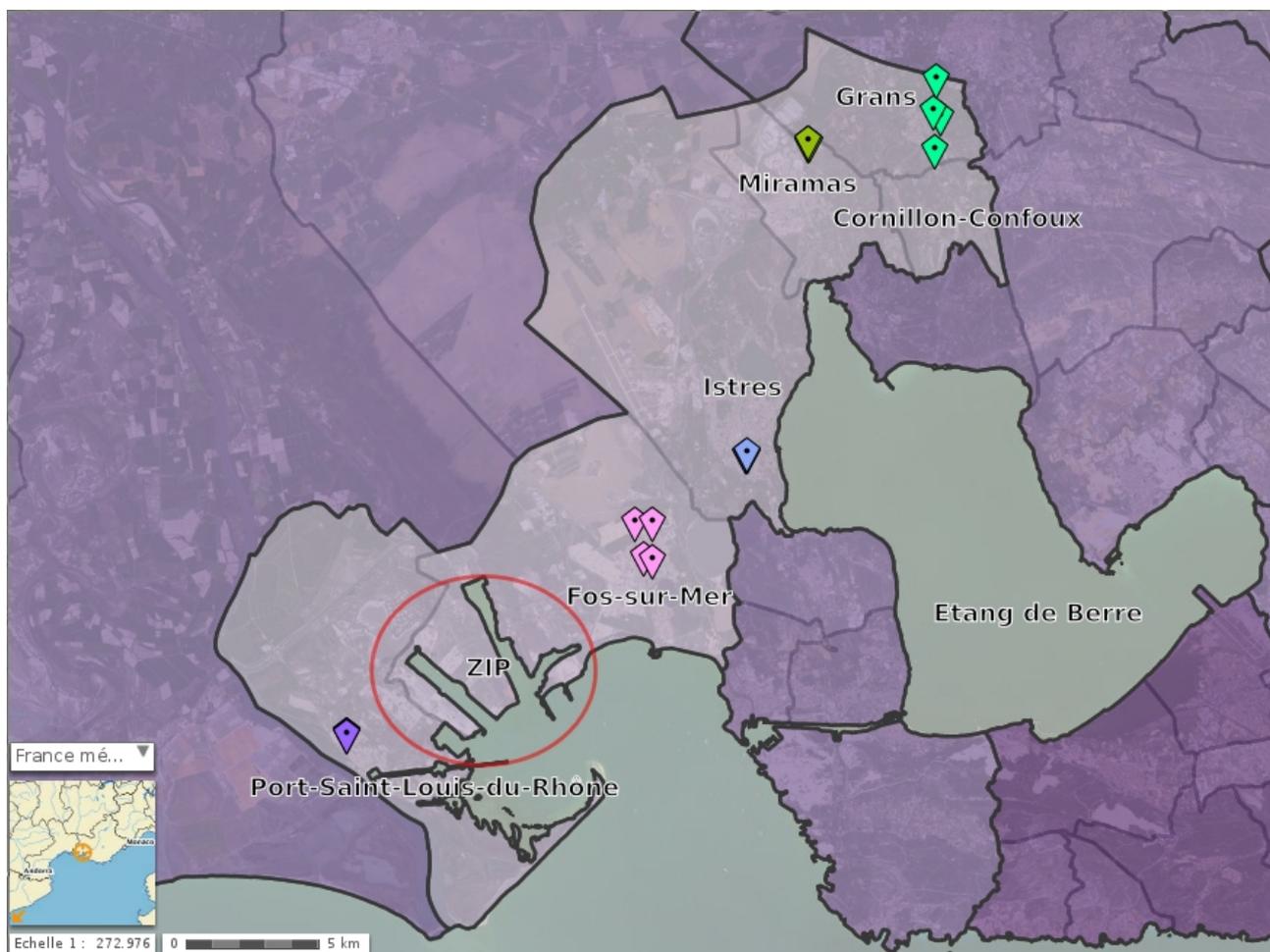


Figure 1 : Localisation des différentes parcelles de jardins échantillonnées sur le Territoire Istres-Ouest-Provence

Cette étude s'est déroulée sur les six communes situées sur le Territoire Istres-Ouest-Provence (Grans/Cornillon-Confoux, Miramas, Istres, Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône) dans des jardins collectifs et privés. Le choix des parcelles échantillonnées a été effectué selon trois critères : (i) accord des jardiniers, (ii) distance à une source de pollution identifiée (route, site industriel, ...) et (iii) âge des parcelles. Sur trois des six communes, les cultures ont été réalisées sur des structures associatives de jardins familiaux :

- Les jardins communaux des Maurettes à Istres, créés en 1976 et comptant 114 parcelles

d'environ 200 m² ;

- Les jardins familiaux de la plaine de Couvent à Miramas créés en 2010 et comptant une cinquantaine de parcelles de 70 m² ;
- Les jardins du Poti'Rhône à Port-Saint-Louis-du-Rhône, créés en 2013 et comptant une vingtaine de parcelles de 30 m².

Pour les communes de Fos-sur-Mer et Grans/Cornillon-Confoux qui ne possèdent pas de structure associative, les cultures ont été réalisées sur des jardins privés chez des particuliers volontaires.

Chaque parcelle a été géolocalisée (Figure 1) et photographiée.

II.2. Mise en culture

Sur chaque commune, 6 plants de salades (*Lactuca sativa* var. *Capitata* – Laitue cultivée) ont été mis en culture sur 4 parcelles différentes. Les plants ont été répartis sur deux rangées, distants de 30 cm les uns des autres (Figure 2). La culture s'est étalée sur 8 semaines de septembre à octobre 2014.

L'arrosage a été réalisé directement au sol selon le besoin du végétal par le jardinier volontaire propriétaire de la parcelle. Pour compléter les données, les jardiniers volontaires ont répondu à un questionnaire d'évaluation des pratiques culturales (apports d'intrants, travail du sol, densité des cultures, choix des variétés, ...).

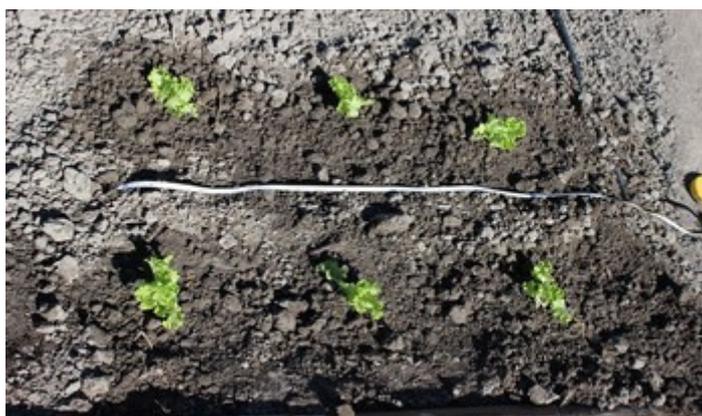


Figure 2 : Mise en culture des plants de salade à Port-Saint-Louis-du-Rhône

II.3. Récolte, échantillonnage et prétraitement des sols et végétaux

Lors de la récolte, les salades ont été échantillonnées en séparant les tissus végétaux (racines et feuilles) à l'aide d'un couteau en céramique pour éviter toute contamination. Un échantillon de sol a été prélevé pour chaque plant récolté. Par ailleurs, un échantillonnage des eaux d'arrosage pour l'analyse des teneurs totales en ETMM, éléments majeurs et HAP a été réalisé sur chaque parcelle lors de la récolte. De même, un échantillonnage des éventuels intrants (fumier, compost, ...) apportés au sol a été effectué.

II.3.1. Prétraitement des échantillons de végétaux

Au laboratoire, les échantillons de racines et de feuilles de salade ont été pesés pour déterminer la biomasse totale fraîche. Par la suite, chaque tissu végétal a été rincé une fois à l'eau du réseau suivi d'un rinçage à l'eau ultra pure. Pour décoller les particules adsorbées sur les racines, les échantillons de racines ont été introduits dans un bain ultrason (Fisherbrand - FB 15051) avant le rinçage à l'eau ultra pure.

Une fois les tissus végétaux séparés, lavés et découpés en petits morceaux, un échantillon composite par tissu a été réalisé pour chaque parcelle échantillonnée en sélectionnant aléatoirement 5 g frais de chaque plant pour les feuilles et 2 g frais pour les tissus racinaires. Au total, pour chaque ville, 4 échantillons de racines et de feuilles ont été réalisés. La masse restante des réplicats est conservée à -30 °C en prévision d'éventuelles analyses complémentaires.

Ces échantillons composites ont été pesés pour déterminer leur masse fraîche. Ils ont ensuite été congelés à -30 °C puis lyophilisés (-55°C / 0,035 mbar, Christ alpha 1-4LD) jusqu'à une perte de masse inférieure à 5 % en 24 h. La lyophilisation permet d'éliminer l'eau des échantillons par sublimation à basse température et sous pression réduite. Une fois les échantillons végétaux lyophilisés, les masses sèches ont été déterminées à la balance de précision pour le calcul de la teneur en eau (Eq. 1).

$$\text{Teneur en eau} = \frac{(MF - MS)}{MF} * 100 \quad \text{Eq. 1}$$

Les échantillons ont ensuite été broyés en poudre fine à l'aide d'un broyeur équipé de bols

et de billes en zirconium permettant de s'affranchir d'éventuelles contaminations métalliques (Retsch MM400 – fréquence 25 Hz – 2,5 min). L'ensemble des échantillons a été stocké à -30 °C en attente des analyses.

II.3.2. Prétraitement des échantillons de sol

Au laboratoire, les échantillons de sol prélevés ont été pesés pour déterminer la masse fraîche. A partir des échantillons frais, un échantillon composite a été réalisé par parcelle en sélectionnant, par la méthode de quartage, environ 50 g de chaque échantillon après avoir retiré préalablement les éléments grossiers. Les échantillons composites ont ensuite été séparés en deux, une partie stockée à -30 °C dans des bacs d'aluminium pour l'analyse des polluants organiques (HAP), la deuxième partie étant destinée à l'analyse des ETMM, des éléments majeurs et des paramètres physico-chimiques. Cette fraction a d'abord été pesée à la balance de précision pour déterminer le poids frais. Elle a ensuite été séchée à 40 °C à l'étuve jusqu'à une perte de masse inférieure à 5 % en 24 h et pesée une fois séchée pour en déterminer le poids sec et calculer la teneur en eau selon l'Eq. 1. Ces échantillons de sol ont ensuite été tamisés à 2 mm. Environ 5 g de la fraction 2 mm ont été sélectionnés selon la méthode de quartage et broyés, à l'aide d'un mortier en agate, en particules fines (< 100 µm).

II.4. Analyses des paramètres physico-chimiques dans les sols

L'analyse des paramètres physico-chimiques a été réalisée sur la fraction inférieure à 2 mm par le Laboratoire Développement Méditerranée à Alès (Accréditation COFRAC n°1-5865). Les analyses ont été réalisées selon les normes AFNOR suivantes :

- NF X13-117 pour le pH ;
- NF ISO 10694 pour le Carbone organique total (COT) ;
- NF ISO 13878 pour l'azote total ;
- NF X31-130 pour la Capacité d'échanges cationiques (CEC) ;
- NF X31-107 pour la granulométrie 5 fractions.

A partir de la concentration en azote total et en COT, le rapport C/N a été calculé. De même, à partir de la teneur en COT, la concentration en matière organique a été calculée selon l'Eq. 2.

$$\text{Matière organique (g/kg)} = \text{cot} \times 1,71 \quad \text{Eq. 2}$$

II.5. Analyses des ETMM dans les échantillons de sols et de végétaux

L'analyse des ETMM sur les matrices sols et végétales s'est focalisée sur 10 éléments : As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, V, Zn. L'analyse du Fe et Al complètent ces données.

II.5.1. Analyses et minéralisations totales des échantillons de sols et végétaux

Echantillons de sols

La minéralisation pseudo-totale des échantillons de sol a ainsi été réalisée par voie acide à l'«eau régale» (norme AFNOR X 31-151) composée d'acide nitrique (HNO_3 - 1/3) et d'acide chlorhydrique (HCl - 2/3). 0,2 g de chaque échantillon de sols broyés en particules fines ont été introduits dans un creuset en téflon avec 3 mL d' HNO_3 à 5 % et 7 mL d'eau régale. Les creusets ont ensuite été introduits dans des réacteurs et placés dans un four micro-onde (Mars 5 CEM) et soumis au cycle de chauffage suivant : (i) 10 min jusqu'à 80 °C puis 15 min à 80 °C (plateau), (ii) 5 min jusqu'à 150 °C puis 35 min à 150 °C (plateau), (iii) refroidissement des réacteurs pendant 6 h.

Chacun de ces échantillons a ensuite été filtré à 0,45 μm avec un filtre en acétate de cellulose. L'éluat a été placé dans un flacon en polyéthylène et dilué avec 30 mL d'eau ultra pure. Un échantillon de sol certifié, ERM CC 141 (sol limoneux), et un blanc ont été réalisés pour chaque série de minéralisation. Dans l'attente de l'analyse, les échantillons ont été conservés à 4 °C.

L'analyse des concentrations pseudo-totales en ETMM dans les échantillons de sol a été réalisée par ICP-AES au Laboratoire CEREGE de l'Université Aix-Marseille. Les résultats des échantillons standards présentent des concentrations dont les variations sont inférieures à 20 % par rapport aux concentrations théoriques.

Echantillons de végétaux

La minéralisation totale des échantillons végétaux, inspirée par la méthode proposée par Barbaste (2004), a été réalisée avec de l'acide nitrique et du peroxyde d'hydrogène. 0,4 g de chaque échantillon végétal broyé en particules fines ont été introduits dans un tube savillex avec 2,5 mL d' HNO_3 à 67 %. Les tubes ont été placés dans un bloc chauffant et chauffés à 60 °C pendant 1 h 30. 2,5 mL de H_2O_2 à 30 % ont ensuite été ajoutés et les tubes replacés sur la plaque chauffante à 50 °C pendant 25 min puis à 60 °C pendant 3 h. Chacun de ces échantillons a ensuite été filtré à 0,45 μm avec un filtre en acétate de cellulose. L'éluat a été placé dans un flacon en polyéthylène et

dilué avec 20 mL d'eau ultra pure. Un échantillon végétal certifié, ERM CD 281 (Rye-grass), et un blanc ont été réalisés pour chaque série de minéralisation. Dans l'attente de l'analyse, les échantillons ont été conservés à 4 °C.

L'analyse des échantillons de végétaux a été réalisée par ICP-MS au Laboratoire CEREGE de l'Université Aix-Marseille. Les résultats des échantillons végétaux standards présentent des concentrations dont les variations sont inférieures à 20 % par rapport aux concentrations théoriques.

II.5.2. Extraction et analyse de la fraction bioaccessible des ETMM des échantillons de sols et végétaux

Un polluant peut être présent dans une matrice (sol ou végétal) qui, une fois ingérée par l'homme, subit les processus de digestion (enzymes, pH, etc.) libérant une fraction du polluant. Cette fraction se retrouve dans le chyme, principalement au niveau du duodénum. La quantité maximale soluble du polluant présente dans le tractus gastro-intestinal est la fraction bioaccessible (Amiard, 2011). Ces composés sont donc plus ou moins absorbables par le tube digestif selon leur forme chimique et selon la composition des aliments.

Le test *in vitro* Unified Barge Method (UBM) consiste à simuler les processus physico-chimiques de la digestion humaine chez l'homme, en s'appuyant sur des extractions successives à l'aide de quatre solutions digestives (Denys et al., 2009) :

- Solution salivaire à pH 6,5 ;
- Solution gastrique à pH 1 ;
- Solution duodénale à pH 7,4 ;
- Solution biliaire à pH 8,0.

La composition de ces solutions est présentée dans le Tableau 1, elles ont été préparées la veille du test. Avant la mise en contact avec les échantillons de sols et de végétaux, ces solutions ont été mises au bain-marie à 37 °C pendant au moins 2 h. 0,3 g de chaque échantillon sec et broyé en particules fines ont ensuite été introduits dans deux tubes à centrifuger, correspondant aux phases gastrique et intestinale, avec 4,5 mL de solution salivaire et 6,75 mL de solution gastrique. Après ajustement du pH, les tubes ont été placés sur une table d'agitation à retournement dans une étuve à 37 °C pendant 1 h. Les tubes destinés à l'analyse de la phase gastrique ont été centrifugés à 2500 g pendant 7 min et le surnageant a été filtré à 0,45 µm et

stocké à 4 °C. 13,5 mL de solution duodénale et 4,5 mL de solution biliaire ont été ajoutés aux tubes destinés à l'analyse de la phase intestinale. Après ajustement du pH, les tubes ont été mis en agitation pendant 4 h à 37 °C. Les échantillons ont également été centrifugés et le surnageant filtré et conservé à 4 °C. Pour chaque série d'analyse, un blanc a été préparé.

L'analyse de la fraction bioaccessible des ETMM dans les échantillons de sols et de végétaux a été réalisée par ICP-MS au Laboratoire CEREGE.

Tableau 1 : Composition des solutions digestives pour la détermination de la fraction bioaccessible.

	Solution salivaire (pH = 6,5 ± 0,5)	Solution gastrique (pH = 1,0 ± 0,2)	Solution duodénale (pH = 7,4 ± 0,2)	Solution biliaire (pH = 0,8 ± 0,2)
<i>Solution inorganique (250 ml)</i>	448 mg KCl 444 mg NaH ₂ PO ₄ 100 mg KSCN 285 mg Na ₂ SO ₄ 149 mg NaCl 0,9 ml NaOH 1M	1376 mg NaCl 133 mg Na ₂ PO ₄ 412 mg KCl 200 mg CaCl ₂ 153 mg NH ₄ Cl 4,15 ml HCl (37 % g/g)	3506 mg NaCl 2803 mg NaHCO ₃ 40 mg KH ₂ PO ₄ 282 mg KCl 25 mg MgCl ₂ 90 µl HCl (37 % g/g)	2630 mg NaCl 2893 mg NaHCO ₃ 188 mg KCl 90 µl HCl (37 % g/g)
<i>Solution organique (250 ml)</i>	100 mg urée	325 mg glucose 10 mg acide glucuronique 42,5 mg urée 165 mg hydrochloride de glucosamine	50 mg urée	125 mg urée
<i>Réactifs à rajouter aux solutions inorganique et organique</i>	72,5 mg α-amylase 25 mg mucine 7,5 mg acide urique	500 mg SAB 1500 mg mucine 500 mg pepsine	100 mg CaCl ₂ 500 mg SAB 1500 mg pancréatine 250 mg lipase	111 mg CaCl ₂ 900 mg SAB 3000 mg bile de porc

*SAB=Sérum Albumine Bovin

II.5.3. Extraction et analyse de la fraction biodisponible des ETMM dans les sols

La nocivité d'un ETMM est fonction de sa concentration totale dans le sol mais également de sa spéciation chimique et de sa biodisponibilité (Austruy, 2012). En effet, l'impact potentiel des ETMM sur la biosphère dépend en grande partie de leur passage dans la solution du sol (MacDonald et Hendershot, 2006 ; Fest et al., 2008). Les ETMM présents dans la solution du sol peuvent subir un transfert vers les organismes vivants, on parle de biodisponibilité. Cela concerne aussi bien les éléments nutritifs, les oligo-éléments, que les autres métaux potentiellement

toxiques. De manière générale, les facteurs affectant la solubilité et la biodisponibilité des ETMM incluent leurs teneurs totales, le pH, la capacité d'échange cationique (CEC), le potentiel oxydoréducteur, la température, la texture du sol et la teneur en matière organique (MO) (Tremel-Schaub et Feix, 2005).

L'utilisation du DTPA pour évaluer la biodisponibilité des ETMM dans les sols calcaires a fait l'objet de nombreuses publications (Chaignon, 2001) et est aujourd'hui reconnue. La solution d'extraction est constituée d'acide diéthylène triamine pentaacétique (DTPA) à $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$, de triéthanolamine (TEA) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et de CaCl_2 à $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, le pH doit être maintenu à 7,3. La présence de DTPA et CaCl_2 dans la solution d'extraction permet d'éviter une dissolution excessive de CaCO_3 et la libération trop importante de métaux (Chaignon, 2001). Ainsi, seule la fraction soluble et facilement échangeable des métaux et métalloïdes est extraite. La prise d'essai est de 2,5 g de sol broyé à 2 mm introduit dans 5 ml de solution de DTPA à $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$. Le mélange est agité pendant 2 h à 120 tr/min à température ambiante. Le pH est mesuré dans la suspension de décantation et les extraits ont été séparés du résidu solide par centrifugation à 2300 g pendant 10 min. Le surnageant est filtré par gravité sur filtre $0,45 \mu\text{m}$ en acétate de cellulose préalablement rincé avec 50 mL d'eau ultra pure. Pour chaque série d'analyse, un blanc a été préparé.

L'analyse de la fraction biodisponible des ETMM dans les échantillons de sol a été réalisée par ICP-MS au Laboratoire CEREGE.

II.6. Analyses des polluants organiques dans les échantillons de sols et de végétaux

II.6.1. Analyses des Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans les sols et les végétaux

L'analyse a porté sur les 16 HAP identifiés comme prioritaires par l'Agence de l'environnement des États-Unis (US-EPA, Tableau 2). Les analyses ont été réalisées par le Laboratoire Départemental d'Analyses de la Drôme, situé à Valence. Après lyophilisation et broyage des échantillons de végétaux (0,5 g), l'extraction des HAP a été réalisée à partir d'une solution d'acétone/eau à 40 % (v/v). L'extrait purifié a ensuite été analysé par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) reliée à un détecteur UV et un détecteur de fluorescence. L'acénaphthylène a été détecté par UV et les 15 autres HAP par fluorescence. Des blancs sont inclus dans les analyses pour assurer la qualité des résultats.

Tableau 2 : Liste des 16 HAP classés comme prioritaires par l'US-EPA

Nom	Sigles	Nombre de cycles	Formule chimique	Limite de détection ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ MS)
Naphtalène	Nap	2	C_{10}H_8	10
Acénaphthylène	Acy	3	C_{12}H_8	20
Acénaphthène	Ace		$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	20
Fluorène	Flu		$\text{C}_{13}\text{H}_{10}$	40
Phénanthrène	Phe		$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	50
Anthracène	Ant		$\text{C}_{14}\text{H}_{10}$	20
Fluoranthène	FIA	4	$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$	40
Pyrène	Pyr		$\text{C}_{16}\text{H}_{10}$	40
Benzo(a)anthracène	BaA		$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	10
Chrysène	Chr		$\text{C}_{18}\text{H}_{12}$	50
Benzo(b)fluoranthène	BbF	5	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	10
Benzo(k)fluoranthène	BkF		$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	10
Benzo(a)pyrène	BaP		$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$	10
Dibenzo(ah)anthracène	DBA		$\text{C}_{22}\text{H}_{14}$	20
Benzo(ghi)pérylène	Bpe		6	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}$
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	Ipy	$\text{C}_{22}\text{H}_{12}$		10

II.6.2. Analyses des dioxines et furanes (PCDD-F) dans les végétaux

L'analyse des PCDD-F sur les échantillons de végétaux a été effectuée sur les 17 congénères de dioxines (PCDD) et furanes (PCDF) de la liste établie par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) au Laboratoire Départemental de la Drôme.

Ils ont été analysés suivant la méthode du LABERCA (LABERCA/DGAI/DPCB-al.1.02). Celle-ci est basée sur un traitement au cuivre (pour enlever le soufre), l'ajout de traceurs ^{13}C pour la quantification et l'acidification des échantillons. Après ajout des standards internes, une purification sur cartouche a été réalisée (Florisil : séparation des PCDD/F et PCB ; charbon-célite 18 % : séparation des congénères de dioxines et furanes). Par la suite, les échantillons ont été analysés en GC/HRMS (chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse haute résolution). Les dioxines et furanes sont séparées sur une colonne apolaire (RTX – PCB 40m x 0.18 mm x 0.18 μm) avec de l'hélium comme gaz vecteur, à 1 mL.min⁻¹. Un volume de 2 μL est injecté à 300 °C en mode splitless. Le programme de température du chromatogramme est séparé

en 3 étapes : à l'état initial la température est de 140 °C puis augmente jusqu'à 210 °C dans un premier temps ; elle atteint le second palier à 250 °C, jusqu'à atteindre 310 °C. La détection est réalisée par un spectromètre de masse à haute résolution (HRMS), à double focalisation (Jeol 800D). Des blancs sont inclus dans les analyses pour assurer la qualité des résultats.

II.6.3. Analyses des polychlorobiphényles (PCB) dans les végétaux

Un total de 18 PCB congénères a été analysé tel que défini par la Commission Européenne, 6 congénères indicateurs (PCB 28, 52, 101, 138, 153 et 180) et 12 congénères de types dioxines (PCB 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169 et 189). Ces analyses ont été réalisées par le Laboratoire Départemental de la Drôme. Après lyophilisation et broyage des feuilles de salades (environ 1 g), les PCB ont été extraits à partir des appareils DIONEX ASE par un mélange dichlorométhane / acétone (50/50). Après purification par de l'acide sulfurique concentré et désulfuration, les PCB contenus dans l'extrait, élué avec de l'hexane, ont été déterminés quantitativement par chromatographie en phase gazeuse capillaire avec détecteur à capture d'électrons (GC/ECD). Un échantillon de référence et un blanc ont également été analysés pour contrôler la conformité des résultats obtenus.

II.7. Détermination et calcul d'indices

II.7.1. Indice de pollution intégré (IPI)

Pour évaluer la contamination des sols en métaux, un indice de pollution (PI) pour chaque métal et un indice de pollution intégré (IPI) pour l'ensemble des 10 ETMM étudiés ont été calculés pour chaque parcelle de culture (Wu et al., 2014, Liu et al., 2016). Le PI correspond au rapport entre la concentration en ETMM en surface et le fond pédogéochimique naturel (FPGN) de chaque élément défini pour le territoire (Austruy et al., 2016) (Eq. 3 et 4).

$$PI = \frac{Ci}{FPGNi} \quad \text{Eq.3}$$

$$IPI = \frac{\sum Pi}{n} \quad \text{Eq.4}$$

Où :

C_i = Concentration en surface de l'élément i

FPGNi = fond pédogéochimique naturel de l'élément i

n = nombre d'ETMM considérés

Tableau 3 : Interprétation de l'IPI pour évaluer la contamination d'un sol

IPI Classement	
Faible niveau de pollution	$IPI < 1$
Niveau de pollution modéré	$1 < IPI < 2$
Niveau de pollution élevé	$2 < IPI < 5$
Niveau de pollution très élevé	$IPI > 5$

L'interprétation de la valeur de l'IPI, divisé en 4 classes, est présentée dans le Tableau 3 selon les critères de classification définis par Wu et ses collaborateurs en 2014.

II.7.2. Les facteurs d'enrichissement (FE)

Les facteurs d'enrichissement (FE) permettent d'identifier les contaminations anthropiques de surface à partir des teneurs naturelles mesurées dans les horizons profonds et héritées de l'altération de la roche mère représentées par le FPGN (Redon et al., 2013 ; Dung et al., 2013). Il est calculé en utilisant un élément conservatif présentant une concentration relativement constante avec la profondeur en milieu naturel dans de nombreux sols (Sterckeman et al., 2012). C'est le cas de l'aluminium (Al), comme cela a été vérifié localement (Austruy et al., 2016), qui a ainsi été choisi comme élément de référence dans cette étude (Eq. 5).

$$FE = \frac{[ETMM]/[Al](Horizon\ de\ surface)}{[ETMM]/[Al](Horizon\ profond)} \quad \text{Eq.5}$$

Tableau 4 : Classes des facteurs d'enrichissement (Tessier, 2012)

EF < 2	Enrichissement inexistant ou faible
2 < EF < 5	Enrichissement modéré
5 < EF < 20	Enrichissement significatif
20 < EF < 40	Enrichissement très fort
EF > 40	Enrichissement extrême

Lorsque FE est inférieur à 2, l'enrichissement anthropique est considéré comme inexistant ou très faible. Les facteurs d'enrichissement peuvent être regroupés en 5 classes (Tableau 4).

II.7.3. Les facteurs de translocation (FT)

Le facteur de translocation (FT) représente le transfert du polluant des racines vers les parties aériennes de la plante (Tremel-Schaub et Feix, 2005). Il est calculé à partir des concentrations en ETMM mesurées dans les différents organes de la plante (Eq. 6).

$$FT = \frac{[ETMM]_{\text{feuilles}} (mg/kg MS)}{[ETMM]_{\text{racines}} (mg/kg MS)} \quad \text{Eq.6}$$

Ces facteurs peuvent aussi être calculés à partir des stocks (en mg ou µg) en ETMM contenus dans chaque tissu végétal.

II.7.4. Les facteurs de bioaccumulation (FB)

Pour mesurer l'accumulation d'un composé dans un système biologique déterminé, on utilise le «facteur de bioconcentration» (FB aussi appelé facteur de bioaccumulation) défini par Bliefert et Perraud en 2001 (Eq. 7).

$$FB = \frac{\text{Concentration d'un composé dans un être vivant}}{\text{Concentration du même composé dans milieu environnant}} \quad \text{Eq.7}$$

Dans ce cas, « être vivant » représente les racines et parties aériennes du végétal, « le milieu environnant » étant le sol. La bioaccumulation est ainsi définie comme le processus d'assimilation et de concentration d'un élément dans le végétal.

II.7.5. La dose journalière d'exposition (DJE)

A partir des concentrations en métaux et métalloïdes contenues dans les parties consommables des végétaux et dans les sols, les doses journalières d'exposition (DJE), correspondant à la quantité de polluant ingérée par la cible en une journée, peuvent être déterminées à partir de la quantité moyenne de végétaux ingérée par jour (Q) (Eq. 8).

$$DJE = \frac{[ETMM](mg/kgMF) \times Q}{\text{poids corporel moyen}(kg)} \quad \text{Eq. 8}$$

Ces doses sont exprimées en mg par kg de poids corporel et par jour.

II.8. Traitements statistiques

L'interprétation de l'ensemble des résultats, notamment les analyses statistiques, a été réalisée au moyen du logiciel R (R Core Team 2015, version 3.2). Etant donnée la taille des échantillons par station (4 répliqués), le test non paramétrique de Mann Whitney, permettant la comparaison d'échantillons indépendants, a été utilisé pour comparer la distribution des données par station. Une analyse en composante principale (ACP normée) a été réalisée sur les paramètres descriptifs quantitatifs et les teneurs en ETMM et polluants organiques des sols, en tenant compte de l'horizon de surface, et des végétaux de l'ensemble des sites étudiés. Une ACP normée est une analyse statistique utilisée pour afficher des modèles de données multivariées. Cet outil descriptif vise à afficher graphiquement les positions relatives des points de données dans un graphique à 2 ou 3 dimensions permettant d'explorer les relations entre les variables. Par ailleurs, pour déterminer d'éventuelles corrélations entre les différentes variables, les coefficients de régression de Spearman, mesure de dépendance statistique non paramétrique entre deux variables, ont été calculés et des régressions linéaires ont été réalisées.

III. Résultats et discussions

III.1. Paramètres physico-chimiques des sols

Les paramètres physico-chimiques des sols sont présentés dans le Tableau 5. Les sols de cultures présentent une texture à tendance limoneuse à argilo-limoneuse. Malgré de faibles indices de battance, ces sols présentent une structure relativement instable et peuvent être sujets à des risques d'asphyxie. Ils sont riches en matière organique et présentent un rapport C/N relativement élevé sur l'ensemble des sols étudiés (compris entre 10 et 16, valeur optimale pour des sols de culture comprise entre 8,5 et 10,5) impliquant un excès de matières organiques en surface, notamment à Grans/Cornillon-Confoux. Ces résultats reflètent l'apport d'amendements organiques en surface (fumier de cheval, compost, ect.). La capacité d'échange cationique (CEC), qui correspond à la quantité de cations qu'un sol peut retenir sur son complexe absorbant, présente des valeurs optimales dans l'ensemble des sols de culture étudiés sur le territoire. Enfin, ces sols sont légèrement alcalins en surface (pH compris entre 7,5 et 8,1), condition favorable à l'activité microbienne. De fait, l'étude des paramètres physico-chimiques des sols met en évidence des sols de bonne qualité agronomique.

Tableau 5 : Paramètres physico-chimiques des sols de culture

Ville	MO (%)	Azote total (g/kg)	C/N	CEC (meq/100g)	Argiles (%)	Limons (%)	Sables (%)	Texture	Réserve Utile (mm)	pH eau
Fos-sur-Mer	4,4±1,4	2,0±0,7	13,1±1,8	16,1±2,6	24,7±2,0	29,9±4,3	45,4±6,6	Limoneuse	36,8±5,3	8,0±0,2
Grans-Cornillon	9,6±2,4	4,0±1,5	15,8±7,3	25,8±5,2	31,0±9,0	41,9±7,4	27,2±9,6	Limono-argileuse	59,8±11,2	7,6±0,2
Istres	6,7±2,9	3,6±1,5	10,9±0,3	17,7±6,4	18,7±6,6	32,3±1,4	49,0±4,4	Limoneuse	41,0±13,0	7,5±0,1
Miramas	3,5±0,4	1,6±0,2	11,5±0,5	13,0±1,6	25,9±1,5	31,4±2,1	42,7±2,1	Limoneuse	34,5±2,5	8,0±0,1
Port-Saint-Louis	5,3±0,8	2,4±0,3	12,6±0,5	16,0±1,4	28,5±4,7	49,5±4,6	22,0±4,2	Argilo-limoneuse	47,8±2,4	8,1±0,3

III.2. Contamination des sols

III.2.1. Concentrations en HAP dans les sols de culture

Les concentrations des 16 HAP définis comme prioritaire par l'US-EPA (Tableau 2) ont été mesurées dans les différents sols de culture du territoire. La somme des concentrations des 16 HAP et le nombre d'HAP rencontrés sont présentés dans la Figure 3.

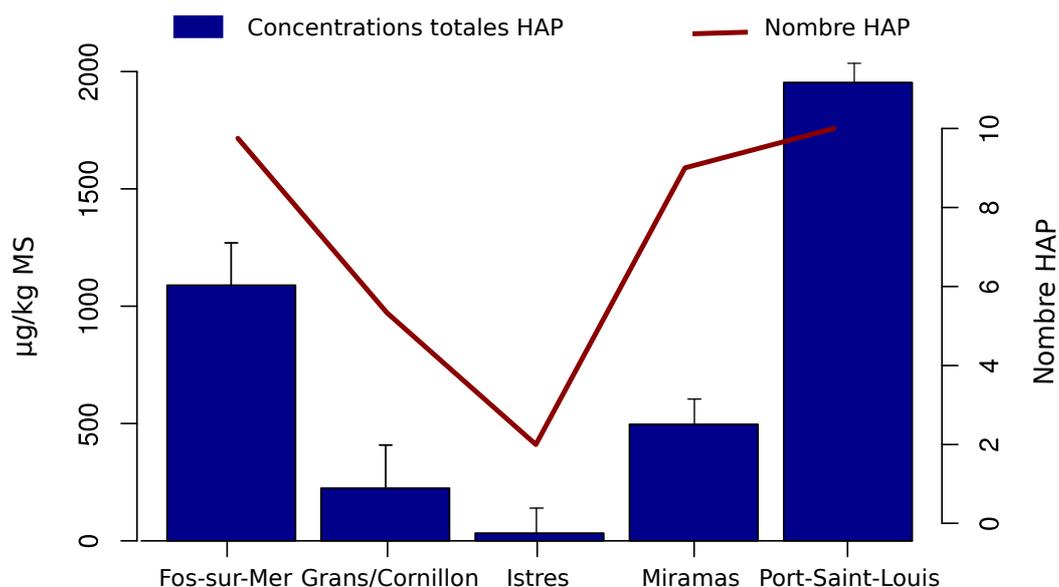


Figure 3 : Nombre et concentrations pour la somme des 16 HAP rencontrés dans les sols des différentes communes du Territoire Istres-Ouest-Provence

Les teneurs en HAP totaux mesurées varient de $33 \mu\text{g.kg}^{-1}$ à Istres à $1954 \mu\text{g.kg}^{-1}$ à Port-Saint-Louis-du-Rhône. Ainsi, des variations significatives sont mesurées entre les différentes villes du territoire avec des concentrations supérieures à $1000 \mu\text{g.kg}^{-1}$ dans les villes proches de la ZIP de Fos (respectivement 1090 et $1954 \mu\text{g.kg}^{-1}$ à Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône) et des concentrations inférieures à $500 \mu\text{g.kg}^{-1}$ dans les villes les plus éloignées (respectivement 496 , 224 et $33 \mu\text{g.kg}^{-1}$ à Miramas, Grans et Istres). Exceptées les concentrations mesurées à Port-Saint-Louis-du-Rhône, ces teneurs sont comparables aux teneurs naturelles (incendie de forêt, pyrosynthèse de la matière organique) mesurées dans les sols français comprises entre $0,1$ et 1mg.kg^{-1} de sol pour la somme des 16 HAP (INERIS, 2005). Les niveaux d'HAP relevés à Port-Saint-Louis-du-Rhône sont comparables aux niveaux d'HAP relevés dans les sols de la banlieue de Nanjing (en moyenne

1680 $\mu\text{g.kg}^{-1}$), ville chinoise de plus de 6 millions d'habitants située à l'estuaire du Yangzi Jiang, le plus grand fleuve de Chine (Wang et al., 2015). Les concentrations en HAP mesurées sur la commune de Port-Saint-Louis-du-Rhône semblent ainsi être influencées par des apports anthropiques de surfaces (activité industrielle, urbaine et agricole, apport par le Rhône). En effet, au-delà d'une forte activité industrielle présente sur le territoire, la contamination aux HAP de ces sols échantillonnés à proximité du Rhône peut être la conséquence des apports d'HAP particuliers suite à des épisodes de crues du fleuve (Sicre et al., 2008). Par ailleurs, le nombre de congénères de HAP identifiés illustre aussi ce gradient de concentration observé entre le sud et le nord du territoire avec 13 HAP parmi les 16 HAP prioritaires rencontrés à Fos-sur-Mer, 12 à Port-Saint-Louis-du-Rhône, 9 à Miramas et Grans et 2 à Istres. A noter que les concentrations en benzo(a)pyrène (BaP), classé comme probable cancérigène (catégorie 2) par l'Union Européenne (Official Journal of the European Communities, 2004), sont toujours supérieures aux concentrations ubiquitaires relevées dans les sols français qui sont de l'ordre de 2 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (INERIS, 2005). En effet, les concentrations en BaP relevées sur les différents sols échantillonnés varient de 13 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ à Istres à 190 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ à Port-Saint-Louis-du-Rhône. De même, le phénanthrène (Phe) à Port-Saint-Louis-du-Rhône et Fos-sur-Mer (respectivement 123,5 et 45,25 $\mu\text{g.kg}^{-1}$), l'anthracène (Ant) à Port-Saint-Louis-du-Rhône (24 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ en moyenne) et le naphtalène (Nap) à Fos-sur-Mer (8 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ en moyenne) présentent des concentrations largement supérieures aux concentrations ubiquitaires nationales qui sont de 10 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pour Phe et Ant et inférieures à 2 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pour Nap (INERIS, 2005).

Comme observé sur la Figure 4, le profil des HAP dans les sols de culture met en évidence une forte contribution des HAP lourds avec, pour l'ensemble des villes, une majorité de HAP comportant plus de 5 cycles. Ainsi, BaP et BbF, 2 HAP à 5 cycles, sont les deux seuls HAP présents sur l'ensemble des sites étudiés. De plus, au delà du BaP et du BbF, les HAP majoritairement rencontrés sur l'ensemble des sites sont le fluoranthène (FIA), le pyrène (Pyr) et le chrysène (Chr) (HAP à 4 cycles) et un HAP à 6 cycles, benzo(ghi)pérylène (Bpe), tous considérés comme des HAP pyrolytiques (Vane et al., 2014). Cette répartition des HAP, avec une prédominance des HAP de 4 à 6 cycles, indique qu'ils proviendraient de la combustion de combustibles fossiles principalement (Vane et al., 2007, Wang et al., 2015). Toutefois, la faible présence des HAP à faible poids moléculaire peut être la conséquence de leur sensibilité aux agents atmosphériques et de leur solubilité aqueuse élevée (Marynowski et al., 2011). De plus, les processus de vieillissement tels

que la lixiviation (solubilisation), l'évaporation, la volatilisation et la biodégradation peuvent modifier la distribution des HAP (Wilcke, 2000) avec notamment des HAP de faible poids moléculaire plus volatils et plus sensibles à la dégradation microbienne.

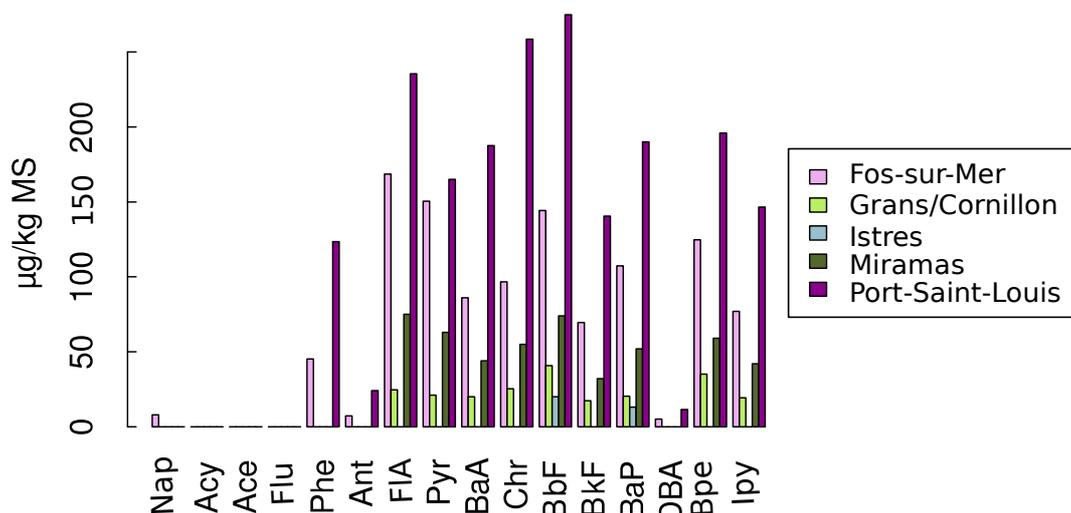


Figure 4 : Profil des mesures en HAP rencontrés dans les sols des différentes communes

III.2.2. Concentrations en ETMM dans les sols de culture

III.2.2.1. Concentrations pseudo-totales

Les concentrations pseudo-totales en ETMM dans les sols de culture des différentes communes sont présentées dans la Figure 5. Certains métaux présentent des concentrations dans les sols de surface supérieures au FPGN mesuré sur le territoire (Austruy et al., 2016). C'est le cas de Cr, Cu et Zn sur l'ensemble des communes, du Pb et V sur l'ensemble des communes excepté Istres, du Cd à Port-Saint-Louis-du-Rhône, Fos-sur-Mer et Miramas et du Ni à Port-Saint-Louis-du-Rhône. Ainsi, des facteurs d'enrichissement supérieurs à 2 synonymes d'apports anthropiques de surface significatifs sont mesurés pour Cd, Zn et dans une moindre mesure Pb à Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône, et Cu à Grans, Istres et Fos-sur-Mer. Enfin, sur un des sols cultivés de Grans, des apports anthropiques de Zn sont mesurés avec une teneur élevée mesurée en surface (536 mgZn.kg⁻¹).

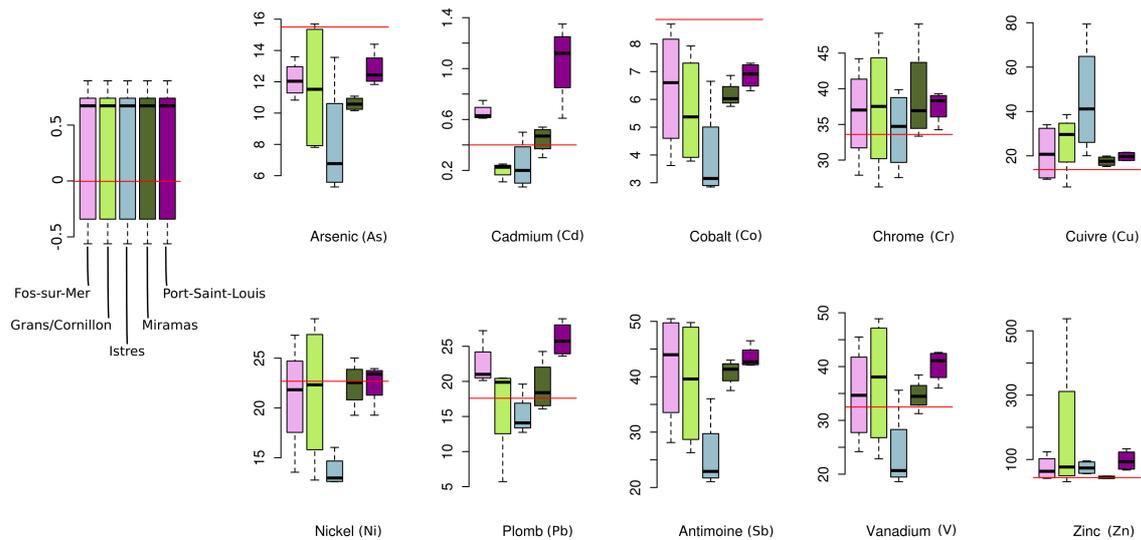


Figure 5 : Concentrations en métaux et métalloïdes en mg.kg^{-1} dans les sols des différentes communes. La médiane, le minimum et le maximum, le 1^{er} et 3^{ème} quartile et les valeurs extrêmes sont représentés ($n = 4$). La droite rouge représente le FPGN moyen mesuré sur le territoire pour chaque élément (Austruy et al., 2016)

Ces apports anthropiques peuvent avoir plusieurs origines. Pour Zn, Cd et dans une moindre mesure Pb, les apports anthropiques mesurés en surface concernent essentiellement le sud du territoire (Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône) et pourraient donc être la conséquence des émissions industrielles de la ZIP. Le zinc mesuré à de fortes concentrations sur un des sols agricoles de Grans/Cornillon-Confoux, ne semble pas provenir de l'activité de la ZIP mais pourrait être apporté par les eaux du canal de la Durance, utilisées pour l'irrigation des parcelles, ou provenir d'apports organiques ou minéraux pouvant être riches en Zn (Redon et al., 2013). Concernant Cu, dont des apports anthropiques de surface ont été mesurés à Istres, Grans/Cornillon-Confoux et Fos-sur-Mer, sa présence en excès dans les sols pourrait s'expliquer par les traitements fongicides apportés aux cultures (bouillie bordelaise), les parcelles étudiées sur Istres étant les plus anciennes cultivées (près de 70 ans d'ancienneté) parmi les parcelles échantillonnées. Ainsi, les contaminations métalliques mesurées en surface semblent avoir pour origine, d'une part, les retombées atmosphériques des émissions industrielles de la ZIP de Fos-sur-Mer et, d'autre part, les traitements phytosanitaires et les amendements organiques apportés aux cultures. Cependant, ces résultats montrent une faible exposition racinaire des végétaux aux polluants métalliques.

Tableau 6 : Valeurs moyennes et écarts types de l'Indice de pollution intégré (IPI) pour les différentes villes (n=4)

	Moyenne IPI	Ecart type IPI
Fos-sur-Mer	1,18	0,26
Grans/Cornillon	0,98	0,40
Istres	1,08	0,26
Miramas	1,01	0,07
Port-Saint-Louis	1,44	0,19

A partir des concentrations en métaux mesurées en surface, l'Indice de pollution intégré (IPI) a été calculé pour chaque parcelle, afin de mesurer leur niveau de contamination globale (Tableau 6). Les IPIs calculés pour les différentes parcelles de cultures varient de 0,55 (placette à Grans) à 1,64 (placette à Port-Saint-Louis-du-Rhône). L'IPI moyen par commune permet de mettre en évidence une contamination métallique modérée sur les parcelles de Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône et une faible contamination sur les placettes d'études à Istres, Grans/Cornillon-Confoux, et Miramas. Ainsi, cet indice semble indiquer un degré de contamination du sol plus important dans le sud du territoire mettant en avant l'influence des émissions de la ZIP de Fos.

III.2.2.2. Mobilité des ETMM dans les sols de culture

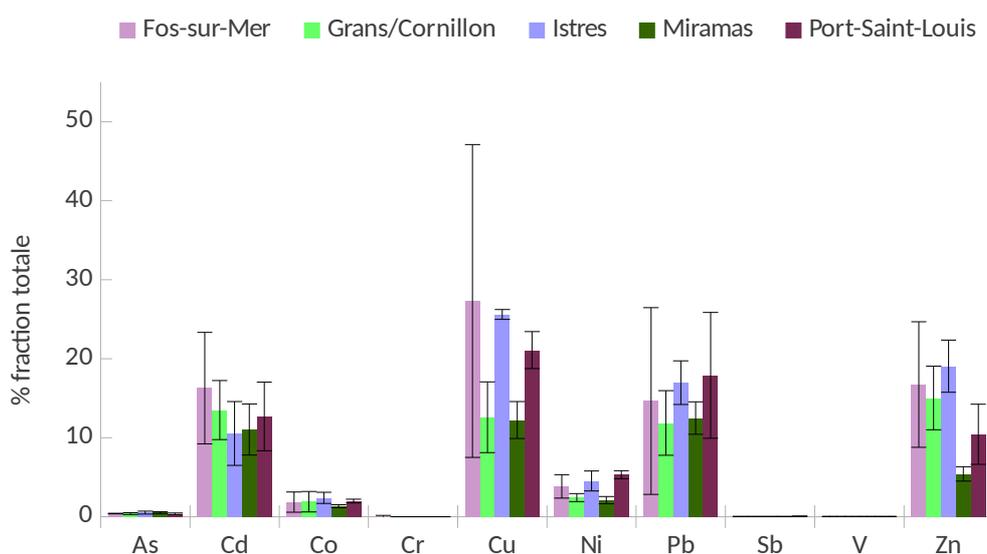


Figure 6 : Concentrations en métaux extractibles à partir d'une solution de DTPA dans les sols des différentes communes (n = 4)

La Figure 6 présente les fractions de métaux extractibles au DTPA, ce qui représentent les fractions facilement échangeables de métaux présents dans la solution du sol, complexées à la matière organique ou adsorbées aux oxydes de Fe, Al et Mn (Gis Sol, 2011). Les résultats indiquent des taux d'extraction des fractions échangeables importants pour Cu, Pb, Cd et Zn, représentant plus de 10 % de la fraction totale. Ceci peut s'expliquer par la forte affinité de Cu et Pb avec la matière organique dissoute (Komarek et al., 2008 ; Kelepertzis et al., 2015 ; Safari et al., 2015). En effet, Wu et son équipe (2002) ont constaté qu'un pH élevé favorise la dissolution des acides humiques et augmente la concentration dissoute de métal en raison de la formation de complexe métal-organique en solution. De même, Zn et Cd se complexent avec les composants labiles et les oxy/hydroxydes facilement solubles (Rodrigues et al., 2013). Les fractions mobilisables pour Co et Ni ne dépassent pas 5 % et sont très faibles avec des valeurs inférieures au pourcent voire au millième pour As, Sb, Cr et V. Ces résultats reflètent qu'une partie importante de la fraction réactive des métaux, pour Cu, Pb, Cd et Zn et dans une moindre mesure Co et Ni, est sous une forme potentiellement phytodisponible dans les sols étudiés. Les mêmes tendances sont observées pour les fractions échangeables dans les sols des différentes communes. Seuls les sols de Port-Saint-Louis-du-Rhône et Istres pour Cu présentent des fractions échangeables pour cet élément significativement plus importantes que celles mesurées dans les autres communes, excepté à Fos-sur-Mer (Mann et Whitney, $n = 4$, $p < 0,005$). Au contraire, les fractions échangeables en Zn mesurées sur les sols de Miramas sont significativement plus faibles que celles mesurées sur les autres communes.

III.2.3. Influence des activités anthropiques sur la contamination des sols

La zone d'étude compte d'importantes activités industrielles et agricoles, ainsi que des zones urbaines conséquentes totalisant près de 100 000 habitants, avec une densité de population de 281 hab/km² en 2010 sur l'ensemble du territoire (INSEE, 2010). De fait, cette urbanisation et industrialisation importante peut être à l'origine d'apports de polluants à l'environnement.

La Figure 7 présente une analyse en composante principale réalisée sur tous les échantillons de sol avec les teneurs en ETMM et HAP. Celle-ci montre une répartition des HAP et du Cd selon l'axe 1 qui représente 46 % de variabilité des données, alors que les autres ETMM sont répartis selon l'axe 2 représentant 32 % de variabilité des données. La répartition des sites échantillonnés confirme les informations observées précédemment avec les sites de Port-Saint-

Louis-du-Rhône et Fos-sur-Mer impactés par les HAP et, dans une moindre mesure, les ETMM en surface. Ainsi, ce résultat met en évidence l'influence de la ZIP, caractérisée par une forte activité industrielle, routière et urbaine, sur les niveaux élevés de polluants mesurés en surface dans les sols du sud du territoire et notamment concernant Cd et les HAP. Le cuivre, qui ne suit pas la même évolution que les autres métaux, semble impacter plus particulièrement les sites au nord du territoire dont l'activité agricole prédomine. Ceci confirme l'impact de l'agriculture dans la pollution diffuse des sols au Cu, avec notamment l'utilisation des traitements fongicides et l'apport d'amendements organiques au sol (Redon et al., 2013).

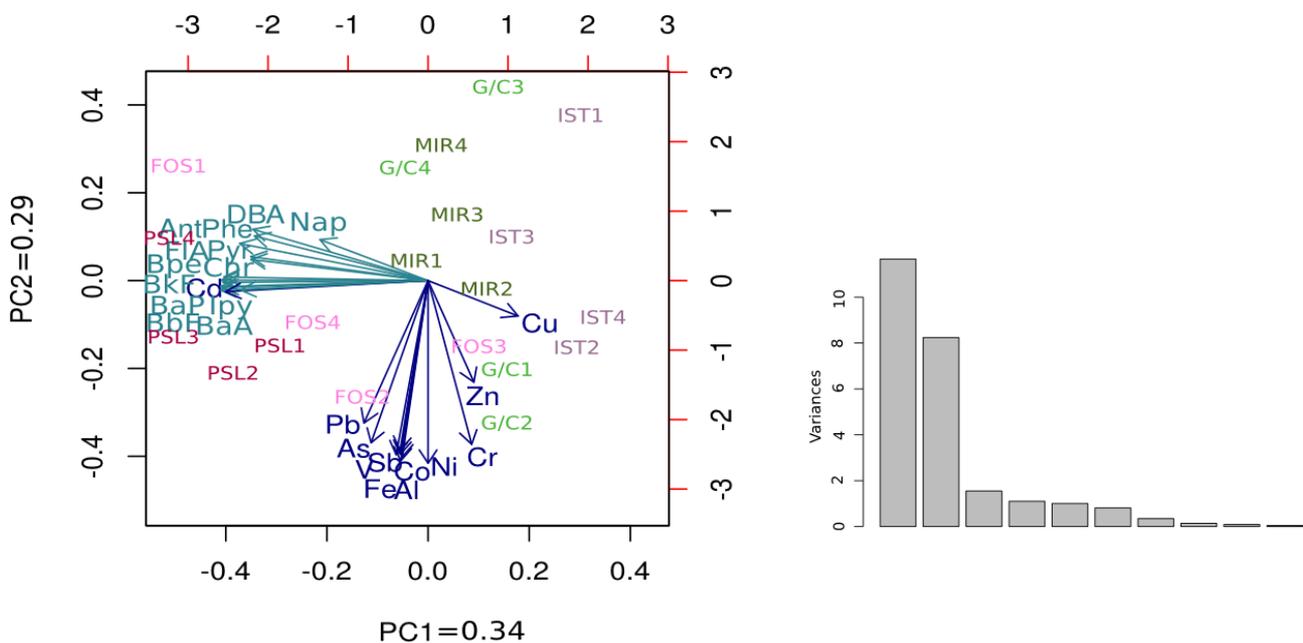


Figure 7 : Analyse en composante principale (ACP) sur les teneurs en ETMM et en HAP dans les sols cultivés avec la représentation des sites (n = 20). FOS1-4 : sites de Fos-sur-Mer, G/C1-4 : sites de Grans et Cornillon-Confoux, IST1-4 : sites d'Istres, MIR1-4 : sites de Miramas, PSL1-4 : sites de Port-Saint-Louis-du-Rhône

La Figure 8 présente des régressions linéaires de l'IPI calculé pour chaque sol (Figure 8a) et des concentrations en HAP (Figure 8b) en fonction de la distance à la ZIP. Ces graphiques montrent une corrélation avec la distance à la ZIP équivalente pour les concentrations en HAP ($R^2 = 0,40$, $p = 0,0051$) et pour l'IPI ($R^2 = 0,39$, $p = 0,0071$). Cependant, ces corrélations significatives mettent en avant l'influence d'autres variables dans les concentrations en HAP et en ETMM dans les sols. Ce résultat est complété par le calcul des coefficients de corrélations de Spearman (Tableau 7) entre

les concentrations des différents ETMM mesurées dans le sol et la distance à la ZIP. Une corrélation négative et significative est mise en évidence entre la distance à la ZIP et les concentrations en Cd relevées dans les différents sols échantillonnés ($R=-0,59$, $p < 0,05$). Ce résultat semble indiquer un impact des émissions de la ZIP sur les concentrations en Cd et, dans une moindre mesure, en HAP dans les sols.

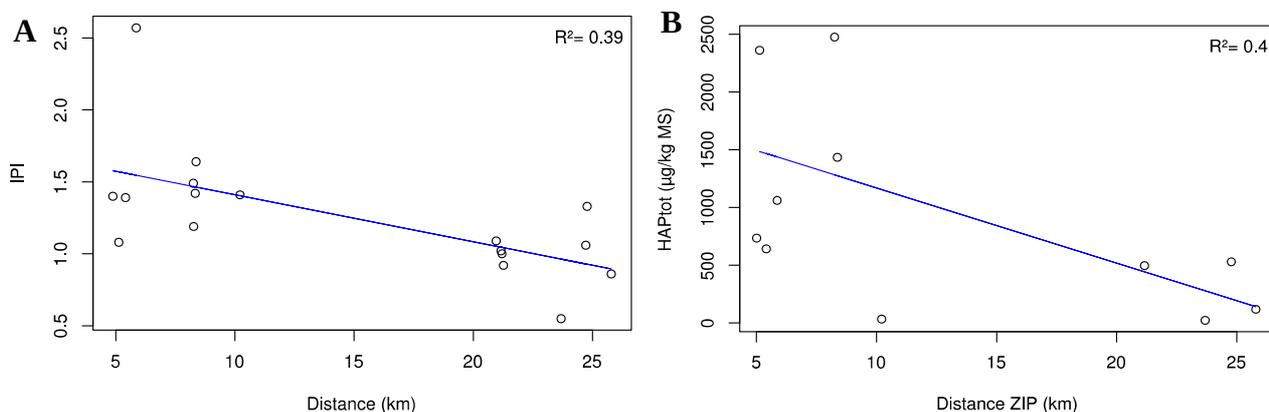


Figure 8 : Régression linéaire de (A) l'IPI et (B) la concentration en HAP totaux dans les sols en fonction de la distance à la ZIP ($n = 20$, $p < 0,01$).

Tableau 7 : Coefficients de corrélation de Spearman entre les ETMM mesurés dans le sol et la distance à la ZIP ($n = 20$, les cellules grisées indiquent un R significatif pour une valeur de $p < 0,05$).

ETMM	R	p-value
Al	0,23	0,172
Fe	-0,03	0,451
As	-0,01	0,484
Cd	-0,59	0,004
Co	-0,02	0,468
Cr	0,13	0,298
Cu	-0,09	0,357
Ni	0,19	0,218
Pb	-0,16	0,256
Sb	0,05	0,419
V	0,13	0,298
Zn	0,23	0,172

III.3. Absorption des contaminants par les végétaux

III.3.1. Accumulation des polluants organiques

L'étude des contaminants organiques dans les végétaux a été réalisée sur les feuilles de salades, parties consommées des végétaux, et a porté sur les PCB, PCDD-F et HAP. Pour ces derniers, l'ensemble des échantillons végétaux analysés présentait des concentrations inférieures aux limites de quantification. Ainsi, malgré la présence de HAP à des niveaux importants dans les sols, à Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône notamment, ceux-ci n'ont pas été transloqués dans les parties aériennes des végétaux. En effet, les HAP présentent un faible facteur de bioconcentration sol-plante, celui-ci variant de 0,0071 pour DBA, un HAP lourd, à 0,61 pour Nap, HAP léger à 2 cycles, selon une étude de Beausoleil et Price en 2010. Par ailleurs, de nombreux travaux ont montré que les HAP absorbés par voie racinaire sont préférentiellement stockés dans les tissus racinaires et présentent un faible facteur de translocation vers les parties aériennes (Hellstrom, 2004 ; Kacalkova et Tlustos, 2011, Li et Ma, 2016). Cependant, alors que l'absorption racinaire des HAP est faible, notamment pour les HAP les plus lourds à 5 ou 6 cycles, la bioaccumulation par voie foliaire est la principale voie d'absorption des HAPs (Tao et al., 2004 ; Fouchécourt et al., 2005) avec des facteurs de bioconcentration variant de 25 pour Nap à 61 900 pour BaP. Ces données sont pondérées par la distribution des HAP dans le tissu des feuilles avec plus de 90 % des HAP, notamment pour les HAP les plus lourds, pouvant être adsorbés à la cuticule des feuilles qui joue ainsi un rôle de barrière pour limiter leur absorption dans les tissus internes (Wang et al., 2008). De fait, l'existence d'une pollution atmosphérique aux HAP dans le sud du territoire, mise en évidence par la contamination diffuse des sols en surface, ne peut se mesurer dans les feuilles de salades après un lavage abondant et semble confirmer l'importance du nettoyage des légumes avant consommation.

Les concentrations en PCB, PCB-DL et PCDD-F dans les feuilles de salade sont présentées dans la Figure 9. De manière générale, les concentrations les plus élevées pour ces composés sont mesurées dans le sud du territoire avec, à Fos-sur-Mer, 21,6 et 4,2 ng/kg MS respectivement pour les PCDD et les PCDF (Figure 9A) et plus de 1775 ng/kg MS de PCB mesurés à Port-Saint-Louis-du-Rhône (Figure 9B). A contrario, les plus faibles concentrations sont observées sur la commune de Grans avec des concentrations dans les feuilles de salades de 411,0 et 2,9 ng/kg MS respectivement pour les PCB et les PCDD, les concentrations en PCDF sur cette commune étant en

dessous des limites de détection.

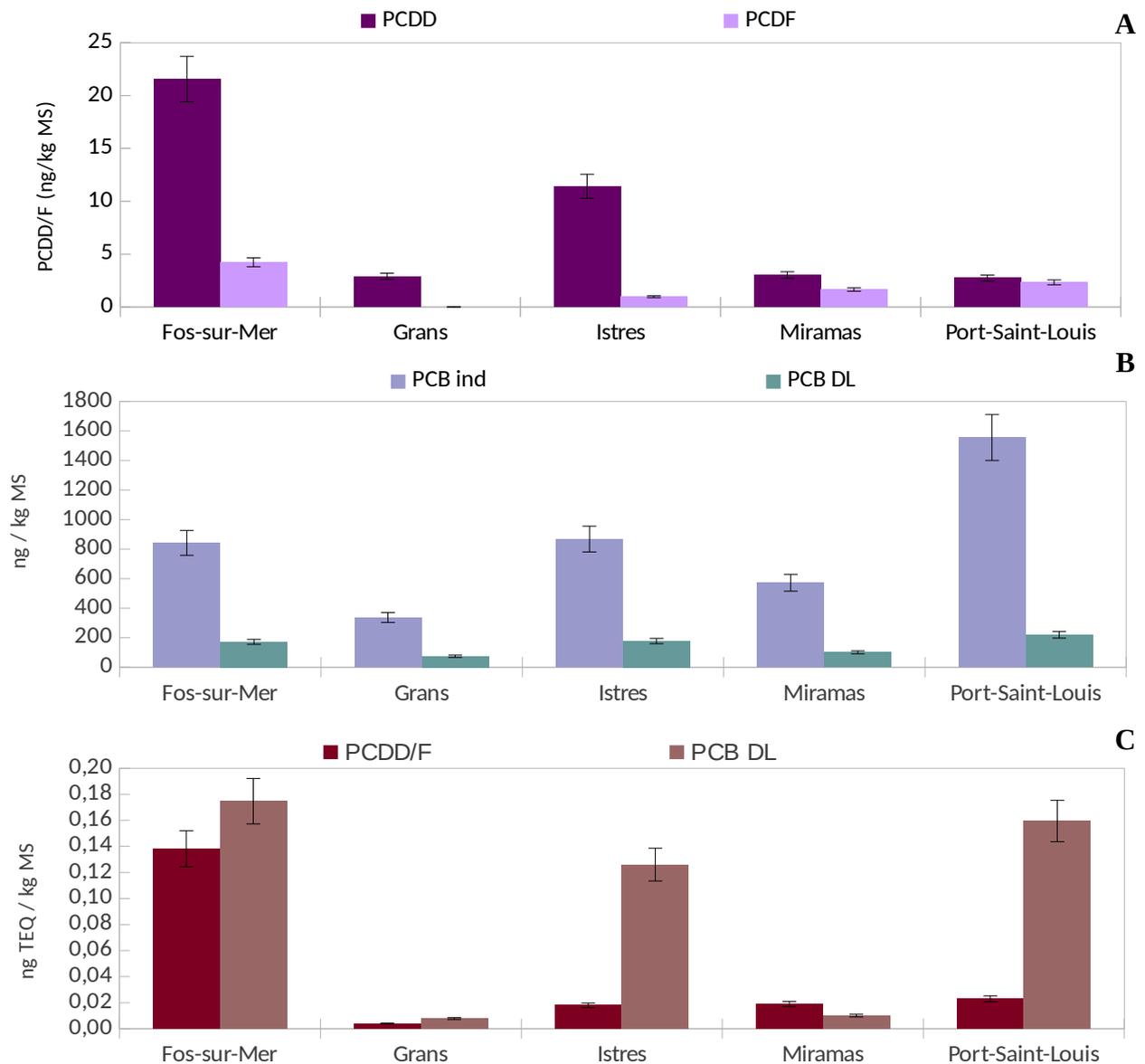


Figure 9 : (a) Concentrations en PCDD-F en ng/kg MS, (b) concentrations de la somme des 6 PCB indicateurs (PCBi) en ng/kg MS et (c) concentrations en dioxines/furanes (PCDD-F) et PCB-dioxine like (PCB-DL) en ng TEQ / kg MS dans les parties aériennes des végétaux cultivés dans les différents sites d'étude. Les concentrations en équivalents toxiques sont calculées à partir des Facteurs d'équivalent toxique (TEF) établis par l'OMS en 2005.

Pour comparaison, une étude de l'INSERM (2000) met en évidence des niveaux de concentrations en PCDD-F dans des végétaux cultivés en Angleterre variant de 9 à 455 ng/kg MS alors que la teneur maximale mesurée dans les salades cultivées sur le territoire est de 62

ng/kg MS à Fos-sur-Mer. Concernant les PCB, une étude réalisée dans une zone industrielle au nord de l'Italie par Grassi et son équipe (2010) a permis de déterminer des concentrations pour les 6 PCB indicateurs dans les végétaux comprises entre 14 et 4504 pg/g MF contre 12 à 69 pg/g MF relevées dans les feuilles de salades cultivées sur le Territoire Istres-Ouest-Provence. Cependant, les concentrations en PCB et PCDD-F relevées dans les salades cultivées sur la commune de Port-Saint-Louis-du-Rhône, Fos-sur-Mer, et dans une moindre mesure, Istres sont supérieures aux valeurs mesurées par l'ANSES dans des échantillons de feuilles de salades cultivées sur le territoire national comprises respectivement entre 519 et 995 ng/kg MS pour les PCB et entre 1,7 et 5,6 ng/kg MS pour les PCDD-F. Ces résultats semblent ainsi mettre en avant l'influence des émissions atmosphériques de la ZIP de Fos sur la bioaccumulation des polluants organiques dans les feuilles de salades.

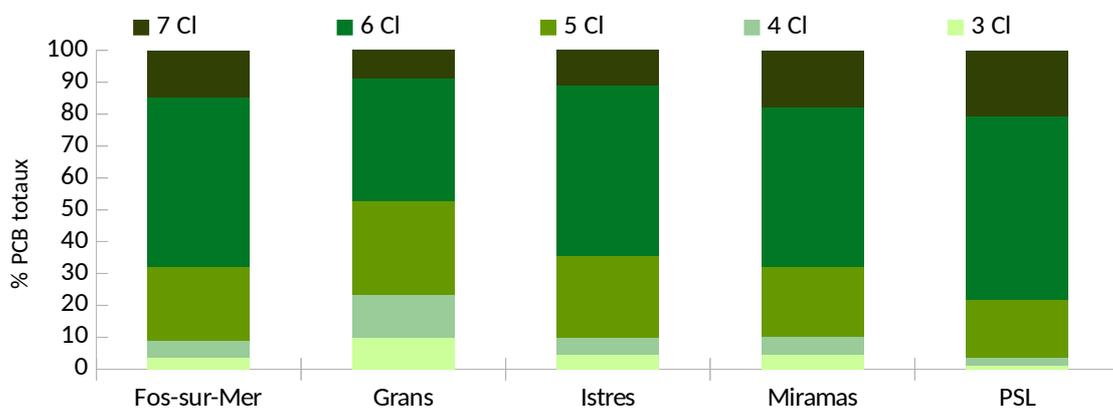


Figure 10 : Répartition des PCB sur chaque commune en fonction du nombre de chlore (Cl)

Les congénères prédominants des PCB mesurés dans les végétaux sont PCB 101, 138, 153 et 180, congénères caractéristiques des émissions industrielles (Wang et al., 2011 ; Kacalkova et Tlustos, 2011), excepté à Grans/Cornillon où une faible proportion de PCB 180 est observée contre une plus forte proportion de PCB faiblement chlorés (PCB 28 et 52). Des résultats similaires ont été rapportés dans une étude menée en République Tchèque à proximité d'un incinérateur de déchets ménagers avec une prédominance des PCB 101, 138, 153 et 180 et une plus forte proportion de PCB fortement chlorés à proximité de l'usine par rapport aux sites plus excentrés (Kacalkova et Tlustos, 2011). Ainsi, les PCB fortement chlorés sont prédominants dans le sud du territoire exposé aux émissions industrielles, et notamment à Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône (Figure 10) mettant en avant une exposition foliaire, considérée comme la principale voie d'absorption des

PCB (INERIS, 2011). Le profil relevé au nord du territoire, avec une plus forte proportion de PCB faiblement chlorés, semble indiquer qu'il s'agit de contaminations atmosphériques plus éloignées permettant une dégradation des PCB les plus chlorés. Le sud du territoire semble mettre en avant l'exposition à des émissions actuelles de PCB (incinérateur de déchets, usine sidérurgique, aciérie) dont la réactivité dans l'air et l'oxydation des PCB faiblement chlorés conduisent à une prédominance des plus chlorés.

III.3.2. Absorption et stockage des métaux

La Figure 11 présente les concentrations en métaux mesurées dans les tissus racinaires et foliaires des végétaux. Pour Pb, Cd, Co, Cr et dans une moindre mesure As, V et Zn, les concentrations les plus importantes sont relevées dans le sud du territoire à Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône. En effet, quel que soit le métal, le maximum de concentration dans les feuilles de salades est observé à Port-Saint-Louis-du-Rhône, excepté pour Co, V et Zn dont les plus fortes concentrations sont mesurées à Fos-sur-Mer, tandis que les plus faibles concentrations en métaux sont mesurées à Grans/Cornillon-Confoux excepté pour Ni et V à Istres et Zn à Miramas. Ainsi, les concentrations en Zn, V, Pb, Cd, Co et Cr dans les feuilles à Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône sont significativement plus élevées que dans le reste du territoire mettant en avant l'impact des émissions industrielles sur les cultures.

Les concentrations en métaux mesurées dans les feuilles de salades cultivées sur le territoire sont, dans de nombreux cas, supérieures aux concentrations habituelles relevées dans les légumes destinés à la consommation et présentées dans le Tableau 8 (ANSES, 2011). C'est le cas de Ni sur l'ensemble des communes avec des concentrations près de 2,5 fois supérieures aux concentrations habituelles notamment à Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône.

Par ailleurs, les concentrations en métaux mesurées dans les feuilles de salades cultivées à Port-Saint-Louis-du-Rhône et à Fos-sur-Mer sont supérieures aux concentrations habituelles relevées par l'ANSES, notamment pour Co, Cr, Pb, V sur l'ensemble des salades récoltées sur ces communes, avec des concentrations entre deux et trois fois supérieures aux concentrations habituelles, mais aussi As et Cd à Port-Saint-Louis-du-Rhône et Zn à Fos-sur-Mer. Cu et Sb ne présentent aucun dépassement de seuil sur l'ensemble des communes, les concentrations en Cu relevées au niveau national étant relativement élevées en lien avec l'utilisation prépondérante de la bouillie bordelaise dans le traitement fongicides des cultures (Mico et al., 2006 ; Redon et al.,

2013). Ces résultats mettent ainsi en avant une plus forte exposition en métaux des communes du sud du territoire limitrophes à la ZIP (Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône). Enfin, les légumes feuilles, dont la salade, présentent la plus forte capacité de bioaccumulation des métaux selon les résultats présentés dans le Tableau 8.

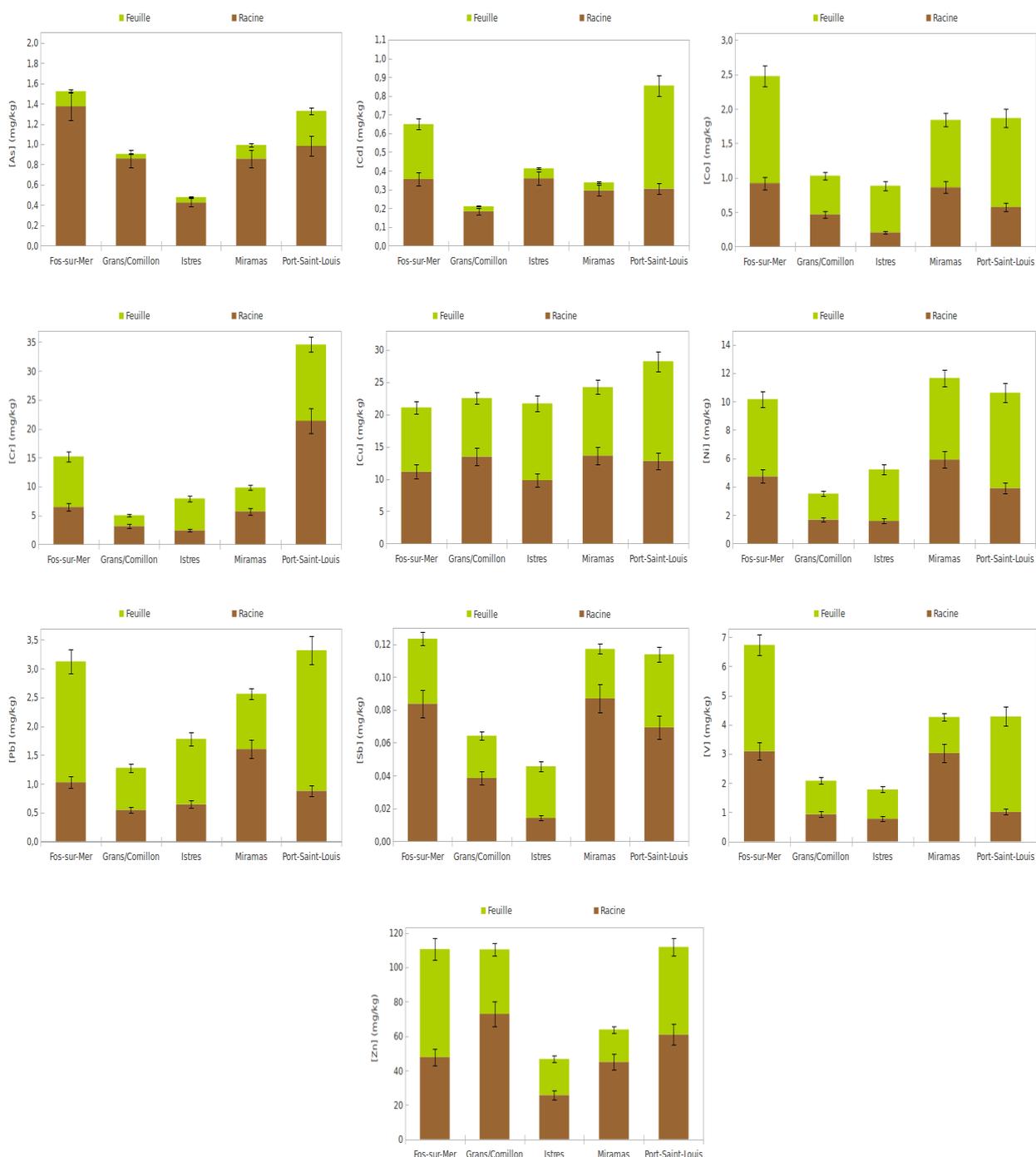


Figure 11 : Concentrations en métaux dans les tissus racinaires et foliaires des salades cultivées dans les différentes communes (n=4)

Tableau 8 : Concentrations en métaux (mg/kg MF) habituelles dans les parties consommées de différents légumes cultivés en France (ANSES, 2011)

	As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	V	Zn
Salade	0,000 - 0,037	0,007 - 0,037	0,003 - 0,023	0,027 - 0,265	0,303 - 1,630	0,000 - 0,181	0,000 - 0,067	0,000 - 0,003	0,000 - 0,087	0,792 - 3,460
Epinard	0,000 - 0,051	0,040 - 0,098	0,008 - 0,039	0,119 - 0,272	0,653 - 1,300	0,066 - 0,265	0,0102 - 0,102	0,000 - 0,023	0,000 - 0,157	5,090 - 8,730
Chou	0,000 - 0,021	0,004 - 0,008	0,000 - 0,015	0,042 - 0,144	0,214 - 0,873	0,000 - 0,355	0,000 - 0,052	0,000 - 0,002	0,000 - 0,150	1,210 - 3,630
Carotte	0,000 - 0,026	0,008 - 0,026	0,000 - 0,007	0,032 - 0,158	0,227 - 0,838	0,000 - 0,190	0,000 - 0,020	0,000 - 0,0021	0,000 - 0,066	1,150 - 3,910
Radis	0,000 - 0,025	0,002 - 0,011	0,004 - 0,010	0,035 - 0,129	0,108 - 0,345	0,000 - 0,120	0,000 - 0,028		0,000 - 0,044	0,930 - 1,570
Haricot	0,000 - 0,029	0,001 - 0,013	0,004 - 0,017	0,053 - 0,170	0,330 - 1,450	0,077 - 0,513	0,000 - 0,019	0,000 - 0,010	0,000 - 0,065	1,360 - 3,080
Tomate	0,000 - 0,012	0,000 - 0,010	0,000 - 0,004	0,000 - 0,095	0,114 - 0,403	0,000 - 0,364	0,000 - 0,033	0,000 - 0,001	0,000 - 0,024	0,000 - 2,210
Concombre	0,000 - 0,015	0,000 - 0,002	0,000 - 0,006	0,031 - 0,086	0,145 - 0,437	0,000 - 0,101	0,000 - 0,006		0,000 - 0,024	0,210 - 1,410
Territoire Istres-Ouest-Provence	0,000 - 0,038	0,000 - 0,038	0,007 - 0,091	0,017 - 0,814	0,200 - 0,928	0,034 - 0,431	0,010 - 0,142	0,000 - 0,002	0,019 - 0,193	0,226 - 3,514

A Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône, les métaux étudiés sont plus concentrés dans les feuilles que dans les racines avec un facteur de translocation supérieur à 1 (Figure 12A), excepté pour As et Sb sur les deux communes et pour Cd à Fos-sur-Mer et Cr à Port-Saint-Louis-du-Rhône. Inversement, sur les communes du nord du territoire (Istres, Miramas et Grans/Cornillon-Confoux), les facteurs de translocation sont souvent inférieurs à 1 indiquant un stockage des métaux préférentiellement dans les racines, c'est notamment le cas de As, Cd, Cr et Zn sur l'ensemble des communes du nord du territoire, et Sb sur Grans/Cornillon-Confoux et Miramas. Les salades cultivées à Istres sont les seules à présenter un facteur de translocation de Sb supérieur à 1. Les différences de translocations des métaux dans les végétaux observées entre le sud et le nord de la zone d'étude, notamment pour Cd, Pb, V et Zn, semblent mettre en évidence

l'exposition foliaire aux polluants atmosphériques émis par la ZIP de Fos des salades cultivées dans le sud du territoire (Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône). De même, le stockage de Sb préférentiellement dans les feuilles de salades cultivées sur la commune d'Istres semble indiquer une exposition foliaire en Sb qui peut être la conséquence du trafic routier important relevé sur un boulevard urbain longeant les parcelles, l'usure des freins étant une des principales sources d'émissions en Sb (Tian et al., 2014).

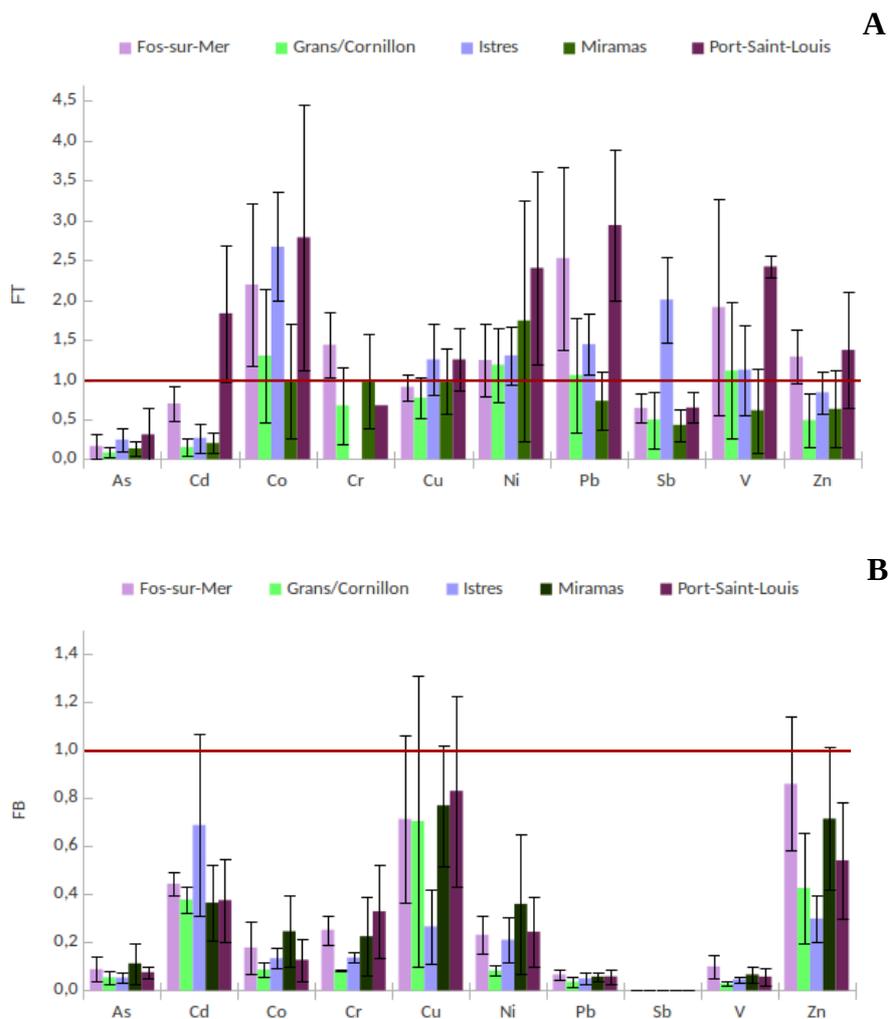


Figure 12 : Facteurs de translocation (FT - A) et de bioaccumulation (FB - B) calculés à partir des teneurs en ETMM pour les différentes communes (n = 4)

Les facteurs de bioaccumulation sol/plante (FB), présentés dans la Figure 12B, sont, en moyenne, toujours inférieurs à 1 et présentent des variations similaires entre les différentes communes. Ceux-ci mettent en évidence un faible transfert des polluants du sol vers les plantes, la

capacité de bioaccumulation des plantes suivant l'ordre décroissant : Zn, Cu > Cd > Ni > Co, Cr > As, Pb, V > Sb. Cette notion de bioaccumulation peut être mise en relation avec la biodisponibilité des métaux dans un sol (Tremel-Schaub et Feix, 2005) déterminée par l'extraction au DTPA et présentée dans la Figure 6. La biodisponibilité des métaux mesurée précédemment est cohérente avec les facteurs de bioaccumulation excepté pour Pb facilement extrait au DTPA, mais peu accumulé par les salades. Ceci peut être la conséquence de la forte affinité du Pb avec la matière organique du sol (Mühlbachová, 2002 ; Yeh et Pan, 2012), le rendant peu disponible pour les plantes mais pouvant être facilement extrait par le DTPA, agent chélatant pouvant dissoudre les matières organiques du sol.

III.3.3. Exposition des végétaux aux polluants organiques et métalliques

Comme mesuré pour les sols, les concentrations en polluants dans les végétaux présentent des variations importantes entre le nord et le sud du territoire. Celles-ci semblent être dépendantes de la forte anthropisation de la zone d'étude.

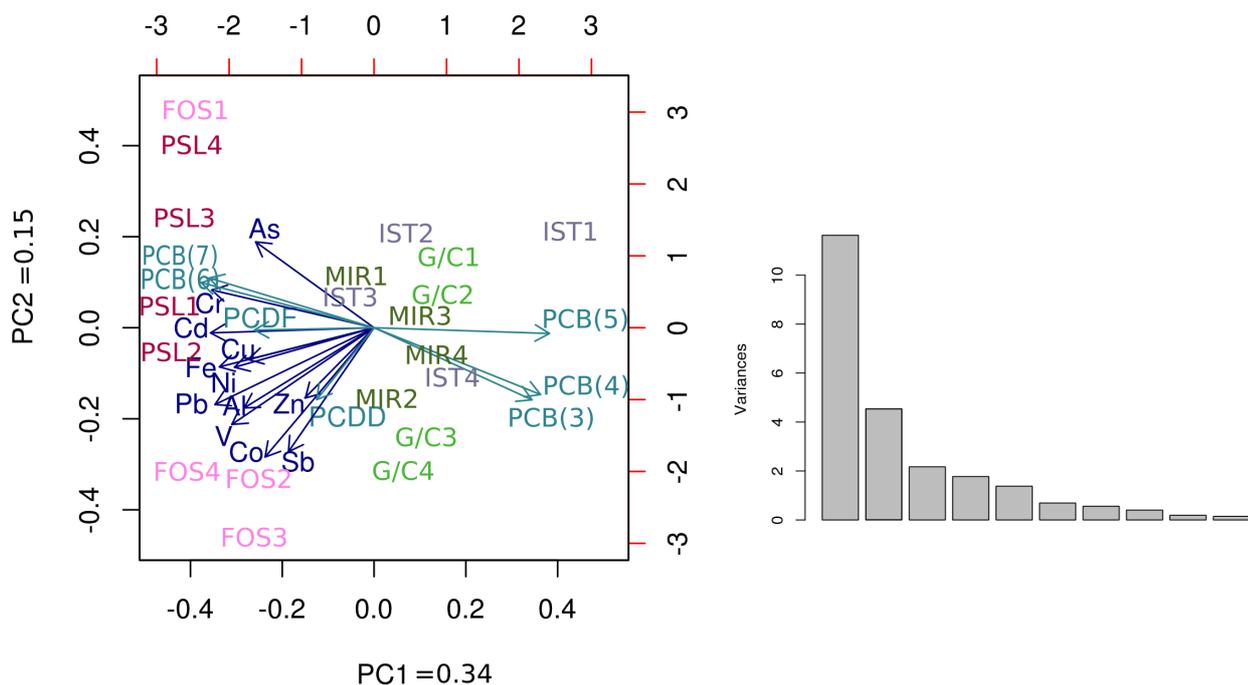


Figure 13 : Analyse en composante principale (ACP) sur les teneurs en ETMM, PCDD-F et PCB (fonction du nombre de chlore) dans les feuilles de salades avec la représentation des sites (n = 20). FOS1-4 : sites de Fos-sur-Mer, G/C1-4 : sites de Grans et Cornillon/Confoux, IST1-4 : sites d'Istres, MIR1-4 : sites de Miramas, PSL1-4 : sites de Port-Saint-Louis-du-Rhône

La Figure 13 présente une analyse en composante principale réalisée sur tous les échantillons de végétaux avec les teneurs en ETMM, PCDD-F et PCB en fonction du nombre de chlore. Celle-ci, montre une répartition de la majorité des ETMM (Cd, Cr, Cu, V, Pb, Ni), du Fe, des PCB et PCDF selon l'axe 1 qui représente 34 % de variabilité des données alors que les autres ETMM, ainsi que les PCDD sont influencés par l'axe 2 représentant 15 % de variabilité des données. La répartition des végétaux échantillonnés confirme que les cultures du sud du territoire, à Port-Saint-Louis-du-Rhône et Fos-sur-Mer, sont plus impactées par la bioaccumulation des polluants dans leur biomasse aérienne que les sites du nord du territoire. Ainsi, les salades de Port-Saint-Louis-du-Rhône et Fos-sur-Mer sont altérées par les métaux et métalloïdes, excepté Cu et Zn, dont l'influence semble moindre. De même, les PCDD-F et les PCB impactent la qualité des salades produites dans le sud du territoire. La répartition des PCB en fonction du nombre de chlores met en évidence la prépondérance des PCB lourds à Port-Saint-Louis-du-Rhône et Fos-sur-Mer reflétant une source d'émissions en PCB proche avec la ZIP de Fos. Ce résultat est confirmé par l'existence de corrélations significatives entre les concentrations de nombreux polluants mesurées dans les végétaux (Cd, Co, Cr, Pb, V, PCB, PCB-DL et PCDF) et la distance à la ZIP présentées dans le Tableau 9.

Ainsi, les excès en polluants mesurés dans les salades et plus particulièrement dans les feuilles dans le sud du territoire, sont en partie la conséquence des émissions industrielles de la ZIP de Fos-sur-Mer qui sont responsables d'une pollution atmosphérique (exposition des végétaux par voie foliaire) et d'une pollution diffuse des sols (exposition des végétaux par voie racinaire) et donc d'une accumulation des polluants dans les végétaux cultivés. C'est notamment le cas de Cd, Cr, Pb et V pour les polluants métalliques, lesquels présentent des concentrations supérieures dans les feuilles par rapport aux racines (Figure 12A) et une corrélation négative et significative entre la distance à la ZIP et les concentrations mesurées dans les salades ($R = -0,81, -0,69, -0,74$ et $-0,73$ respectivement, Tableau 9). Il en est de même pour les PCB_i, PCB_{DL} et PCDF dont les concentrations dans les feuilles de végétaux sont corrélées négativement et significativement à la distance à la ZIP ($R = -0,72 ; -0,79$ et $-0,84$). Le prélèvement racinaire des PCB est limité du fait de la forte rétention de ces substances par la matière organique et les argiles du sol, sa forme, son poids et son caractère hydrophobe (INERIS, 2005). De même, il a été mis en évidence que la contamination des légumes en PCDD-F via le sol était restreinte au système racinaire et ne pouvait être transférée vers les parties aériennes (Engwall et Hjelm, 2000, INERIS, 2005). Ainsi, les

concentrations en PCDF et PCB mesurées dans les feuilles des salades cultivées sur les différents sites d'études ont pu être accumulées à partir des teneurs présentes dans l'atmosphère et confirmant ainsi l'exposition atmosphérique pour ces polluants en fonction de la distance à la ZIP. Au contraire des PCDD, qui ne présentent aucune corrélation significative avec la distance à la ZIP ($R = -0,44$, $p > 0,05$), les PCDF semblent être émis principalement par l'activité industrielle. Des études antérieures (Ratier, 2015 ; Gunes et al., 2014, UNEP, 1999) ont mis en évidence que le secteur industriel entraînait des émissions plus riches en PCDF qu'en PCDD, comme observé dans cette étude. Ces données sont confirmées par les concentrations en PCDD-F et PCB DL en ng TEQ / kg MS qui présentent les plus fortes concentrations à Port-Saint-Louis-du-Rhône et Fos-sur-Mer (Figure 9c).

Tableau 9 : Coefficients de corrélation de Spearman entre les polluants bioaccumulés dans les végétaux et la distance à la ZIP (n = 20, les cellules grisées indiquent un R significatif pour une valeur de $p < 0,05$).

Polluants mesurés dans les salades	R	p-value
As	-0,37	0,163
Cd	-0,81	0,003
Co	-0,64	0,013
Cr	-0,69	0,017
Cu	-0,31	0,278
Ni	-0,43	0,086
Pb	-0,74	0,013
Sb	-0,37	0,163
V	-0,73	0,017
Zn	0,08	1,357
Al	-0,46	0,075
Fe	-0,50	0,053
PCB	-0,72	0,010
PCBDL	-0,79	0,007
PCDD	-0,44	0,083
PCDF	-0,84	0,005

Par ailleurs, les métaux et métalloïdes accumulés dans les salades et dans une moindre mesure dans les sols peuvent avoir pour origine les traitements phytosanitaires des cultures

(bouillie bordelaise) et l'apport d'amendements organiques au sol (Komarek et al., 2008 ; Redon et al., 2013). C'est notamment le cas de As, Cu et Zn dont des teneurs importantes peuvent être mesurées dans les amendements organiques et les traitements fongicides et qui ne présentent pas de corrélations significatives avec la distance à la ZIP ($R = -0,37$; $-0,31$ et $0,08$ respectivement).

Ces hypothèses sont confirmées par les régressions linéaires existantes entre la distance à la ZIP et les concentrations de nombreux polluants dans les parties aériennes ($R^2 = 0,67$; $0,51$; $0,62$; $0,43$ et $0,53$ respectivement pour les PCDF, PCB, PCB-DL, Cd et Pb, Figure 14).

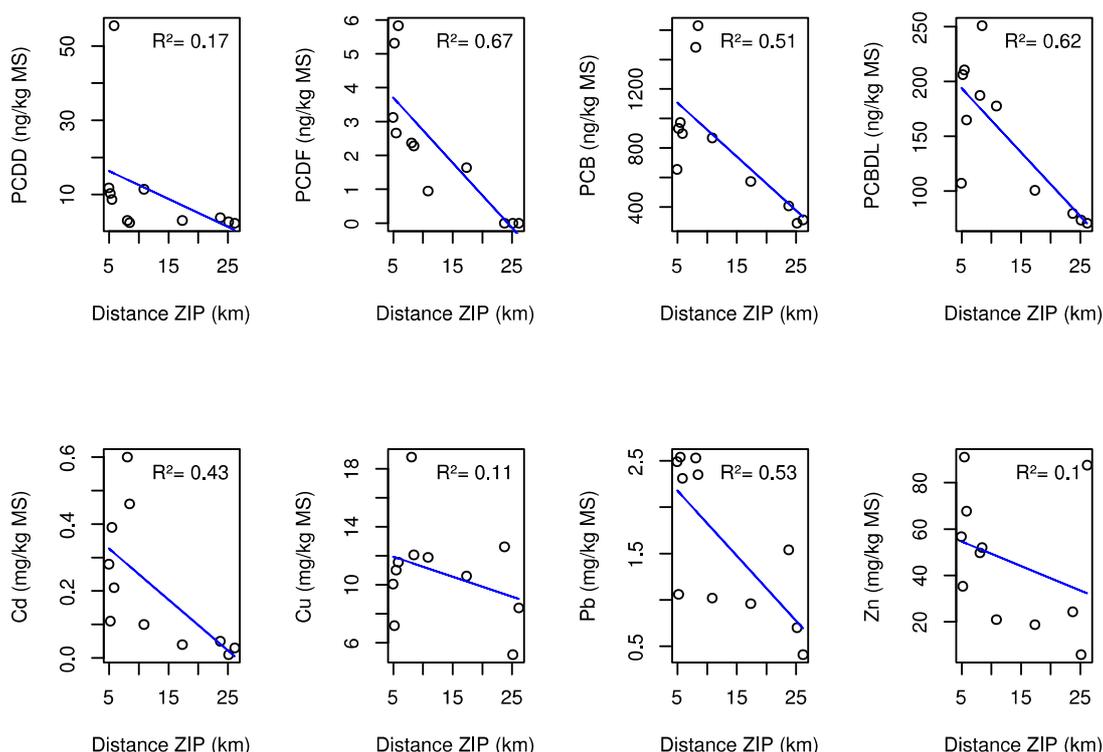


Figure 14 : Régressions linéaires des concentrations de certains polluants dans les végétaux en fonction de la distance à la ZIP (n = 20).

III.4. Risques sanitaires et doses journalières d'exposition

III.4.1. Bioaccessibilité des ETMM dans les sols et les végétaux

Selon Parada et Aguilera (2007), la fraction bioaccessible d'un composé est « la fraction qui est libérée de la matrice alimentaire et qui devient donc disponible pour l'absorption intestinale ». Pour déterminer les impacts sanitaires en cas d'ingestion de végétaux ou de sols contaminés, la fraction moyenne en ETMM bioaccessible a été évaluée pour les végétaux et les sols (Figure 15).

Les résultats montrent que Cd accumulé dans les sols ou les tissus végétaux est directement assimilable par l'homme en cas d'ingestion (100 % de bioaccessibilité quelle que soit la matrice). L'ordre de bioaccessibilité des métaux et métalloïdes est sensiblement le même pour les sols et les végétaux, les métaux les plus bioaccessibles pour les deux matrices étant Cd, Co, Cu et Zn, ces deux derniers étant des oligoéléments essentiels au métabolisme. La forte bioaccessibilité du Cd et Co, dont la toxicité humaine a été reconnue (INERIS, 2006 ; INRS, 2013), met en avant le risque sanitaire lié à l'exposition et à l'ingestion de matrices contaminées par ces éléments. Ces métaux font partie des métaux les plus biodisponibles dans le sol. Le chrome présente la plus faible fraction bioaccessible, mettant en évidence la capacité de l'organisme à éliminer cet élément en cas d'ingestion. Par ailleurs, les ETMM présentent toujours une plus forte bioaccessibilité dans les matrices végétales que dans les sols. Des différences importantes de bioaccessibilité des éléments peuvent être observées entre les matrices végétales et sols, notamment pour Cu, Pb, Sb, V, Zn, Al ou Fe. Ceci est en accord avec le fait que les ETMM présents dans le sol sont en partie liés à la phase résiduelle (Poggio et al., 2009). De plus, l'assimilation plus importante des éléments présents dans les matrices végétales est la conséquence de réactions de biotransformation dans les tissus végétaux modifiant la spéciation des ETMM et facilitant leur assimilation par l'organisme (Uzu et al., 2014 ; Mombo et al., 2016).

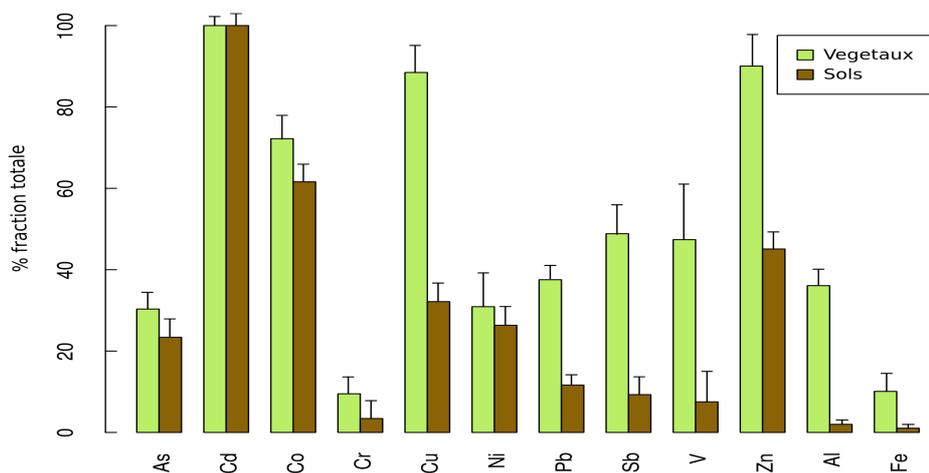


Figure 15 : Fraction bioaccessible moyenne d'ETMM en pourcentage de la fraction totale dans les échantillons végétaux et sols.

III.4.2. Doses journalières d'exposition (DJE)

Tableau 10 : Doses journalières admissibles (DJA) en µg/kgPC/j établies par l'INERIS en 2009.

Polluants	Type	Doses journalières admissibles (DJA)
As	ETMM	0,3
Cd		0,5
Cr		300,0
Co		1,4
Cu		140,0
Ni		20,0
Pb		3,5
Sb		6,0
V		3,0
Zn		300,0
Al		Éléments majeurs
Fe	800	
Nap	HAP	40,0
Ace		60,0
Flu		40,0
Ant		40,0
Phe		40,0
FIA		40,0
Pyr		30,0
BaP		0,5
BbF		5,0
DBA		0,5
BkF		5,0
Bpe		30,0
Ipy		5,0
PCB _{tot}		Composés chlorés
PCDD/F + PCBDL	0,00007	

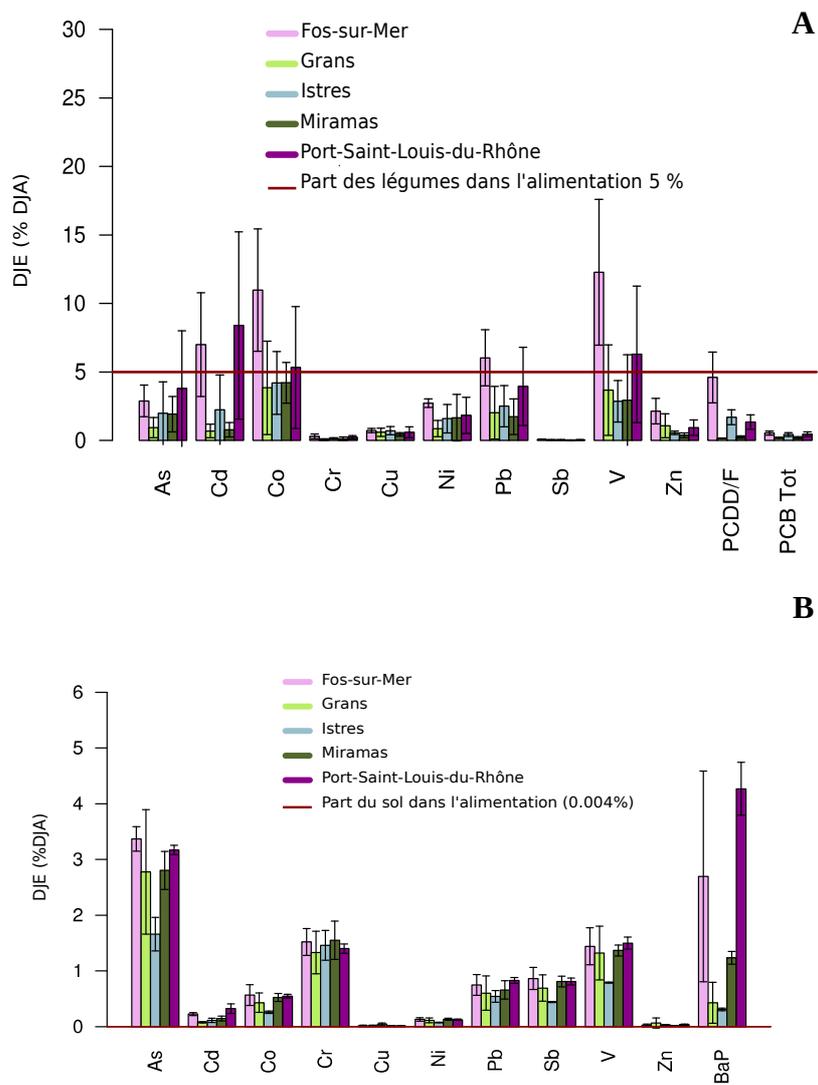


Figure 16 : Dose journalière d'exposition (DJE) en pourcentage des Doses journalières admissibles (DJA) mesurée pour chaque élément rencontré dans les matrices végétales (A) et sols (B) dans les différentes villes.

Les DJE pour les ETMM, HAP, PCDD-F et PCB ont été calculées à partir des teneurs totales en éléments mesurées dans les matrices végétales et sols. Elles sont exprimées en microgrammes de substances par kilogramme de poids corporel et par jour ($\mu\text{g}/\text{kgPC}/\text{j}$). Pour le calcul de ces DJE, la part des différentes matrices dans l'alimentation a été estimée en moyenne pour une personne de 18-79 ans présentant un poids moyen de 70 kg à 139,3 g de légumes hors pomme de terre, valeur extrapolée à la consommation de salade (AFSSA, 2009) et à 0,1 g de poussières de sol (US-EPA, 2008) ingérées par jour. Les DJE sont exprimées en pourcentage des doses journalières

admissibles (DJA) définies par l'INERIS en 2009 et présentées dans le Tableau 10. Celles-ci représentent la quantité d'un élément pouvant être ingérée par l'homme sans risque pour la santé. La Figure 16 représente les parts de chaque élément apportées aux doses admissibles en cas d'ingestion des matrices sols ou végétales, les PCB et PCDD-F n'ayant pas été mesurés dans le sol et les HAP n'ayant pas été détectés dans les végétaux. La part des salades dans l'alimentation humaine a été évaluée à 5 % et la part de l'ingestion de sol à 0,004 % (AFSSA, 2009).

D'après la Figure 16A, plusieurs éléments atteignent, en moyenne, les 5 % de la DJA correspondant à la part de salades dans l'alimentation française. C'est le cas de Cd, Co et V sur les communes de Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône et Pb seulement sur cette dernière. Il est à noter que ces éléments présentent des concentrations dans les feuilles de salades supérieures aux concentrations habituelles mesurées au niveau national confirmant l'existence d'une surexposition pour ces éléments en cas d'ingestions répétées de salades contaminées. Ainsi, ces résultats semblent mettre en évidence l'existence d'un risque sanitaire en cas d'ingestion de salades cultivées sur le territoire. Les polluants organiques (PCBtot et PCDD-F) accumulés dans les végétaux ont des DJE, exprimées en % de DJA, relativement faibles sur l'ensemble de la zone d'étude, excepté pour les PCDD-F où la DJE atteint 4,6 % de la DJA en moyenne à Fos-sur-Mer. Ces résultats impliquent un apport excessif de ces polluants en cas d'ingestion de salade. Par ailleurs, les communes du sud du territoire, limitrophes à la ZIP, présentent, quel que soit le polluant étudié, des DJE plus importantes que celles relevées dans le nord du territoire.

L'étude des DJE dans le cas d'ingestion de poussières de sol (Figure 16B) apporte plusieurs informations. D'une part, alors que la part du sol ne représente que 0,004 % dans l'alimentation humaine, un apport excessif est mesuré pour de nombreux contaminants dont BaP qui représente entre 0,3 et 5,3 % en fonction des sites d'étude des apports journaliers en cas d'ingestion de 0,1 g de sol mais aussi de nombreux métaux tels que As (entre 1,5 et 4,0 %), Cr (entre 0,9 et 2,1 %), V (entre 0,8 et 1,9 %), Pb (entre 0,2 et 1,0 %). Ces contaminants doivent donc être particulièrement surveillés, que ce soit au niveau de leur teneur dans le sol, ou de leur toxicité envers l'homme. D'autre part, comme pour les salades, de nombreux polluants métalliques présentent les DJE les plus importantes sur les communes de Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône. De même, des différences significatives sont observées entre les DJE pour BaP mesurées dans les communes de Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône et celles mesurées sur les communes du nord du territoire (test Mann Whitney, $n = 4$ $p < 0,05$), avec des DJE en BaP près de 14 fois plus importantes

dans les sols du sud du territoire. Ainsi, ces résultats mettent en évidence l'existence d'un risque sanitaire faible à modéré en cas d'ingestion de poussières de sol notamment à Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône, villes proche de la ZIP de Fos, principale source émettrice de contaminants métalliques et organiques dans l'air.

IV. Conclusions et perspectives

A une échelle globale, depuis plusieurs décennies, les industries, le trafic et l'urbanisation ont contribué de manière significative à l'émission de contaminants métalliques et organiques causant une menace importante pour la flore, la faune et la santé humaine (Tubek et Tubek, 2008). Ainsi, les jardins et potagers, de plus en plus développés dans les zones urbaines en France et en Europe (Galt et al., 2014), sont souvent situés à proximité directe des routes et / ou des installations industrielles (Pierart et al., 2015), et sont, de plus, menacés par la diminution de la surface des terres agricoles et de leur capacité de production de par l'extension des villes et la pression immobilière. Ainsi, cette étude, réalisée sur un territoire fortement urbanisé et industrialisé, avait plusieurs objectifs, (i) évaluer la qualité agronomique des sols de culture, (ii) déterminer la qualité des salades produites sur le territoire et leur capacité de bioaccumulation des polluants, (iii) identifier les sources de pollution et enfin (iv) estimer les risques sanitaires éventuels causés par l'ingestion de sols ou de végétaux contaminés. Elle a, de fait, permis de déterminer le devenir des contaminants dans le système sol-plante-atmosphère avec les conséquences sur l'exposition humaine.

D'une part, l'étude des paramètres physico-chimiques du sol (pH, carbone organique, azote total, C/N, CEC, texture) a mis en avant des sols de bonne qualité agronomique sur l'ensemble du territoire, riches en matière organique, présentant un pH neutre à alcalin et une texture à tendance limoneuse. D'autre part, l'analyse des sols et végétaux cultivés a permis de mettre en évidence l'accumulation de nombreux contaminants dans les sols et végétaux. En effet, les sols des communes proches de la ZIP de Fos (Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône) présentent, au niveau de leur horizon de surface, des excès en HAP et en métaux (FE > 2 pour Cd, Zn et Pb), contaminants probablement d'origine industrielle. Les communes du nord du territoire, éloignées de plus de 15 km de la ZIP, sont essentiellement impactées par l'agriculture et présentent des sols enrichis en Cu et dans une moindre mesure en Zn, témoignant d'un usage important de produits

phytosanitaires et d'amendements organiques. Ces contaminations de sols relevées dans le sud du territoire entraînent un risque sanitaire avéré qui nécessite la prise en compte de stratégies adaptées lors du travail du sol (humification du sol, port d'un masque, etc.). Malgré les concentrations en métaux et, dans une moindre mesure, en PCB et PCDD-F mesurées dans les salades supérieures aux concentrations habituelles relevées au niveau national, l'ingestion des salades cultivées sur la zone d'étude présentent un risque sanitaire faible. Cependant, dans le sud du Territoire des DJE égales ou supérieures à 5 % de la DJA correspondant à la part des salades dans l'alimentation ont été relevées, notamment pour Cd, Co, V et PCDD-F, faisant naître des préoccupations sur la qualité sanitaire des salades cultivées à Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône et nécessitant la mise en place de modèles cultureux adaptés (culture sous serre, choix des espèces, nettoyage soigné des légumes). Il est à noter que la contamination des sols en HAP mesurée dans le sud du territoire n'a pas été transférée aux végétaux cultivés dans lesquels aucun HAP n'a été détecté. Enfin, l'étude de la bioaccessibilité des métaux a permis de mettre en avant la toxicité environnementale et sanitaire du Cd, celui-ci étant fortement biodisponible dans le sol et facilement assimilable par l'homme en cas d'ingestion de matrices contaminées.

Ces résultats soulignent l'importance d'étudier le comportement des polluants dans l'environnement et d'évaluer les risques qu'ils présentent pour la santé. Il est donc nécessaire de réaliser des mesures et contrôles de l'état environnemental et sanitaire d'une zone, communiquer avec toutes les parties prenantes, et donner des conseils pour réduire l'exposition humaine. Ces résultats appuient, par ailleurs, la nécessité d'un suivi à long terme à Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône, les villes les plus affectées par l'activité industrielle de la ZIP de Fos, pour préciser les impacts environnementaux et sanitaires des contaminations relevées. Ainsi, l'étude de l'accumulation et du transfert des polluants métalliques et organiques dans les végétaux dans des zones fortement impactées par les activités humaines est un enjeu crucial pour la santé.

Références bibliographiques

AFSSA, 2009. *Etude individuelle nationale des consommations alimentaires 2 (INCA 2, 2006-2007)*. Rapport d'étude. 228 p.

Amiard, J.C., 2011. *Les risques chimiques environnementaux : Méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes*. Ed. Tec et Doc, Lavoisier, 775 p.

Austruy, A., 2012. *Aspects physiologiques et biochimiques de la tolérance à l'arsenic chez les plantes supérieures dans un contexte de phytostabilisation d'une friche industrielle*. Thèse de l'Université Blaise Pascal, 300 p.

Austruy, A., Dron, J., Charbonnier, E., Babaguela, N., Miche, H., Keller, C., Chamaret, P., 2016. *Teneurs naturelles et apports anthropiques en éléments traces dans les sols à l'ouest de l'étang de Berre*. *Etude et gestion des sols*, 23 (1), p. 125-142.

Barbaste, M., 2004. *Analyse des teneurs en métaux dans les végétaux - Pratiques de laboratoire d'analyses*. USRAVE, Bordeaux, 2 p.

BASOL, 2014. *Base de données sur les sites et sols pollués*. Ministère de l'Ecologie, du Développement Durable et de l'Energie. <http://basol.developpement-durable.gouv.fr/>

Beausoleil, M., Price, K., 2010. *Concentrations de plomb et de HAP mesurées dans les légumes de certains jardins communautaires de Montréal*. Direction de santé publique, 44 p.

Béchet, B., Carré, F., Florentin, L., Leyval, C., Montanarella, L., Morel, J.L., Raimbault, G., Rodriguez, F., Rossignol, J.P., Schwartz, C., 2009. *Caractéristiques et fonctionnement des sols urbains*. In *Sous les pavés la terre*, Cheverry et Gascuel Ed., Omniscience, Montreuil, p. 45-74.

Bliefert, C., Perraud, R., 2001. *Chimie de l'environnement air, eau, sols, déchets 2e éd.* De Boeck Ed., Louvain-La-Neuve, Belgique, 477 p.

- Chaignon, V., 2001. *Biodisponibilité du cuivre dans la rhizosphère de différentes plantes cultivées – Cas des sols viticoles contaminés par les fongicides*. Thèse de l'Université d'Aix- Marseille. 165 p.
- Chenot, E.D., Pernin, C., Schwartz, C., Dumat, C., Pourrut, B., Douay, F., 2010. *Caractérisation des sols, des usages et des productions potagères dans les jardins français (SOJA)*. Rapport de l'étude réalisée pour le compte de l'ADEME.
- Denys, S., Tack, K., Caboche, J., & Delalain, P., 2009. *Bioaccessibility, solid phase distribution, and speciation of Sb in soils and in digestive fluids*. *Chemosphere*, 74(5), p. 711–716.
- Douay, F., Roussel, H., Pruvot, C., Loriette, A., Fourrier, H., 2008. *Assessment of a remediation technique using the replacement of contaminated soils in kitchen gardens nearby a former lead smelter in Northern France*. *Sci. Total Environ.*, 401, p. 29-38.
- Douay, F., Pruvot, C., Waterlot, C., Fritsch, C., Fourrier, H., Loriette, A., Bidar, G., Grand, C., De Vaufleury, A., Scheifler, R., 2009. *Contamination of woody habitat soils around a former lead smelter in the North of France*. *Sc. Total Environ.*, 407 (21), p. 5564-5577.
- Dung, T.T.T., Cappuyns, V., Swennen, R., Phung, N.K., 2013. *From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils*. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 12, p. 335-353.
- El Hamiani, O., El Khalil, H., Lounatea, K., Sirguy, C., Hafidi, M., Bitton, G., Schwartz, C., Boularbah, A., 2010. *Toxicity assessment of garden soils in the vicinity of mining areas in Southern Morocco*. *J. Hazard. Mater.*, 177, p. 755–761.
- Engwall, M., Hjelm, K., 2000. *Uptake of dioxin-like compounds from sewage sludge into various plant species-assessment of levels using a sensitive bioassay*. *Chemosphere*, 40 (9-11), p. 1189-1195.

European Environment Agency (EEA), 2007. *Climate change and water adaptation issues*. 114 p.

Fest, E., Temminghoff, E.J.M., Comans, R.N.J., Van Riemsdijk, W.H., 2008. *Partitioning of organic matter and heavy metals in a sandy soil: Effects of extracting solution, solid to liquid ratio and pH*. *Geoderma*, vol. 146 (1-2), p. 66-74.

Fouchécourt, M.O., Beausoleil, M., Lefebvre, L., Valcke, M., Belles-Isles, J.C., Trépanier, M., 2005. *Validation des critères B et C de la Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés - Protection de la santé humaine*. Institut national de santé publique du Québec, 80 p.

Galt, R.E., Gray, L.C., Hurley, P., 2014. *Subversive and interstitial food spaces: transforming selves, societies, and society-environment relations through urban agriculture and foraging*. *Local Environ.*, 19, p. 133-146.

Gis Sol. 2011. *L'état des sols de France. Groupement d'intérêt scientifique sur les sols*, 188 p.

Goix, S., Lévêque, T., Xiong, T.T., Schreck, E., Baeza-Squiban, A., Geret, F., Uzu, G., Austruy, A., Dumat, C., 2014. *Environmental and health impacts of fine and ultrafine metallic particles: assessment of threat scores*. *Environ. Res.*, 133, p. 185-194.

Grassi, P., Fattore, E., Generoso, C., Fanelli, R., Arvati, M., Zuccato, E., 2010. *Polychlorobiphenyls (PCBs), polychlorinated dibenzo-p-dioxins (PCDDs) and dibenzofurans (PCDFs) in fruit and vegetables from an industrial area in northern Italy*. *Chemosphere*, 79 (3), 292-298.

Gunes, G., Saral, A., Celikten, H., Kuzu S.L., Demir, S., Uygur, S., 2014. *Investigation of temporal and spatial variations in atmospheric concentrations of PCDDs and PCDFs in Istanbul*. *Sci. Total Environ.*, 488-489, p. 469-474.

Hellström, A., 2004. *Uptake of organic pollutants in plants literature survey*. Department of Environmental Assessment Swedish University of Agricultural Sciences, 40 p.

Hu, X., Zhang, Y., Ding, Z., Wang, T., Lian, H., Sun, Y., Wu, J., 2012. *Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM2.5 in Nanjing, China.* Atmos. Environ, 57, p. 146-152.

INERIS, 2005. *Hydrocarbures polycycliques aromatiques : guide méthodologique.* Rapport d'étude n° 66244-DESP-R01, 82 p.

INERIS, 2005. *Polychlorobiphényles : fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.* INERIS – DRC-02-25590-00DF045, 70 p.

INERIS, 2006. *Cobalt et dérivés : fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.* 55 p.

INERIS, 2006. *Dioxines : fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques.* INERIS –DRC-02-25590-02DF46, 82 p.

INERIS, 2009. *Point sur les Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR).* N° DRC-08-94380-11776C, 62 p.

INERIS, 2011. *Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Les PolyChloroBiphenyles (PCB),* DRC-11-118962-11081A, 89 p.

INRS, 2013. *Cadmium et composés minéraux. Fiche toxicologique FT60.* 17 p.

INSEE, 2010. *Portrait de territoire – SAN Ouest-Provence,* 38p.

INSERM (dir.), 2000. *Dioxines dans l'environnement : Quels risques pour la santé?* INSERM Ed., Paris, 406 p.

IREP, 2014. *Registre Français des Emissions Polluantes.* INERIS.
<http://www.pollutionsindustrielles.ecologie.gouv.fr/IREP/>

Irvine, G.M., Blais, J.M., Doyle, J.R., Kimpe, L.E., White, P.A., 2014. *Cancer risk to First Nations' people from exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons near in-situ bitumen extraction in Cold Lake, Alberta*. Environ. Health, 13 (7), p. 1-29.

Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A.B., 2007. *Trace elements from soil to human*. Springer-Verlag Ed., Berlin, 550 p.

Kacalkova, L., Tlustos, P., 2011. *The uptake of persistent organic pollutants by plants*. Central Eur. J. Biol., 6 (2), p. 223-235.

Kelepertzis, E., Paraskevopoulou, V., Argyraki, A., Fligos, G., Chalkiadaki, O., 2015. *Evaluation of single extraction procedures for the assessment of heavy metal extractability in citrus agricultural soil of a typical Mediterranean environment (Argolida, Greece)*. J Soils Sediments, 15, p. 2265-2275.

Khatri, N., Tyagi, S., 2015. *Influences of natural and anthropogenic factors on surface and groundwater quality in rural and urban areas*. Frontiers in Life Science, 8 (1), p. 23-39.

Komárek, M., Száková, J., Rohošková, M., Javorská, H., Chrastný, V., Balík, J., 2008. *Copper contamination of vineyard soils from small wine producers: a case study from the Czech Republic*. Geoderma, 147, p. 16-22.

Krewski, D., Yokel, R.A., Nieboer, E., Borchelt, D., Cohen, J., Harry, J., Kacew, S., Lindsay, J., Mahfouz, A.M., Rondeau, V., 2007. *Human health risk assessment for aluminium, aluminium oxide and aluminium hydroxide*. J. Toxicol. Environ. Health B. Crit. Rev., 10 (1), p. 1-269.

Li, H., Ma, Y., 2016. *Field study on the uptake, accumulation, translocation and risk assessment of PAHs in a soil-wheat system with amendments of sewage sludge*. Sci. Total Environ., 560-561, p. 55-61.

Liu, D., Ma, J., Sun, Y., Li, Y., 2016. *Spatial distribution of soil magnetic susceptibility and correlation with heavy metal pollution in Kaifeng City, China*. CATENA, 139, p. 53-60.

Liu, H., Probst, A., Liao, B., 2005. *Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China)*. Sci. Total Environ., 339, p. 153-166.

Liu, J., Cui, Z.J., Liu, L., Tan, F.X., 2008. *Integration pollution index (IPI) method for evaluation of polychlorinated biphenyls (PCBs) pollution in soil*. Huan Jing Ke Xue, 29(10), p. 2899-2905.

MacDonald, J.D., Hendershot, W.H., 2006. *Modelling trace metal partitioning in forest floors of northern soils near metal smelters*. Environmental Pollution, vol. 143 (2), p. 228-240.

Marynowski, L., Kurkiewicz, S., Rakociński, M., Simoneit, B.R.T., 2011. *Effects of weathering on organic matter: I. Changes in molecular composition of extractable organic compounds caused by paleoweathering of a Lower Carboniferous (Tournaisian) marine black shale*. Chem. Geol., 285, p. 144-156

McCready, S., Slee, D.J., Birch, G.F., Taylor, S.E., 2000. *The distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surficial sediments of Sydney Harbour, Australia*. Mar. Pollut. Bull., 40, p. 999-1006.

Mombo, S., Foucault, Y., Deola, F., Gaillard, I., Goix, S., Shahid, M., Schreck, E., Pierart, A., Dumat, C., 2016. *Management of human health risk in the context of kitchen gardens polluted by lead and cadmium near a lead recycling company*. J. Soils Sédiments, 16, p. 1214-1224.

Mühlbachová, G., 2002. *The availability of DTPA extracted heavy metals during laboratory incubation of contaminated soils with glucose amendments*. Rostlinna Vyroba, 48, p. 536-542.

Official Journal of the European Communities (JOCE), 2004. *Commission Directive 2004/73/EC, 29th time Council directive 67/548EEC*.

- Papritz, A., Reichard, P.U., 2009. *Modelling the risk of Pb and PAH intervention value exceedance in allotment soils by robust logistic regression*. Environ. Pollut., 157, p. 2119-2022.
- Parada, J., Aguilera, J.M., 2007. *Food microstructure affects the bioavailability of several nutrients*. Journal of Food Science, 72, p. 21-32.
- Pierart, A., Shahid, M., Séjalon-Delmas, N., Dumat, C., 2015. *Antimony bioavailability: Knowledge and research perspectives for sustainable agricultures*. J. Hazard. Mater., 289, p. 219-234.
- Poggio, L., Vrscaj, B., Schulin, R., Hepperle, E., Marsan, F.A., 2009. *Metals pollution and human bioaccessibility of topsoils in Grugliasco (Italy)*. Environ. Pollut., 157, p. 680-689.
- Raja, S., Cheema, H.M.N., Babar, S., Khan, A.A., Murtaza, G., Aslam, 2015. *Socio-economic background of wastewater irrigation and bioaccumulation of heavy metals in crops and vegetables*. Agr. Water Manage., 158, p. 26-34.
- Ratier, A., 2015. *Biosurveillance de la zone industrialo-portuaire de Fos-sur-Mer par les lichens*. Rapport d'étude de l'Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions, 93 p.
- Redon, P.O., Bur, T., Guisresse, M., Probst, J.L., Toiser, A., Revel, J.C., Jolivet, C., Probst, A., 2013. *Modelling trace metal background to evaluate anthropogenic contamination in arable soils of south-western France*. Geoderma, 206, 112-122.
- Riihimaki, V., Valkonen, S., Engstrom, B., Tossavainen, A., Mutanen, P., Aitio, A., 2008. *Behavior of aluminum in aluminum welders and manufacturers of aluminum sulfate--impact on biological monitoring*. Scand J Work Environ Health., 34(6), p. 451-462.
- Rodrigues, S.M., Cruz, N., Coelho, C., Henriques, B., Carvalho, L., Duarte, A.C., Pereira, E., Römkens, P.F.A.M., 2013. *Risk assessment for Cd, Cu, Pb, and Zn in urban soils: chemical availability as the central concept*. Environ. Pollut., 183, p. 234-242.

Roussel H., Waterlot C., Pelfrène A. , Pruvot C., Mazzuca M., Douay F., 2010. *Cd, Pb and Zn oral bioaccessibility of urban soils contaminated in the past by the atmospheric emissions of two lead and zinc smelters*. *Archive of Environmental Contamination and Toxicology*, 58, p. 945-954.

Safari, Y., Delavar, M.A., Zhang, C., Esfandiarpour-Boroujeni, I., Owliaie, H.R., 2015. *The influences of selected soil properties on Pb availability and its transfer to wheat (Triticum aestivum L.) in a polluted calcareous soil*. *Environ. Monit. Assess.*, 187, p. 773-783.

Schreck, E., Foucault, Y., Geret, F., Pradere, P., Dumat, C., 2011. *Influence of soil ageing on bioavailability and ecotoxicity of lead carried by process waste metallic ultrafine particles*. *Chemosphere*, 85, p. 1555-1562.

Schwartz, C., 2009. *Sols urbains et péri-urbains*. In *Le Sol*, Editions Quae, Paris. p. 142-145. ISBN 978-2-7592-0301-7.

Schwartz, 2012. *Jardins associatifs urbains et ville durable (Projet JASSUR)*. Présentation du projet réalisé pour le compte de l'ANR.

Sicre, M.A., Fernandes, M.B., Pont, D., 2008. *Poly-aromatic hydrocarbon (PAH) inputs from the Rhône River to the Mediterranean Sea in relation with the hydrological cycle: Impact of floods*. *Marine Pollution Bulletin*, 56, p. 1935-1942.

Squire, J.N.T., 2013. *Biomedical Pollutants in the Urban Environment and Implications for Public Health: A Case Study*. *ISRN Public Health*, 2013, 5 p.

Sterckeman, T., Villanneau, E., Bourennane, H., Douay, F., Ciesielski, H., King, D., Baize D., 2012. *Les éléments en traces dans les sols agricoles du Nord-Pas de Calais. II. Cartographie des enrichissements dans les horizons de surface*. *Étude et Gestion des Sols*, 19, 3-4, p. 163-178.

Tao, S., Cui, Y.H., Xu, F.L., Li, B.G., Cao, J., Liu, W.X., Schmitt, G., Wang, X.J., Shen, W.R., Qing, B.P., Sun, R., 2004. *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soil and vegetables from*

Tianjin. *Sci. Total Environ.*, 320 (1), p. 11-24.

Teng, Y.G., Feng, D., Wu, J., Zuo, R., Song, L.T., Wang, J.S., 2015. *Distribution, bioavailability, and potential ecological risk of Cu, Pb, and Zn in soil in a potential groundwater source area*. *Environ Monit Assess.*, 5, p. 187-293.

Tessier, E., 2012. *Diagnostic de la contamination sédimentaire par les métaux/métalloïdes dans la Rade de Toulon et mécanismes contrôlant leur mobilité*. Thèse de l'Université du Sud Toulon-Var. 291 p.

Tian, H., Zhou, J.R., Zhu, C., Zhao, D., Gao, J., Hao, J., He, M., Liu, K., Wang, K., Hua, S., 2014. *A Comprehensive Global Inventory of Atmospheric Antimony Emissions from Anthropogenic Activities, 1995–2010*. *Environ. Sci. Technol.*, 2014, 48 (17), pp 10235–10241.

Tremel-Schaub, A., Feix, I., 2005. *Contaminations des sols - Transfert des sols vers la plantes*. EDP Sciences, ADEME Ed., Angers, 413 p.

Tubek, S., Tubek, S., 2008. *The content of elements in rainwater and its relation to the frequency of hospitalization for arterial hypertension, chronic obstructive pulmonary disease, and psoriasis in Opole Voivodship, Poland during 2000-2002*. *Biol. Trace Elem. Res.*, 123, p. 270–276.

UNEP Chemicals, 1999. *Dioxin and furan inventories - National and regional emissions of PCDD/PCDF*. United Nations Environment Programme, 116 p.

US-EPA, 2008. *Child specific exposure factors handbook. Chapter 5 - Ingestion of soils and dust*. 46 p.

Uzu, G., Sobanska, S., Sarret, G., Sauvain, J.J., Pradère, P., Dumat, C., 2011. *Characterization of lead recycling facility emissions at various workplaces: major insights for sanitary risk assessment*. *J. Hazard. Mater.*, 186, p. 1018–1027.

Uzu, G., Schreck, E., Xiong, T., Macouin, M., Lévêque, T., Fayomi, B., Dumat, C., 2014. *Urban market gardening in Africa: Foliar uptake of metal(loid)s and their bioaccessibility in vegetables; implications in terms of health risks*. *Water, Air, and Soil Pollution*, p. 2025-2185.

Vane, C.H., Harrison, I., Kim, A.W., 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from the Mersey Estuary, UK. *Sci. Total Environ.*, 374, p. 112-126.

Vane, C.H., Kim, A.W., Beriro, D.J., Cave, M.R., Knights, K., Moss-Hayes, V., Nathanail, P.C., 2014. *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and polychlorinated biphenyls (PCB) in urban soils of Greater London, UK*. *App. Geochem.*, 51, 303-314.

Wang, C., Wu, S., Zhou, S., Wang, H., Li, B., Chen, H., Yu, Y., Shi, Y., 2015. *Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils from urban to rural areas in Nanjing: Concentration, source, spatial distribution, and potential human health risk*. *Sci. Total Environ.*, 527-528, p. 375-383.

Wang, Y., Luo, C.L., Li, J., Yin, H., Li, X.D., Zhang, G., 2011. *Characterization and risk assessment of polychlorinated biphenyls in soils and vegetations near an electronic waste recycling site, South China*. *Chemosphere*, 85, p. 344-350.

Wang, Y.Q., Tao, S., Jiao, X.C., Coveney, R.M., Wu, S.P., Xing, B.S., 2008. *Polycyclic aromatic hydrocarbons in leaf cuticles and inner tissues of six species of trees in urban Beijing*. *Environ. Poll.*, 151 (1), p. 158-164.

Wilcke, W., 2000. *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soil – a review*. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 163, p. 229-248.

Wu, J., West, L.J., Stewart, D.I., 2002. *Effect of Humic substances on Cu(II) solubility in kaolin-sand soil*. *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 94 (3), p. 223-238.

Wu, J., Teng, Y., Lu, S., Wang, Y., Jiao, X., 2014. *Evaluation of Soil Contamination Indices in a Mining*

Area of Jiangxi, China. Johnson SJ, ed. PLoS ONE, 9(11), e112917.

Xiong, T.T., Leveque, T., Austruy, A., Goix, S., Schreck, E., Dappe, V., Sobanska, S., Foucault, Y., Dumat, C., 2014. *Foliar uptake and metal(loid) bioaccessibility in vegetables exposed to particulate matter.* Environ Geochem Health 36, p. 897–909.

Xiong, T.T., Dumat, C., Pierart, A., Shahid, M., Kang, Y., Li, N., Bertoni, G., Laplanche, C., 2016. *Measurement of metal bioaccessibility in vegetables to improve human exposure assessments : field study of soil-plant-atmosphere transfers in urban area, South China.* Environ. Geochem. Health, p. 1-19.

Yeh, T.Y., Pan, C.T., 2012. *Effect of Chelating Agents on Copper, Zinc, and Lead Uptake by Sunflower, Chinese Cabbage, Cattail, and Reed for Different Organic Contents of Soils.* J. Environ. Anal. Toxicol., 2 (5), p. 1-4.

Zhang, J.L., Ding, J.F., Lu, G.N., Dang, Z., Yi, X.Y., 2015. *Heavy metal contamination in farmland soils at an E-waste disassembling site in Qingyuan, Guangdong, South China.* Huan Jing Ke Xue, 36 (7), p. 2633-2640.

Zhu, N.M., Luo, T., Guo, X.J., Zhang, H, Deng, Y., 2015. *Nutrition potential and biogas residues as organic fertilizer regarding the speciation and leachability of inorganic metal elements.* Environ. Technol., 36 (5-8), p. 992-1000.