

Marine Roulier
**Étude du transfert sol-plante-atmosphère des polluants organiques et
métalliques sur le territoire du SAN Ouest-Provence**
Rapport de stage – septembre 2015



Université Paris-Sud
Master « Pollutions Chimiques et Gestion Environnementale » - Promotion 23

Maître de stage : Annabelle Austruy – Chargée de mission sols et écotoxicité à l'IECP

En collaboration avec : Catherine Keller – Professeure à l'Université Aix-Marseille et Directrice de l'École Doctorale Sciences de l'Environnement (CEREGE)

Tuteur : Richard Gil - Responsable de la voie Chimie Organique du M1 Chimie et de la voie PCGE du M1 STePE

Choix des illustrations

Ces photographies représentent une industrie de la zone industrialo-portuaire de Fos-sur-Mer (en haut) et des rangées de végétaux étudiés lors de cette étude (en bas, de gauche à droite : fèves, laitues et radis). Cet ensemble illustre bien la problématique étudiée lors de cette étude sur l'influence des voies d'absorption racinaire et foliaire des polluants selon le végétal dans une zone industrielle.

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier mon responsable de master PCGE, Laurent Salmon, pour son encadrement et son intérêt pour ce sujet de stage. Plus personnellement, un grand merci pour sa disponibilité, son soutien et sa contribution quant à mon projet professionnel.

Je remercie vivement Philippe Chamaret, Directeur de l'Institut Ecocitoyen, de m'avoir permis de réaliser ce stage enrichissant dans sa structure, mais également pour son aide et ses recommandations par rapport à ma poursuite d'étude.

Je tiens à remercier mon tuteur et responsable de l'ancien master M1 Chimie-Environnement, Richard Gil, de m'avoir donné la chance de réaliser ce parcours universitaire, tremplin pour accéder à la thèse. Je le remercie également pour son intérêt à propos de mon sujet de stage et d'avoir accepté, pour la deuxième fois, de m'encadrer pour ce travail mais également pour son appui et ses recommandations pour ma poursuite en thèse.

A travers ces quelques lignes, je souhaite remercier tout particulièrement ma maîtresse de stage, Annabelle Austruy, tant du point de vue professionnel que personnel. Merci pour son encadrement, sa disponibilité sans faille, ses explications et corrections, ses « courage !! », et donc son apport à ce travail. Mais surtout, Anna, merci pour tes précieux conseils, ton aide, ta bienveillance et tes recommandations sur ma recherche de thèse.

Mes remerciements vont à toute l'équipe de l'Institut Ecocitoyen, Charles-Enzo Dauphin, Gautier Revenko, Jocelyne Urban, Julien Dron, Sandra Alastra, Sylvaine Goitx et Véronique Granier pour leur accueil chaleureux et leur bonne humeur ayant permis de m'intégrer aisément. J'espère tomber par la suite dans une aussi bonne équipe que la vôtre !

Je remercie ma voisine de bureau et « binôme », Aude, pour sa gentillesse, sa bonne humeur, son aide et pour tous ses bons moments à visiter ensemble la région et sans qui ces six mois auraient été biens solitaires.

Je tiens aussi à remercier Catherine Keller de m'avoir accueillie au CEREGE et pour sa contribution à ce rapport.

Je remercie Hélène Miche et Bernard Angeletti du CEREGE, pour m'avoir accompagné sur mes différentes manipulations et pour le dosage des ETMM à l'ICP-AES et l'ICP-MS.

Enfin, je tiens à remercier ceux qui ont participé à ce sujet : pour la phase I de l'étude, les volontaires des jardins collectifs et privés sur les différentes communes du territoire Ouest-Provence ; pour la phase II, Mme Guibal, Directrice de l'école Gérachios de Fos-sur-Mer, M. Nadji, responsable chargé d'étude à la mairie de Fos-sur-Mer, Mme Bellot, institutrice à cette école et Franck, le gardien, pour nous avoir accueillis au sein de cet établissement.

Résumé

Le SAN Ouest-Provence, intercommunalité de 350 km² située à l'ouest de l'étang de Berre, est un territoire complexe qui présente une forte implantation industrielle. Ce projet d'étude se propose d'éclairer la qualité des sols et des végétaux issus de jardins et potagers afin d'évaluer les risques environnementaux et sanitaires potentiels qu'induisent les jardins potagers au sein de zones urbanisées et industrialisées. Une première approche a été réalisée en septembre 2014 pour évaluer l'exposition des communes de l'intercommunalité aux émissions industrielles de la ZIP de Fos-sur-Mer. Elle a consisté à la mise en culture sur quatre parcelles par commune de six plants de salade, échantillonnés au même titre que le sol lors de la récolte et analysés pour déterminer les concentrations en polluants organiques (PCB, HAP, dioxines/furanes) et métalliques (As, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb, V, Zn). Elle a permis de mettre en évidence l'exposition aux pollutions atmosphériques des communes les plus proches de la ZIP, Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône. Pour évaluer la capacité de bioaccumulation des ETMM de différents types de végétaux et les voies de transfert de ces polluants vers le végétal, deux expérimentations ont été mises en place à partir d'avril 2015 en parallèle sur la commune de Fos-sur-Mer (école Gérachios) : mise en culture (i) de différents végétaux en plein sol et (ii) de laitues en jardinières avec des sols à différentes teneurs en ETMM. Des relevés atmosphériques ont été réalisés sur la zone d'étude. L'analyse des fractions totales, biodisponibles et bioaccessibles des sols et des végétaux a été faite par ICP-AES et ICP-MS. Les résultats ont montré que la capacité de bioaccumulation et de stockage des ETMM varie en fonction du type de végétal, les légumes-racines (radis) accumulant préférentiellement dans les parties aériennes (contribution foliaire de 60 à 95 %), excepté pour As, les légumes-fruits (fèves) stockant préférentiellement les ETMM dans les racines limitant la contamination des fruits (facteur de translocation inférieurs à 1, excepté pour Cu, Ni et Zn). Malgré une capacité de séquestration des ETMM dans les racines, les légumes-feuilles (salades) bioaccumulent plus d'éléments dans leurs parties consommables que les autres légumes (facteurs entre 2 et 11). Par ailleurs, l'étude des voies d'absorption a montré que celles-ci dépendaient de l'exposition racinaire et foliaire des légumes. Au niveau réglementaire, les teneurs en ETMM des végétaux et du sol de Gérachios respectent les valeurs limites. Les doses journalières d'exposition montrent que la consommation de laitues cultivées sur sol pollué ne présente à priori pas de risques sanitaires. Enfin, les risques sanitaires sont plus élevés pour l'ingestion de sols que lors de la consommation de légumes contaminés.

Mots clés : ETMM, absorption, végétaux, bioaccumulation, risque sanitaire

Abstract

The SAN Ouest Provence, a collectivity located in the west of the Berre Lagoon, is a territory that has a strong industrial character. This research project aims to characterize the quality of soil and vegetable gardens in order to evaluate the potential environmental and health risks associated with vegetable gardening in urbanized and industrialized areas. As a first step, phase I was conducted in September 2014 to assess the exposure of Ouest Provence cities to the air emissions from the Fos-sur-Mer industrial zone (ZIP). It consisted in growing 5 salad plants on 4 plots in each town. They were sampled as well as soils at harvest and the concentrations in organic pollutants (PCBs, PAHs, dioxins / furans) and metals (As, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb, V, Zn) were determined. The results showed an exposure to air pollution for the cities closer to the ZIP, Fos-sur-Mer and Port-Saint-Louis-du-Rhône. In order to evaluate the bioaccumulation potential of different types of plants to elemental trace metals and metalloids (ETMM) and the adsorption pathways of those pollutants to the plant, two experiments were set up in Fos-sur-Mer (phase II from April 2015, Gêrachios school) : cultivation (i) of different plants on ground soil and (ii) of lettuces in specific boxes containing soils presenting various ETMM concentrations. Atmospheric measurements were made into the study area. The analyses of total, bioavailable and bioaccessible fractions of soils and plants were made by ICP-AES and ICP-MS. The results show that the bioaccumulation capacity and storage of ETMM vary according to the type of plant. Indeed, for radishes, ETMM accumulate preferentially in the foliar parts (foliar contribution of 60 to 95%) except for As, whereas the beans store ETMM in the roots, thus limiting the contamination of the fruits (FT less than 1, except for Cu, Ni and Zn). Despite sequestration capacity of ETMM in roots, leaf vegetables bioaccumulate more elements in its consumable parts than other vegetables (concentration factors between 2 and 11). Moreover, the study of absorption pathways showed a reliance with the root and foliar exposures. Vegetable and soil concentrations of ETMM in Gêrachios meet the regulatory limits. The daily intakes show that the consumption of lettuce grown on a polluted soil does not present any risk for human health. Finally, the risk is higher for human health when soil is ingested than when contaminated vegetables are consumed.

Keywords : *ETMM, uptake, plant, bioaccumulation, health risks*

Table des matières

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Remerciements..... | 3 |
| Résumé..... | 4 |
| Abstract..... | 5 |
| Liste des abréviations..... | 8 |
| Avant-propos..... | 9 |
| Introduction générale..... | 10 |
| Partie 1: Synthèse bibliographique..... | 12 |
| I .Les composés recherchés..... | 12 |
| I.1 .Les élément-traces métalliques et métalloïdes (ETMM) et les éléments majeurs considérés..... | 12 |
| I.2 .Les composés organiques..... | 19 |
| II .Les voies de transfert des polluants métalliques chez les végétaux et l'influence du type de végétal . | 22 |
| II.1 .Pénétration par voie foliaire..... | 22 |
| II.2 .Prélèvement par voie racinaire..... | 25 |
| II.2.a .Phénomènes d'absorption racinaire..... | 25 |
| II.2.b .Capacité de translocation dans la plante et stockage..... | 26 |
| II.2.c .Excrétion racinaire..... | 27 |
| III .Réglementation française des ETMM et des composés organiques dans les sols et les végétaux..... | 28 |
| III.1 .Réglementation des polluants métalliques et organiques dans les sols en France..... | 28 |
| III.2 .Réglementation des polluants métalliques et organiques dans les végétaux en France..... | 29 |
| III.2.a .Le cas des ETMM..... | 30 |
| III.2.b .Le cas des composés organiques..... | 30 |
| Partie 2: Matériels et méthodes..... | 31 |
| I .Zones d'étude..... | 31 |
| II .Mise en place de l'étude..... | 32 |
| II.1 .Mise en culture des plants de végétaux..... | 32 |
| II.2 .Relevés atmosphériques..... | 33 |
| III .Échantillonnage des végétaux et des sols..... | 34 |
| IV .Prétraitement et analyse des échantillons de sols, de végétaux et de filtres..... | 35 |
| IV.1 .Prétraitement des échantillons de sols et de végétaux..... | 35 |
| IV.1.a .Les échantillons végétaux..... | 35 |
| IV.1.b .Les échantillons de sols..... | 36 |
| IV.2 .Minéralisation totale des échantillons de sol..... | 37 |
| IV.3 .Minéralisation totale des échantillons végétaux..... | 38 |
| IV.4 .Minéralisation des échantillons de sols et végétaux pour l'analyse de la fraction bioaccessible . | 38 |
| IV.5 .Minéralisation des échantillons de sols pour l'analyse de la fraction biodisponible..... | 38 |
| IV.6 .Minéralisation des échantillons de filtres du DA-80 et de la jauge Owen..... | 39 |
| IV.6.a .Filtres du DA-80..... | 39 |
| IV.6.b .Filtres de la jauge Owen..... | 39 |
| IV.7 .Analyses des échantillons..... | 39 |
| IV.7.a .Analyses par ICP-AES..... | 39 |
| IV.7.b .Analyses par ICP-MS..... | 40 |
| V .Mesure de la biomasse végétale et de la teneur en eau..... | 40 |
| VI .Détermination des facteurs d'enrichissement, de translocation et de bioaccumulation..... | 41 |
| VI.1 .Les facteurs d'enrichissement (FE)..... | 41 |
| VI.2 .Les facteurs de translocation (FT)..... | 41 |
| VI.3 .Les facteurs de bioaccumulation (FB)..... | 41 |
| VII .Détermination des doses journalières d'exposition (DJE) aux ETMM..... | 42 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Partie 3: Résultats | 42 |
| I .Qualité des sols et végétaux sur l'ensemble du territoire SAN Ouest-Provence..... | 42 |
| I.1 .Paramètres physico-chimiques des sols..... | 42 |
| I.2 .Contamination organique et métallique des sols..... | 43 |
| I.2.a .Teneurs en HAP des sols de culture..... | 43 |
| I.2.b .Teneurs en ETMM des sols de culture..... | 44 |
| I.3 .Accumulation des contaminants organiques et métalliques dans les laitues..... | 46 |
| I.3.a .Teneurs en composés organiques..... | 46 |
| I.3.b .Teneurs en ETMM..... | 46 |
| II .Influence des voies de transfert et du type de végétal sur la bioaccumulation des polluants métalliques..... | 48 |
| II.1 .Présentation des sols de cultures..... | 48 |
| II.1.a .Paramètres physico-chimiques des sols..... | 48 |
| II.1.b .Teneurs en ETMM..... | 49 |
| II.2 .Conditions climatiques et qualité de l'air..... | 52 |
| II.2.a .Paramètres climatiques..... | 52 |
| II.2.b .Roses de pollution..... | 52 |
| II.2.c .Teneurs en ETMM..... | 55 |
| II.3 .Concentrations en ETMM dans les végétaux..... | 57 |
| II.3.a .Concentrations des fractions totales en ETMM dans les végétaux..... | 57 |
| II.3.b .Concentrations bioaccessibles en ETMM dans les végétaux..... | 59 |
| Partie 4: Discussion | 61 |
| I .Influence des voies d'absorption (racinaire/foliaire) des ETMM chez la laitue Batavia..... | 61 |
| I.1 .Stock total en ETMM absorbé par les plants de salades..... | 61 |
| I.2 .Répartition des ETMM dans le végétal..... | 62 |
| I.3 .Capacité de bioaccumulation des laitues en fonction de leur exposition racinaire..... | 64 |
| I.4 .Contribution des voies d'absorption..... | 65 |
| II .Capacité de bioaccumulation des différents végétaux en ETMM..... | 66 |
| II.1 .Répartition des ETMM selon les légumes..... | 66 |
| II.2 .Bioaccumulation des parties consommables des végétaux..... | 68 |
| III .Évaluation du risque sanitaire..... | 69 |
| III.1 .Comparaison à la réglementation..... | 69 |
| III.2 .Doses journalières d'exposition aux ETMM..... | 70 |
| Conclusions et perspectives | 73 |
| Bilan personnel | 73 |
| Références bibliographiques | 74 |
| Index des tableaux | 81 |
| Liste des figures | 82 |
| Liste des annexes | 83 |
| Annexes | 84 |

Liste des abréviations

| | |
|---------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| CEC | : Capacité d'Echange Cationique |
| CEREGE | : Centre Européen de Recherche et d'Enseignement des Géosciences de l'Environnement |
| COT | : Carbone Organique Total |
| COV | : Composés Organiques Volatils |
| CPC | : Compteur de Particules à Condensation |
| DJE | : Dose Journalière d'Exposition |
| DJA | : Dose Journalière Admise |
| DTPA | : Acide Diéthylène Triamine Pentaacétique |
| ESR | : Etude Simplifiée des Risques (ESR) |
| ETMM | : Eléments Traces Métalliques et Métalloïdes |
| FE | : Facteur d'Enrichissement |
| FPGN | : Fond Pédogéochimique Naturel |
| GPMM | : Grand Port Maritime de Marseille |
| HAP | : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques |
| ICP-AES | : Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy |
| ICP-MS | : Inductively Coupled Plasma - Masse Spectrometry |
| IECP | : Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions |
| IEM | : Interprétation de l'Etat des Milieux |
| MO | : Matière Organique |
| MS | : Matière Sèche |
| MF | : Matière Fraîche |
| OP | : Ouest-Provence |
| PCB | : Polychlorobiphényles |
| PCDD | : Polychlorodibenzoparadioxines |
| PCDF | : Polychlorobenzofuranes |
| PSL | : Port-Saint-Louis-du-Rhône |
| SAN | : Syndicat d'Agglomération Nouvelle |
| SMPS | : Scanning Mobility Particle Sizer |
| TEA | : Triéthanolamine |
| UBM | : Unified Barge Method |
| VTR | : Valeur Toxicologique de Référence |
| ZIP | : Zone Industriolo-Portuaire |

Avant-propos

L'Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions (IECP) est une association fondée en 2010 dont les missions principales sont l'acquisition de connaissances scientifiques autour des questions environnementales et sanitaires, la transmission de ces savoirs et l'organisation d'actions de surveillance et de protection de l'environnement. L'association, implantée sur le territoire du Syndicat d'Agglomération Nouvelle Ouest Provence (SAN OP) au cœur de la zone industrialo-portuaire (ZIP) de Fos, cherche à progresser dans la connaissance des pollutions et de leurs effets afin de permettre l'information des décideurs et des citoyens dans un contexte de fortes tensions sociales, environnementales et économiques pouvant être source de situations parfois conflictuelles. L'équipe de l'association est composée de 10 permanents (Cf. **Annexe 1**). Le conseil d'administration de l'Institut comprend un Bureau composé de trois membres représentant les collèges des scientifiques et des associations de défense de l'environnement. Le conseil est de plus représenté par l'ensemble des acteurs du territoire. L'association dispose d'un conseil scientifique, se réunissant chaque année et composé de chercheurs issus d'organismes publics et des professionnels de santé, qui examinent les questions posées et contribuent à apporter la connaissance pour y répondre. Les activités scientifiques de l'IECP se déclinent selon plusieurs types d'approche :

- L'observation de l'environnement vise à mesurer la contamination des milieux naturels par des composés polluants, afin de caractériser l'état environnemental du territoire et son évolution. Les études menées par l'IECP se fondent et complètent l'étude Aigrette.
- Les conséquences des polluants sur l'environnement et sur la santé humaine sont abordées par l'étude de la toxicité des composés (effets et mode d'exposition) et par la connaissance de leur devenir (accumulation, transfert d'un compartiment à l'autre). Cette partie de la connaissance permet d'identifier des risques pour les milieux, d'évaluer la bioaccumulation de certains polluants et de caractériser la dangerosité des composés pris en compte.
- L'effet de l'environnement sur la santé publique s'observe par le biais du comptage des pathologies et par l'établissement de profils individuels d'exposition. Cette approche vise à constater l'état de santé de la population et de caractériser les pathologies observées en fonction de leurs origines environnementales.

Les études menées par l'IECP touchent à plusieurs domaines :

- L'air avec la caractérisation des sources d'émissions, les mesures sur sites récepteurs (zones de résidence) et la biosurveillance.
- L'eau avec une étude sur la qualité du milieu marin dans le Golfe de Fos au travers d'une campagne de bio-surveillance appliquée aux espèces marines animales.
- Le sol avec la caractérisation du fond pédogéochimique naturel sur le territoire et les transferts sol-plante-atmosphère de polluants.
- La santé avec des études sur le comptage des pathologies et la bio-imprégnation humaine *via* un réseau de médecins volontaires.

Introduction générale

Le territoire du SAN Ouest-Provence (OP) 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'Étang de Berre et la vallée du Rhône. Ce territoire abrite la première zone portuaire de France et d'Europe du sud avec le bassin ouest du Grand Port Maritime de Marseille (GPMM). Il comprend de nombreux sites industriels depuis l'implantation de la ZIP en 1970. Les deux communes les plus proches de cette zone industrielle sont Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône (PSL) comptant 25 000 habitants au total. En 2011, 62 sites industriels sont recensés à proximité des habitations à l'ouest de l'étang de Berre et douze sites présentant des risques d'accidents majeurs (explosion, émission de gaz toxiques, etc.) sont classés SEVESO comme ArcelorMittal, Air Liquide, ESSO ou encore Lyondell Chimie France. Les industries chimiques, pétrochimiques, sidérurgiques, métallurgiques ou de traitement de déchets émettent des polluants surveillés régulièrement : SO₂, NO_x, dioxines, éléments traces métalliques et métalloïdes (ETMM), hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et composés organiques volatils (COV). 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 [1]. Ainsi, la contamination du sol par les ETMM et les polluants organiques est l'un des principaux problèmes environnementaux soulevant des préoccupations pour la santé humaine et les écosystèmes du fait de leurs effets cancérigènes et mutagènes sur les animaux et les humains [2]. Cependant, bien que le sol fasse l'objet d'une réglementation en tant que bien et propriété foncière, la législation européenne ne parvient pas à dresser un cadre spécifique à la protection des sols. Ce projet a, ainsi, pour objectif de caractériser la qualité des sols cultivés et des végétaux produits sur le territoire du SAN OP et d'évaluer d'éventuels risques environnementaux ou sanitaires liés à la contamination des sols et à l'ingestion par l'homme de matrices contaminées.

Cette étude s'organise autour de deux phases :

- La **phase I** a été réalisée de septembre à octobre 2014 sur cinq communes du territoire OP (Port-Saint-Louis-du-Rhône, Fos-sur-Mer, Istres, Miramas et Grans, Cornillon-Confoux). Les objectifs de cette phase sont d'évaluer (i) la qualité des sols et des végétaux (laitues *Batavia*) sur ce territoire, (ii) l'exposition des jardins aux polluants métalliques et organiques, (iii) le risque sanitaire et les éventuelles sources de pollutions.
- La **phase II** a été réalisée d'avril à mai 2015 sur la commune la plus impactée selon les résultats de la première phase (Fos-sur-Mer). Les objectifs sont (i) d'identifier la capacité de bioaccumulation des végétaux pour les différents types de polluants et en fonction du type de végétal, (ii) de déterminer la part des voies d'absorption (foliaire/racinaire) des polluants chez les végétaux, et (iii) d'évaluer le risque sanitaire en cas d'ingestion de sols et de végétaux contaminés.

Ce rapport s'attache à répondre principalement aux objectifs de cette deuxième phase.

Partie 1: Synthèse bibliographique

I .Les composés recherchés

1.1 . Les éléments traces métalliques et métalloïdes (ETMM) et les éléments majeurs considérés

Les éléments traces sont des éléments minéraux constituant la croûte terrestre dont la concentration est, pour chacun d'entre eux, inférieure à 0,1 % [3]. On parle d'«Éléments Traces Métalliques» (ETM) lorsque les éléments traces sont des métaux de toxicité reconnue (Zn, Cu, Pb, etc.). De même, les métalloïdes (As, Sb), qui présentent des propriétés physico-chimiques intermédiaires entre un métal et un non-métal, sont naturellement présents en traces dans la croûte terrestre et peuvent être considérés comme toxiques en fonction de leur concentration. Ainsi, les éléments traces, qui regroupent 80 constituants chimiques, représentent à eux tous 0,6 % du total, alors que les 12 éléments majeurs (Al, Fe, etc.) interviennent pour 99,4 %. Parmi l'ensemble des ETMM, une vingtaine sont indispensables aux processus physiologiques majeurs des plantes, en particulier la respiration, la photosynthèse, les processus moléculaires ou l'assimilation des macronutriments [4]. On retrouve parmi les éléments non essentiels pour les plantes, et souvent toxiques, As, Hg, Cr, Ni, Pb et Cd [4].

La concentration naturelle d'un métal dans un sol est appelé fond pédogéochimique naturel (FPGN). Elle correspond à la concentration de l'élément chimique dans le sol résultant des évolutions naturelles, géologiques et pédologiques, en dehors de tout apport d'origine humaine [3]. L'activité humaine peut être une source importante d'ETMM (industries, transport, chauffage, etc.) et entraîner une contamination diffuse des sols, *via* essentiellement les dépôts atmosphériques, ou ponctuelle suite à l'entreposage de substances dangereuses [5].

Leur nocivité est fonction de leur concentration totale dans le sol mais également de leur spéciation chimique et de leur biodisponibilité [6]. En effet, l'impact potentiel des ETMM sur la biosphère dépend en grande partie de leur passage dans la solution du sol [7 ; 8]. 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 [9]. De manière générale, les facteurs affectant la solubilité et la biodisponibilité des ETMM incluent leurs teneurs, le pH, la capacité d'échange cationique (CEC), le potentiel Redox, la température et la texture du sol et sa teneur en matière organique (MO) [5].

Pour cette étude, lors de l'analyse des ETMM et des éléments majeurs, douze éléments ont été pris en compte : Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, V et Zn. Leurs spécificités de comportement sont abordées ci-dessous.

➤ Aluminium (Al)

L'aluminium est un élément métallique majeur le plus abondant de l'écorce terrestre dont il représente environ 8 %. C'est un des composants majoritaires des argiles [10]. L'émission par les sols ou les roches de particules contenant Al ainsi que l'activité volcanique, constituent les principales sources naturelles d'exposition à Al. La production d'Al et de ses composés ainsi que les industries liées aux multiples utilisations sont les principales sources anthropiques de pollution. L'industrie minière, l'agriculture, la combustion du charbon, les fonderies et les échappements des automobiles contribuent, également, à la contamination de l'environnement par l'aluminium [11].

Pour des pH inférieurs à 5,5, l'aluminium est très mobile. La présence d'argiles peut contrôler la mobilité de l'Al par les réactions d'adsorption ou de désorption de cet élément à la surface des particules [11]. L'aluminium sous forme Al^{3+} est principalement absorbé par les végétaux sous forme passive. Il est

fortement retenu au niveau des racines où il se lie au phosphore ou aux composés organiques comme les polysaccharides [12]. La toxicité de l'Al pour les plantes est bien connue, l'effet de Al le plus observable concerne les racines et les chloroplastes diminuant le fonctionnement de l'activité photosynthétique [13].

➤ **Arsenic (As)**

L'arsenic est présent dans la composition de plus de 200 minéraux primaires provenant de l'altération des roches [14]. L'érosion des roches, le lessivage des sols et les précipitations entraînent une redistribution d'As vers les compartiments atmosphériques et aquatiques. L'activité volcanique et les feux de forêts sont aussi des sources naturelles d'émissions [15]. Cependant, son accumulation dans l'environnement est principalement liée aux diverses utilisations industrielles, minières et agricoles. Ainsi, la pollution des sols en As provient essentiellement de l'extraction minière et du traitement des sous-produits de l'extraction des minerais (Cu, Pb, Au, Ag) [6].

L'arsenic existe sous différents degrés d'oxydation : -III, 0, +III, +V. Mis à part les sulfures, les composés minéraux les plus courants sont les combinaisons avec l'oxygène : arsénites (As(III)) et arséniates (As(V)) [15]. L'As(III) est reconnu comme étant plus mobile que As(V) [16]. Les pH acides (inférieurs à 5) favorisent l'absorption de l'As par les organismes vivants et notamment les végétaux, de même que les pH très élevés (supérieurs à 8) tels que ceux rencontrés dans les sols calcaires [5]. Enfin, plusieurs études expérimentales montrent l'augmentation parallèle des concentrations en As dans les végétaux avec celles des sols. Toutefois, les facteurs de bioaccumulation restent très faibles. Parmi les plantes entrant dans l'alimentation humaine, les laitues présentent la plus forte capacité d'accumulation de l'As [15]. D'après *De Temmerman et al. (2012)* [17], le transfert foliaire est la voie dominante pour As.

Les principaux effets aigus observés suite à l'ingestion d'As inorganique sont gastro-intestinaux. Il est aussi source d'effets systémiques divers : effets sur le système respiratoire (toux, laryngites), cardiovasculaire (arythmies, péricardites). L'arsenic a été l'un des premiers composés chimiques reconnus comme cancérigène par le CIRC et l'Union Européenne (catégorie 1) [15].

➤ **Cadmium (Cd)**

Les principales sources de dispersion du Cd dans l'atmosphère, les sols et les systèmes aquatiques sont liées aux nombreuses activités industrielles (sous-produit de raffinage de Pb, Zn et Cu) et à l'épandage d'engrais phosphatés contenant parfois cet élément comme impureté [18].

Dans l'environnement, Cd est principalement trouvé à l'état d'oxydation +II [19]. Dans le sol, il existe sous forme soluble : chlorure de cadmium $CdCl_2$, sulfate de cadmium $CdSO_4$ ou sous forme de complexes insolubles inorganiques ou organiques avec les constituants du sol [20]. Le cadmium est assez mobile dans les sols, néanmoins il a tendance à s'accumuler dans les horizons supérieurs, riches en MO. La mobilité du Cd est essentiellement fonction du pH du sol [21], son adsorption par la phase solide pouvant être multipliée par un facteur de 3 lorsque le pH augmente d'une unité dans la plage 4-8 [20]. Cet élément est susceptible de migrer assez facilement dans les milieux surtout sableux et limoneux, moins riches en MO [21]. Les taux d'absorption du Cd varient énormément en fonction de l'espèce végétale considérée. La répartition du Cd dans la plante est hétérogène et l'organe cible privilégié est la feuille. La toxicité du Cd est directement liée aux capacités élevées de translocation des racines vers le reste de la plante [18]. Lorsque le Cd a été appliqué sous forme d'aérosol dans une expérience avec le radis, la laitue et la carotte, il a été transporté vers les parties de plantes non exposées [17].

D'un point de vue toxicité, lors d'une intoxication au Cd par ingestion, le système digestif est le premier touché. Par inhalation, l'intoxication peut conduire à une pneumonie chimique. Chez l'homme, l'exposition chronique au Cd peut conduire à une insuffisance rénale ou à une altération pulmonaire [20]. L'élimination du Cd de l'organisme est très lent [22]. Son temps de résidence chez l'homme est estimé à 15-20 ans [23]. Donc, tout Cd absorbé, même à une dose non toxique à court terme, sera stocké et deviendra une menace si cette accumulation devient importante [23]. L'UE classe Cd et ses dérivés dans la catégorie 2

pour les effets cancérogènes [20].

➤ **Chrome (Cr)**

A l'heure actuelle, il est connu que plus de 40 minéraux contiennent du Cr [24]. Son émission atmosphérique naturelle, par la remise en suspension de matière érodée, correspond à 30 à 40 % des émissions totales [25]. Le chrome est principalement utilisé en métallurgie et en chimie, l'industrie manufacturière étant le principal émetteur, représentant 62 % des émissions anthropiques. Selon le Registre Français des Emissions Polluantes (IREP) [26], la région Provence Alpes Côtes d'Azur est la principale région émettrice en France, représentant près de 28 % des émissions anthropiques nationales.

Il peut prendre neuf états d'oxydation différents, de (-II) à (VI), mais seuls le chrome trivalent Cr(III) et le chrome hexavalent Cr(VI) sont communs en milieu naturel [27]. Cr(VI) est largement transformé en Cr(III) dans les sols (favorisé en conditions anaérobiques et à pH faible). Ce dernier s'adsorbe plus que Cr(VI) sur les composants du sol, ce qui empêche son absorption par les plantes [27]. Sous une forme adsorbée sur des hydroxydes métalliques, Cr est peu disponible pour les végétaux. La concentration en Cr des végétaux est donc principalement contrôlée par la concentration en Cr en solution dans le sol [28]. Comme pour de nombreux métaux, Cr est accumulé en quantité plus élevée dans les racines que dans les pousses [29]. Ces caractéristiques concordent avec les résultats de nombreux travaux [30;31].

L'ingestion de sels de Cr entraîne une inflammation massive du tube digestif, suivie d'une nécrose s'étendant de la bouche au jéjunum (douleurs abdominales, vomissements, diarrhées, hématuries). Les manifestations toxiques de Cr sont généralement attribuées aux dérivés hexavalents cancérogènes. Le chrome III est un composé naturel de l'organisme, mais il possède également une action toxique [28].

➤ **Cobalt (Co)**

Il est utilisé dans la composition de nombreux alliages avec des métaux comme Cr, Ni ou Cu, dans les industries électrique et automobile. Les fumées des centrales thermiques et des incinérateurs, les échappements des véhicules sont les principales sources anthropiques tandis que les sources naturelles proviennent des feux de forêts et des éruptions volcaniques [32].

Le cobalt est communément trouvé en association avec Ni. Les états d'oxydation que peut prendre Co sont : +II, +III et (rarement) +I. Des études ont été menées sur la façon dont la toxicité du Co affecte les microbes et les invertébrés du sol [33]. Elles ont révélé que Co est relativement toxique pour les plantes lorsqu'il est administré à des doses élevées [29]. Le calcium peut réduire la toxicité du Co pour les plantes en entrant en compétition pour les sites de liaison dans les cellules de la racine [29]. *Li et al. (2009)* [34] ont indiqué que les plantes peuvent accumuler de petites quantités de Co. Son absorption et sa distribution dépendent de l'espèce, elles sont contrôlées par des mécanismes différents [34].

Au niveau toxicité, le système respiratoire est la principale cible lors d'une exposition par inhalation [35]. L'absorption gastro-intestinale est variable (18 à 97 % de la dose administrée) et dépend de la dose, du composé et du statut nutritionnel [36].

➤ **Cuivre (Cu)**

Le cuivre est un oligo-élément essentiel pour les plantes et les animaux en faibles quantités. Sa teneur dans les minerais varie de 0,5 % à 5 % [37] et il est le premier minerai extrait dans le monde [38]. Il se présente sous forme de sels présents dans l'écorce terrestre [39]. La contamination des sols est principalement due au broyage des minerais de Cu, aux boues provenant des usines de traitement des eaux usées. Sa forte utilisation dans le secteur agricole en tant que composé principal de la bouillie bordelaise, produit phytosanitaire très utilisé en agriculture, peut être une source importante de contamination des sols en surface [40].

Les formes du Cu les plus couramment trouvées dans les roches sont les sulfites (chalcopyrite CuFeS_2), les hydroxycarbonates (malachite $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ et azurite $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$) et les oxydes (ténorite

CuO) [41]. Dans les sols, Cu se fixe préférentiellement sur la MO (cela concerne de 25 à 50 % du Cu), les oxydes de fer, de manganèse, les carbonates et les argiles minéralogiques [42]. *Lair et al. (2006)* [43] ont constaté que la sorption du Cu par la MO excède la sorption minérale de 6 à 13 fois. Une contamination en Cu du sol entraîne une exposition des racines *via* la solution du sol et l'imprégnation en Cu du végétal induit une diminution de la biomasse aérienne des plantes d'autant plus importante que la contamination est élevée. Ces diminutions seraient dues à des faibles niveaux de Ca dans les feuilles car le Ca affecte la division et l'élongation cellulaire. Il y a apparition de symptômes tels que les chloroses, les nécroses sur les feuilles [39].

Le cuivre est, dans de petites quantités, indispensable pour tous les organismes, mais avec l'augmentation de sa concentration il devient toxique. Il peut avoir une action toxique pour l'homme par inhalation, par ingestion, ou par les voies cutanées et oculaires [44]. Le cuivre est accumulé dans la cellule, qui augmente la production de protéines capables de séquestrer le métal contribuant ainsi à la détoxification [45]. L'ion libre Cu^{2+} et les hyoxocomplexes sont considérés comme les formes les plus toxiques [41].

➤ Fer (Fe)

Le fer est présent en abondance dans l'écorce terrestre (environ 5 % en masse), vraisemblablement sous forme d'oxydes minéraux complexes [46].

Cet oligo-élément est présent sous les deux formes Fe^{2+} et Fe^{3+} . Les facteurs susceptibles de diminuer la disponibilité du Fe dans les sols sont : un pH élevé, une forte teneur en argile et une faible teneur en MO [46]. Le fer présente une très forte réactivité grâce à son caractère redox sensible, sa capacité à être utilisé par les organismes vivants et ses capacités de sorption d'un certain nombre d'éléments traces [47]. Dans la majorité des sols, les oxydes de fer et de manganèse représentent la phase de rétention privilégiée de beaucoup de métaux. En effet, les ETMM, chargés positivement sous formes ioniques ou complexés, vont pouvoir être fixés sur les oxydes et hydroxydes par ionisation des groupes OH de surfaces [6].

Le fer est un élément essentiel pour tous les organismes vivants. Dans les plantes, il joue des rôles biochimiques variés et se trouve impliqué dans de nombreuses réactions enzymatiques comme au cours de la photosynthèse. L'absorption racinaire est contrôlée par les réactions de réduction du fer ferrique (Fe^{3+}) en fer ferreux (Fe^{2+}), de sorte que les facteurs du sol susceptibles d'influencer ces réactions (pH, potentiel redox) ont une répercussion sur la biodisponibilité du Fe. Le transfert foliaire est peu documenté [46].

➤ Nickel (Ni)

Le nickel est présent dans divers minerais tels que la chalcopryrite ou le pentlandite. Les sources anthropiques de Ni sont essentiellement la combustion de charbon ou de fuel, l'incinération des déchets, l'épandage des boues d'épuration, etc. [48].

Le nickel est présent en solution essentiellement sous forme Ni^{2+} . Il est soluble à un pH inférieur à 6-7 [21]. En général, l'absorption de Ni diminue habituellement à des pH élevés de la solution du sol en raison de la formation de complexes moins solubles [49]. La présence de cations tels que Ca^{2+} ou Mg^{2+} entraîne une diminution de l'adsorption du Ni sur les composés du sol, résultat de phénomènes de compétition [48]. La MO et son état de dégradation sont primordiaux pour le transport sol-plante du Ni, car la capacité d'échanges cationiques (CEC) est un facteur important dans la chimie du Ni. Les légumineuses ont tendance à plus accumuler le Ni que les autres familles végétales comestibles [48].

Les études chez l'homme indiquent que le système respiratoire est la cible principale de la toxicité du Ni par inhalation, 20 à 30 % du Ni inhalé pouvant être transféré dans le système sanguin [48]. Par voie cutanée, l'allergie au Ni est l'allergie de contact la plus fréquente chez les femmes [50].

➤ Plomb (Pb)

Le plomb est présent dans divers minéraux tels que la galène, la cérusite et l'anglésite [51]. Les

rejets atmosphériques en Pb proviennent du trafic urbain et routier mais également de l'incinération de déchets ménagers et municipaux [52].

Le plomb existe sous les états d'oxydation 0, +II et +IV. Mais dans l'environnement, il est principalement sous l'état +II [51]. L'affinité du Pb pour la MO et l'argile est importante [51]. Le plomb est un des éléments les moins mobiles des sols surtout ceux riches en MO. Le pH joue un rôle dans la mobilité du Pb. Plus le pH est faible plus Pb passe en solution. Le plomb est absorbé par les racines et est rapidement immobilisé dans celles-ci. En général les plantes accumulent peu de Pb, qui possède d'ailleurs des coefficients de transfert très faibles vers la biosphère [21]. Les dépôts atmosphériques de Pb sont la plus importante source de contamination des parties aériennes des plantes et plus précisément des légumes à feuilles.

Le plomb pénètre dans l'organisme essentiellement par voie digestive et par voie pulmonaire [51]. L'ingestion ou l'inhalation du Pb peuvent avoir divers effets toxiques aigus (anémie, troubles digestifs) et chroniques (atteintes du système nerveux, saturnisme des enfants) [51].

➤ Vanadium (V)

Le vanadium provient de minerais et de dérivés du pétrole, de déchets ou de produits usinés. Il est classé parmi les 22 éléments les plus répandus dans toute la lithosphère. La réalisation d'alliage avec des métaux est la principale source de production et d'émission de cet élément. La pétrochimie, les centrales thermiques, les bitumes et goudrons sont les principales sources anthropiques [53].

Le vanadium peut exister sous divers degrés d'oxydation : -I, 0, +II, +III, +IV et +V [54]. Sa mobilité augmente dans les sols neutres ou alcalins et diminue dans les sols acides [54]. La majorité du V est retenue dans les sols principalement en association avec la matière organique [54]. Cependant, V soluble présent dans les sols est facilement absorbé par les racines des plantes couramment sous une forme tétravalente ou pentavalente [56] puis peut être transféré aux parties aériennes et aux graines [57].

Chez l'homme, V induit essentiellement des effets locaux de type irritation des voies respiratoires et de la muqueuse oculaire [53].

➤ Zinc (Zn)

Le Zn et ses composés se trouvent naturellement dans les roches magmatiques, les sédiments argileux et les schistes. Les principaux minerais du Zn sont les minerais sulfurés, carbonatés et silicatés. Les apports anthropiques dans l'environnement résultent des activités minières et industrielles (raffinage, piles électriques, construction de toitures et gouttières, peinture antirouille...), des épandages agricoles (engrais phosphatés, lisier) mais aussi de l'incinération d'ordures ménagères et des eaux d'épuration [58].

Le zinc se trouve principalement à l'état d'oxydation +II dans l'environnement. Un pH élevé (> 7) permet une meilleure adsorption du Zn qui se complexe avec la MO. Les argiles peuvent retenir Zn assez fortement. La fraction Zn liée aux oxydes de fer et de manganèse est la plus facilement assimilable par les plantes [59]. Dans les tissus végétaux, la teneur en Zn est plus élevée dans les racines, suivie des feuillages, branches, et enfin du tronc principal ou de la tige [60].

Au même titre que Cu, c'est un oligo-élément essentiel pour les plantes et les animaux. Il assume des fonctions métaboliques essentielles, y compris la structure moléculaire des enzymes [61]. Chez l'homme, l'ingestion de composés de Zn provoque des troubles du système digestif, des modifications hématologiques ainsi que des lésions du foie, du pancréas et des reins. L'inhalation engendre une irritation et une inflammation pulmonaire [62].

Pour évaluer d'éventuelles contaminations de surface, le fond pédogéochimique naturel (FPGN) en ETMM a été déterminé par l'Institut Ecocitoyen sur l'ensemble du territoire de Ouest-Provence (Tableau 1) [63]. Pour mesurer ce FPGN, les concentrations en ETMM ont été mesurées dans les horizons profonds de chaque sol prélevé sur le territoire.

Tableau 1 : Présentation du fond pédogéochimique naturel du territoire du SAN Ouest-Provence pour chaque ETMM étudié et calculé à partir de concentrations mesurées dans les horizons inférieurs des sols échantillonnés (n=30).

| | As | Cd | Co | Cr | Cu | Ni | Pb | V | Zn |
|-------------------------------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Teneurs moyennes (mg.kg-1 MS) | 14,71 | 0,43 | 9,15 | 32,73 | 15,82 | 21,82 | 17,05 | 31,42 | 40,82 |

Excepté pour Cd et Cu, où une anomalie naturelle est observée, l'ensemble des ETMM sur les différents types de sols étudiés présente des concentrations naturelles représentatives de celles mesurées au niveau national dans le cadre du programme ASPITET [63].

1.2 . Les composés organiques

Les spécificités de comportement des composés organiques (dioxines, PCB et HAP) vis-à-vis du sol et des végétaux sont abordées ci-dessous.

➤ Dioxines (PCDD) - Furanes (PCDF)

Le terme « dioxines » désigne deux grandes familles, les dioxines (polychlorodibenzoparadioxines ou PCDD) et les furanes (polychlorobenzofuranes ou PCDF). Il existe de nombreux composés identifiés (75 PCDD et 135 PCDF, appelés « congénères ») en fonction du nombre et de la position des atomes de chlore qu'ils possèdent (**Figure 1**). Connus pour être émis lors de l'incinération des ordures ménagères, les dioxines et furanes sont aussi émis lors de processus industriels faisant intervenir de fortes températures comme la fabrication des métaux, notamment lors de l'agglomération de minéraux de fer et de charbon [64]. Selon le registre de l'IREP, la sidérurgie et la métallurgie, fortement représentées à Fos-sur-Mer, sont les principales activités industrielles émettrices de dioxines/furanes en France.

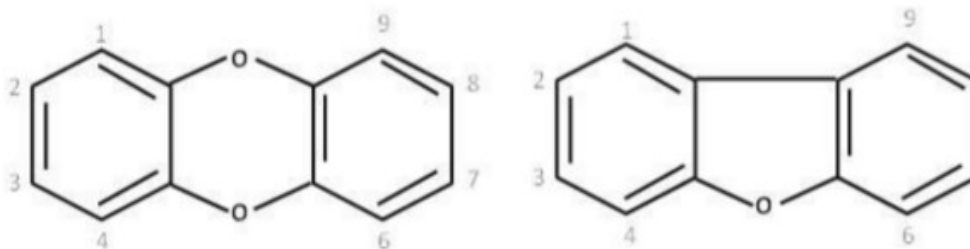


Figure 1 : Schéma d'une molécule de dioxine (PCDD) à gauche et d'une molécule de furane (PCDF) à droite - Les chiffres correspondent aux positions possibles des atomes de chlore [64]

La biodisponibilité des dioxines pour les plantes est fonction de la nature et de la quantité de MO dans le sol. Celle-ci aurait tendance à retenir les dioxines dans le sol [65]. Ainsi, ces molécules se fixent aux particules du sol et ne sont pas ou peu lessivées même lorsque la pluviosité est importante. Les dioxines présentes à la surface du sol peuvent être éliminées par volatilisation ou par photodégradation, ce qui représente des processus d'élimination importants pendant les chaudes journées d'été [66]. Dans l'atmosphère, les dioxines se retrouvent essentiellement associées aux particules plutôt que sous forme gazeuse à cause de leur faible pression de vapeur et leur fort coefficient de partage eau/octanol (K_{ow}). C'est notamment le cas des dioxines fortement chlorées, tandis que celles faiblement chlorées se retrouvent à

l'état gazeux en plus forte proportion. Par ailleurs, la partition air/particules des dioxines est d'autant plus en faveur de l'air que la température augmente [67]. Les dioxines se déposent ensuite, sous forme de gaz ou de particules sèches ou humides, sur le sol ou à la surface des plantes [68].

Parmi ces composés, 17 congénères sont reconnus toxiques. Il s'agit des congénères dont les positions 2, 3, 7 et 8 de la molécule sont substituées par des atomes de chlore [64], le 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxine étant l'une des dioxines les plus toxiques et retrouvée lors de l'accident Seveso en 1976. Ils ont en commun la propriété d'être fortement lipophiles, entraînant leur bioaccumulation dans la chaîne alimentaire [69]. La principale source d'exposition humaine aux dioxines est l'alimentation (90 %). Sa distribution dans l'organisme humain se fait en fonction de la teneur en graisse des différents tissus et de leur concentration en cytochromes P450, auxquels les dioxines se fixent d'autant mieux qu'elles sont plus chlorées [66].

➤ Polychlorobiphényles (PCB)

Même s'il a considérablement réduit ses émissions de PCB, le secteur de l'industrie manufacturière reste le principal émetteur de PCB vers l'atmosphère en France. Ce sont des hydrocarbures chlorés de synthèse composés d'un squelette biphenyle sur lequel un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont substitués par des atomes de chlore (de 1 à 10 atomes de chlore) (Figure 2) [64]. Les 209 congénères des PCB sont répartis selon 2 catégories établies selon leurs effets tétratogènes : (i) les PCB de type dioxine (PCB-dioxine like – PCB-DL) et (ii) les autres PCB (PCB non dioxine like – PCB-NDL).

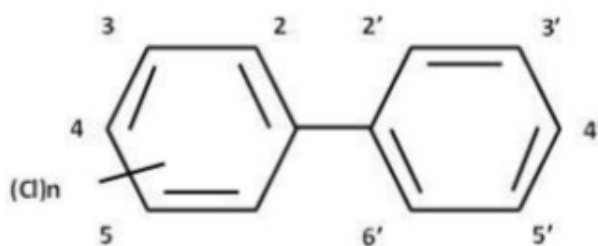


Figure 2 : Représentation d'une molécule de PCB [64]

Les plus toxiques sont ceux non substitués en position «ortho». Un groupe de 7 congénères est mesuré pour caractériser la présence des PCB dans un milieu. Ce sont des PCB indicateurs, qui sont très abondants dans l'environnement et présentent une forte persistance. Ils représentent ainsi près de 80 % des PCB totaux, il s'agit des PCB 118, 138, 153, 180, 28, 52 et 101 [64].

Les PCB sont faiblement mobiles dans les sols, du fait d'une faible solubilité dans l'eau et d'un K_{ow} élevé [70]. En conséquence, ces polluants sont persistants dans les sols. Leur lixiviation est faible, elle est plus importante pour les composés chlorés et/ou les sols dont la teneur en MO est faible. Dans les sols, la volatilité des PCB est liée au contenu en MO : elle sera plus importante dans les sols ayant une faible teneur en carbone organique [70].

➤ Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

Les HAP sont définis comme un groupe de composés comportant au moins deux noyaux benzéniques fusionnés et renfermant seulement des atomes d'hydrogène et de carbone (Figure 3). Les composés de la famille des HAP sont très nombreux. Dans les études environnementales, les spécialistes en considèrent plus particulièrement un petit nombre, censé représenter l'ensemble du groupe. La liste la plus souvent utilisée en France est celle définie par l'agence environnementale des Etats-Unis (Tableau 2). Ils sont formés par des combustions incomplètes ou par pyrolyse. Ils peuvent pénétrer dans le sol par les dépôts atmosphériques [71]. Les HAP sont des composés persistants, transportés sur de longues distances, et toxiques pour les organismes vivants [72].

Les HAP les plus lourds sont principalement retrouvés dans l'environnement sous forme particulaire, soit libres, soit, pour la majorité d'entre eux, adsorbés sur des poussières ou particules [73]. Toutefois, à température ambiante, les HAP peuvent également être à l'état gazeux ou liquide. Ces composés peuvent s'accumuler dans les végétaux en raison de leur affinité pour les lipides, ce qui représente une part importante des HAP dans l'environnement [74 ; 75]. Il a été démontré que, bien que les principales voies d'absorption des HAP comprennent les transferts air-feuilles et sol-racines, la première domine généralement [76]. Leur absorption foliaire dépend de paramètres physiologiques de la plante telles que la densité des stomates et la structure de la cuticule [72].

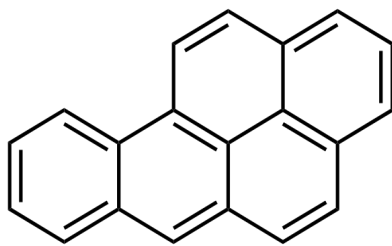


Figure 3 : Représentation du benzo(a)pyrène

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

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

II .Les voies de transfert des polluants métalliques chez les végétaux et l'influence du type de végétal

Les micro-contaminants ont accès aux plantes via trois voies : (i) l'absorption racinaire et foliaire à partir de solution aqueuse ; (ii) l'absorption de vapeurs atmosphériques ; (iii) le dépôt de sols et de poussières contaminés sur les cuticules végétales et la diffusion ultérieure des contaminants à travers les surfaces des plantes [77]. Cette partie aborde les différentes voies de transfert des polluants métalliques chez les différents végétaux.

II.1 . Pénétration par voie foliaire

En zones industrielles et urbaines, le dépôt atmosphérique d'éléments-traces a un impact direct sur leurs concentrations dans les parties aériennes des plantes [78 ; 79 ; 80]. Les ETMM peuvent être prélevés par le système foliaire et pénétrer dans la plante à travers les stomates ou la cuticule des feuilles [81] (Figure 4). Une partie des retombées atmosphériques, solubilisée par l'eau de pluie, peut traverser la cuticule des feuilles et des fruits [5]. Les facteurs de stress environnementaux (principalement la sécheresse) et la lumière du soleil affectent le mécanisme d'ouverture et de fermeture des stomates [83]. Les mécanismes de défense des stomates et des cuticules ne protègent pas complètement les feuilles de l'intrusion de solutés, ce qui peut occasionner par exemple l'absorption foliaire des polluants non-volatiles

[84] ou des produits phytosanitaires [85]. Les facteurs les plus importants affectant cette absorption sont le caractère lipophile, le poids moléculaire et la concentration des micropolluants sur la surface des feuilles [77]. Par ailleurs, l'absorption des ETMM dans l'air semble être étroitement liée à la pluviométrie [78] indiquant que les dépôts secs sont moins importants que l'absorption de dépôts humides de particules très fines [86]. *Birbaum et al. (2010)* [87] ont indiqué que de très petites particules sont incorporées dans les feuilles, tandis que de gros agglomérats sont piégés sur la surface de la cire.

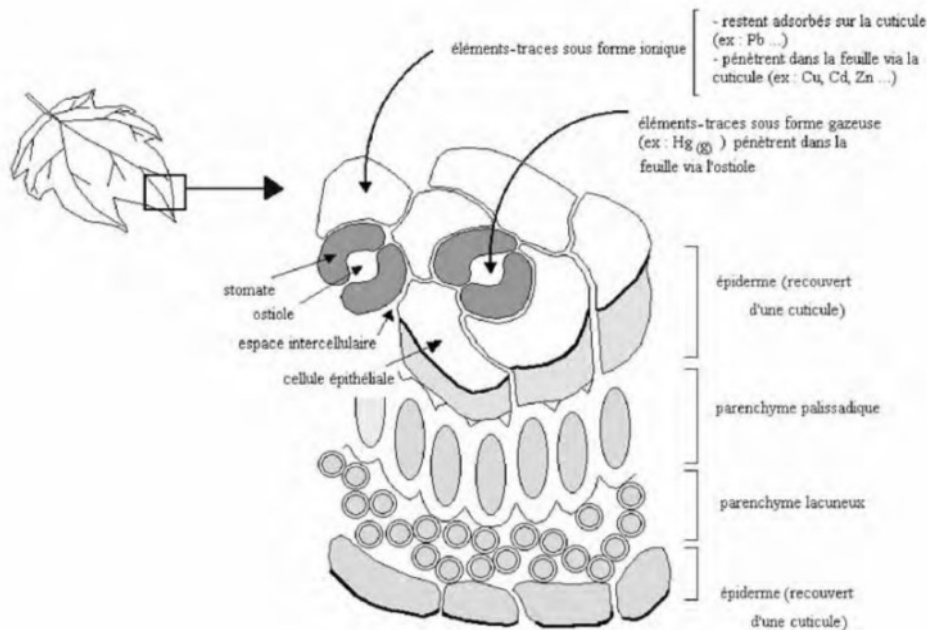


Figure 4 : Coupe transversale d'une feuille montrant les voies de pénétration des éléments traces [82]

L'exposition des plantes d'essai dans une zone polluée fournit des informations sur l'accumulation des éléments traces dans l'air dans différentes parties de la plante. Ces expériences de biosurveillance ont abouti à des relations mathématiques entre les dépôts atmosphériques et la concentration des ETMM dans les légumes [17]. Plus spécifiquement, le dépôt atmosphérique est la plus importante source de contamination au Pb des parties aériennes des plantes [88], tandis que la contribution de la teneur en Pb du sol dans les cultures est très faible. *Hovmand et al. (1983)* [89] ont constaté que 37-52 % du Cd dans les carottes provenaient de l'absorption atmosphérique et avaient été transportés dans tout le végétal. *Reid et al. (2003)* [90] ont appliqué du Cd sous forme de $^{109}\text{CdCl}_2$ sur des feuilles de pomme de terre et ont constaté que l'élément entré dans le phloème et était transporté vers les organes de stockage.

Ainsi, plusieurs paramètres ont une influence sur le prélèvement foliaire des ETMM [5] :

- La forte densité des stomates ;
- L'humidité des dépôts ;
- L'humidité relative, plus elle est importante plus le prélèvement des métaux à travers la cuticule est accentué. En effet, la cuticule est alors plus ouverte et plus gonflée. Une humidité excessivement basse cause également des précipitations des métaux à la surface des feuilles ;
- La nature des ETMM, ceux-ci sont absorbés par les feuilles à des degrés divers, selon les espèces métalliques impliquées ;
- L'espèce végétale considérée, qui présente une cuticule et donc une perméabilité particulière ;
- Les stress environnementaux (pH, effets toxiques des ETMM, etc.) affectent également la

perméabilité et donc le prélèvement des métaux par les feuilles.

Cependant, le passage des ETMM par la voie foliaire est encore mal connu et son importance reste controversée [91].

II.2 . Prélèvement par voie racinaire

II.2.a . Phénomènes d'absorption racinaire

Pour pouvoir être prélevé, le contaminant doit nécessairement être en contact ou à proximité de la racine, dans la rhizosphère. Celle-ci contient les éléments minéraux et organiques du sol susceptibles d'entrer dans la racine, des constituants excrétés par les racines (comme des ion H⁺) et des micro-organismes [92]. Les ETMM présents dans le sol sont distribués sur les différentes phases du sol, ils peuvent être [6] :

- Substitués dans des réseaux cristallins de minéraux ;
- Adsorbés sur les particules minérales ou organiques du sol ;
- Adsorbés ou inclus sur les oxydes, hydroxydes, carbonates ;
- Incorporés ou séquestrés dans les résidus végétaux et animaux ;
- Sous forme hydrosoluble dans la solution du sol => mobile et donc plus biodisponible.

Le prélèvement des ETMM par les racines est sous l'influence de facteurs liés au sol : le pH, le potentiel d'oxydoréduction (Eh) et la capacité d'échange cationique (CEC) sont les plus importants. La modification de ces facteurs influe notamment sur l'offre du sol en changeant la forme chimique des éléments-traces. Pour une même offre du sol, différentes plantes ne prélèvent pas les mêmes quantités d'éléments-traces. Il existe un effet espèce végétale, avec des espèces qui accumulent certains éléments-traces et d'autres capables de les exclure [5].

II.2.b . Capacité de translocation dans la plante et stockage

Le transport vers les parties aériennes de la plante est effectué par le xylème (ce transport est appelé translocation). Pour arriver jusqu'au xylème (c'est-à-dire des cellules racinaires externes au xylème), les espèces chimiques peuvent suivre plusieurs trajets [92] (**Figures 5 et 6**) :

- par voie apoplasmique : les espèces circulent entre les cellules dans les espaces existants entre les parois cellulosesiques et dans ces mêmes parois ;
- par voie symplasmique : les espèces traversent la membrane plasmique d'une cellule puis circulent de cellules en cellules.

Une fois dans le xylème, les éléments métalliques sont présents soit sous forme d'ions hydratés, soit complexés [93]. Ils deviennent alors disponibles pour l'ensemble de la plante. Ils peuvent ainsi s'accumuler dans certaines parties ayant des fonctions de stockage [92] telles que les vacuoles. La répartition des éléments-traces au sein de la plante est étroitement liée à l'espèce végétale. Parmi les plantes accumulatrices, certaines le sont pour un élément spécifique, alors que d'autres ont tendance à accumuler plusieurs éléments (comme la laitue) [5]. Plus spécifiquement, des études [94 ; 95 ; 96] ont montré que Cr et Pb ne sont pas facilement transférés dans la biomasse végétale aérienne étant principalement stockés dans les cellules des racines, tandis que Zn est facilement accumulé dans les tissus foliaires [97 ; 98]. Le cadmium est relativement mobile dans les plantes [99], il est facilement transféré vers les parties aériennes de la plante après l'absorption racinaire. Le cuivre est facilement adsorbé par les parois cellulaires, mais a une faible mobilité dans la plante d'où son accumulation dans les racines après absorption [99].

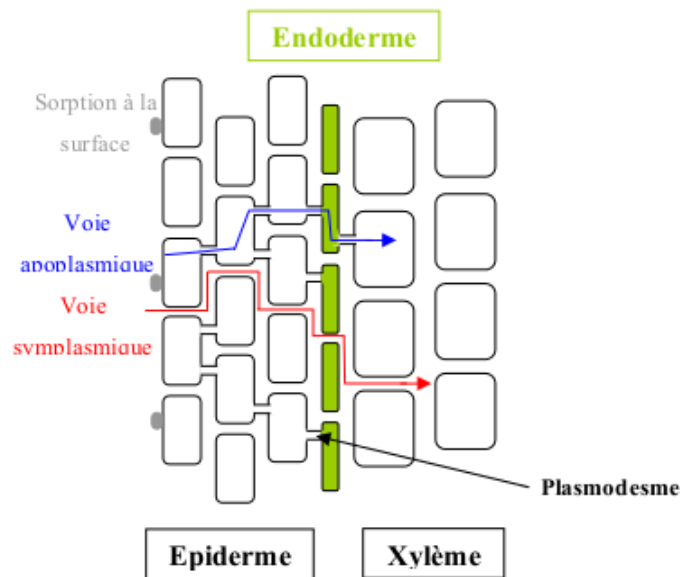


Figure 5 : Schéma de principe de l'absorption d'éléments par la plante [92]

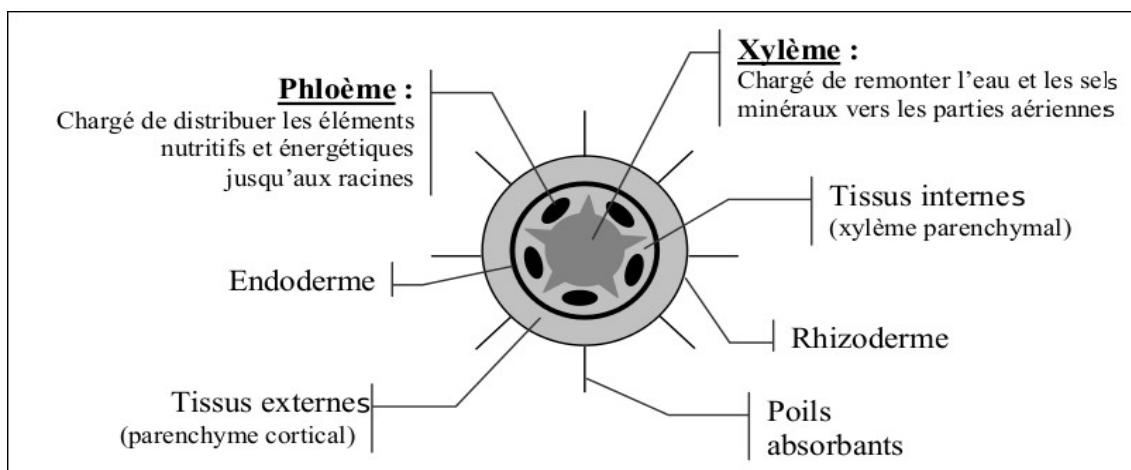


Figure 6 : Schéma d'une coupe de racine d'une plante [92]

II.2.c . Excrétion racinaire

La capacité des plantes à émettre des exsudats racinaires dépend des espèces et des cultivars [81]. Les racines contribuent à l'abaissement localisé du pH par l'excrétion d'ions H^+ [92]. Elles peuvent ainsi libérer des acides organiques ou aminés, des mucilages, des cellules mortes, de l' O_2 et du CO_2 , ce qui a pour effet de changer les propriétés du sol comme une diminution de son pH, par exemple, qui permet alors d'accroître la biodisponibilité des ETMM du sol et donc leur prélèvement par la plante [91]. La présence de carbone dans les exsudats racinaires peut permettre la multiplication du nombre de micro-organismes dans la rhizosphère. Ces micro-organismes peuvent également modifier le statut des ETMM dans la rhizosphère (minéralisation de la MO, complexation des ETMM, etc.), augmentant ou diminuant ainsi leur absorption par les racines [100 ; 91].

III .Réglementation française des ETMM et des composés organiques dans les sols et les végétaux

III.1 . Réglementation des polluants métalliques et organiques dans les sols en France

Pour la problématique de la pollution des sols, l'Etat demande de se référer aux textes législatifs relatifs aux boues d'épuration en agriculture (Directive 86/278/CEE du Conseil, du 12 juin 1986). Ce texte a pour objectif de maîtriser les teneurs et les flux en ETMM des boues. Les teneurs limites en élément-traces prévues dans la réglementation française sont présentées dans le tableau suivant [101] (Tableau 3).

Tableau 3 : Teneurs limites en ETM concernant la qualité des boues admises à l'épandage agricole

| ETM | Teneurs limites dans les boues d'épandage réglementation française (mg.kg ⁻¹ MS) Arrêté 08/01/98 |
|-------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Cd | 10 |
| Cr | 1000 |
| Cu | 1000 |
| Hg | 10 |
| Ni | 200 |
| Pb | 800 |
| Zn | 3000 |
| Cr+Cu+Ni+Zn | 4000 |

Tableau 4 : Teneurs maximales en ETM dans les sols permettant l'épandage des boues [101]

| ETM | Teneurs limites réglementation française (mg.kg ⁻¹ MS de sol) Arrêté 08/01/98 |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Cd | 2 |
| Cr | 150 |
| Cu | 100 |
| Hg | 1 |
| Ni | 50 |
| Pb | 100 |
| Zn | 300 |

Les sols recevant des épandages de boues doivent être caractérisés par un pH>5 et des teneurs en ETM inférieures aux concentrations présentées dans le **Tableau 4**.

Concernant les polluants organiques, des teneurs limites ont été introduites pour les micropolluants organiques les plus persistants dans l'environnement : HAP et PCB. Ces prescriptions vont au-delà des exigences de la Directive Européenne 86/278. Les valeurs limites de qualité en Composés Traces Organiques ci-dessous sont issues des travaux du Conseil Supérieur d'Hygiène Publique de France (CSHPF) [101] (Tableau 5).

Tableau 5 : Limites de qualité en Composés Traces Organiques

| Composés organiques | Teneur limite réglementaire française (mg.kg ⁻¹ MS) |
|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| Total des 7 principaux PCB (28,52,101,118,138,153,180) | 0,8 |
| Fluoranthène | 5 |
| Benzo(b)fluoranthène | 2,5 |
| Benzo(a)pyrène | 2 |

III.2 . Réglementation des polluants métalliques et organiques dans les végétaux en France

Les contaminants généralement observés dans les aliments en doses excessives exercent une toxicité chronique. Ceci signifie que des effets néfastes peuvent survenir lorsqu'une personne ou une population est exposée de façon répétée à des doses supérieures aux doses de sécurité (valeurs toxicologiques de référence ou VTR). C'est pourquoi, afin de protéger le consommateur, le règlement européen n°1881/2006 définit des teneurs maximales pour les parties comestibles des denrées pour les contaminants les plus courants : mycotoxines, dioxines, PCB, Pb, Hg, Cd, Sn, HAP et 3-MCPD. L'**Annexe 2** présente les teneurs maximales en Pb et Cd dans le cas des végétaux étudiés lors de cette étude.

Dans le cas des autres ETMM et des composés organiques, il n'existe pas actuellement de réglementation française les concernant pour ces différents végétaux. Ainsi, pour connaître les éventuels risques sanitaires dues aux teneurs mesurées dans ces végétaux, ces dernières sont comparées à la dose journalière admissible (DJA). Elle correspond à la dose maximale d'une substance (exprimée en mg par kg de poids corporel et par jour) à laquelle une personne peut être exposée de façon répétée tout au long de la vie sans risque pour la santé. C'est une valeur de sécurité d'exposition. A partir d'études toxicologiques chez l'animal, une dose de sécurité en deçà de laquelle aucun effet n'est observé est déterminée et le risque est ainsi considéré comme nul pour la santé. Sur la base de cette valeur, un coefficient de sécurité, la DJA, est calculé. Celui-ci, fixé à 100, tient compte de la variabilité intra-espèce (différence de réponse entre deux individus) et inter-espèce (passage de l'animal à l'homme). Le caractère protecteur de ce facteur de 100 a été vérifié par de nombreuses études toxicologiques comparatives [102].

III.2.a . Le cas des ETMM

L'**Annexe 3** répertorie les VTR à seuil pour une exposition « orale » de chaque ETMM publiées par l'**INERIS (2009) [103]**. Un polluant peut être présent dans une matrice (sol ou végétal) qui, une fois ingérée, 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 [104]. Ces composés sont donc plus ou moins absorbables par le tube digestif selon leur forme chimique et selon la composition des aliments (**Tableau 7**). Leur toxicité est également variable ; par exemple Ni, Zn et Co sont peu toxiques pour l'homme.

III.2.b . Le cas des composés organiques

L'**Annexe 4** répertorie les VTR à seuil pour une exposition « orale » des composés organiques publiées par l'**INERIS**.

Partie 2: Matériels et méthodes

Cette partie présente majoritairement la mise en place de la deuxième phase de l'étude, la première phase n'étant pas le sujet principal de ce rapport.

I. Zones d'étude

Le territoire du SAN Ouest Provence se situe dans le département des Bouches du Rhône (13) dans le sud-est de la France. La première partie de cette étude s'est déroulée sur six communes (Grans, Cornillon-Confoux, Miramas, Istres, Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône) dans des jardins collectifs et privés. Elle a consisté en la mise en culture de six plants de salade dans quatre parcelles de jardins par ville. Quant à la phase II, elle a été réalisée au sein de l'école primaire Gérachios, sur la commune de Fos-sur-Mer, à proximité de la zone industrialo-portuaire (ZIP) (**Figure 7**).



Figure 7 : Localisation du site d'étude

II .Mise en place de l'étude

II.1 . Mise en culture des plants de végétaux

Les objectifs de cette étude étant de déterminer l'influence du type de végétal et des voies d'absorption des polluants sur le transfert sol/plante/atmosphère, différentes expérimentations de terrain ont été mises en place.

Pour déterminer l'influence du type de végétal dans la bioaccumulation des polluants organiques et métalliques, différents végétaux ont été mis en culture en plein sol à l'école Gérachios (**Figure 8**) :

- des légume-feuilles, laitues (Batavia) - *Lactuca sativa* ;
- des légume-fruits, fèves - *Vicia faba*;
- des légume-racines, radis - *Raphanus sativus*.

Pour chaque végétal, six répliquats de plants ont été réalisés.



Figure 8 : Rangées des laitues, des fèves et des radis en plein sol

Pour comparer les voies d'absorption foliaires et racinaires des contaminants, des laitues *Batavia* ont été mises en culture dans des jardinières contenant du sol terreau certifié NFU 44-551 ou du sol contaminé prélevé sur un site industriel de la région et tamisé à 2 mm, permettant ainsi une exposition racinaire différente. Les jardinières ont été recouvertes d'un film protecteur contre les retombées atmosphériques (Nortene, Geotex 100) comme l'illustre la **Figure 9**. Elles ont été mises à 50 cm de hauteur pour éviter la contamination des laitues par les poussières du sol. Six répliquats ont été plantés pour chaque condition. Ces laitues pourront être comparées à celles cultivées en plein sol.



Figure 9 : Laitues dans les jardinières avec du sol terreau (à gauche) ou du sol pollué (à droite)

Tous les plants ont été arrosés tous les deux jours avec 500 ml d'eau du réseau de la commune de Fos-sur-Mer. Cet arrosage a pu être adapté selon les conditions météorologiques. L'expérimentation a duré sept semaines, du mercredi 8 avril au mercredi 27 mai 2015.

II.2 . Relevés atmosphériques

Pendant toute la période de culture des végétaux, des relevés atmosphériques ont été réalisés. Le dispositif comprend une jauge Owen, un appareil de mesure en continu du nombre et de la taille des particules et un préleveur de particules, ces deux derniers étant disposés dans une remorque climatisée à 20 °C.

Pour déterminer les retombées atmosphériques par unité de surface sur toute la période de culture, deux jauges plastiques de 20 cm² de surface ont été installées le jour de la mise en culture sur le site pour la collecte des particules atmosphériques (**Figure 10**). Ces deux jauges permettront d'une part, le dosage des métaux et métalloïdes et, d'autre part, le dosage des polluants organiques (HAP, PCB, dioxines/furanes). Elles ont été disposées à 1m80 de hauteur pendant toute la durée de l'expérimentation pour éviter la prise en compte des poussières de sol.



Figure 10 : (a) Jauge Owen (b) SMPS (c) DA-80 (d) Filtre quartz

La mesure du nombre et de la taille des particules est assurée par un compteur de particules à condensation (CPC) équipé d'une colonne permettant de séparer les particules selon la taille (analyseur différentiel par mobilité électrique, DMA). Un neutraliseur bipolaire électrique (DBD, dielectric barrier discharge) permet de placer les particules à l'équilibre de Boltzmann avant leur séparation en fonction de la taille. L'ensemble, illustré sur la **Figure 10**, est généralement nommé SMPS (Scanning mobility particle sizer). L'appareil utilisé ici est un modèle CPC 5416 (Grimm, Allemagne) équipé d'une longue DMA de type « Vienna ». Il permet la mesure du nombre de particules sur une gamme allant de 0,01 à 150 000 particules.cm⁻³ par classe de taille. Ici, on sépare les particules selon 45 classes de tailles entre 10 et 1 100 nm. Avec 45 classes de tailles, configuration classiquement utilisée en mesure atmosphérique environnementale, la durée de la mesure est de 1 min. Enfin, l'air a été échantillonné au moyen d'un tuyau en polypropylène de 4,8 mm de diamètre, classiquement utilisé pour les appareils de mesure des gaz, connecté à une tête de prélèvement gaz simplement protégée des intempéries par un chapeau en inox.

Le système dispose également d'un préleveur HVS DA-80 (Digitel, Suisse) permettant de collecter les particules atmosphériques sur filtre quartz sur une durée de 24 h (**Figure 10**) sur toute la période de culture. Celui-ci est connecté à un capteur ultrasonique à deux dimensions WMT 520 (Vaisala, Finlande) permettant l'enregistrement des données météorologiques de vent. Sur le site est aussi installé un capteur pour la mesure en continu des conditions météorologiques (température, humidité relative et pression

atmosphérique).

L'exploitation et l'interprétation des données ont été réalisées au moyen du logiciel R (R Core Team, 2015) et du package openair (Carslaw, 2012). Précisons que l'ensemble des données météo, de mesures et de prélèvements atmosphériques, sont toutes exprimées en heures locales. Ces mesures permettent ainsi d'évaluer l'exposition atmosphérique des végétaux et sols cultivés.

III .Échantillonnage des végétaux et des sols

Lors de la récolte, les différents végétaux ont été échantillonnés en séparant les différents tissus végétaux (racines, feuilles et fruits) de chaque plant à l'aide d'un couteau en céramique pour éviter toute contamination. Les échantillons végétaux destinés à l'analyse des composés organiques ont été conditionnés dans des bacs en aluminium et ceux destinés à l'analyse des ETMM dans des sachets plastiques. Ces échantillons ont ensuite été conservés à 4 °C (**Figure 11**). Chaque échantillon a été pesé dans le Laboratoire de l'Institut Ecocitoyen pour mesurer la biomasse totale fraîche et ainsi déterminer la teneur en eau de chaque végétal.



Figure 11 : Échantillonnage des végétaux en séparant les différents tissus végétaux

Concernant le sol de l'école Gérachios, trois échantillons de 250 g par rangée ont été prélevés à la tarière jusqu'à 15 cm de profondeur. Pour le sol terreau et le sol pollué, un échantillon de 250 g a été réalisé par jardinière.

Les échantillons ont été nommés en utilisant une nomenclature simple et logique. La nomenclature des sols est la suivante : « S1 » pour le terreau, « S2 » pour le sol de Gérachios et « S3 » pour le sol pollué. La nomenclature des salades suit la même logique : « S1-S » pour les salades cultivées sur le terreau ; « S2-S » pour celles cultivées sur le sol de Gérachios ; « S3-S » pour celles cultivées sur le sol pollué. Concernant les végétaux cultivés sur le sol de Gérachios, leur dénomination commence par « S2 » puis la lettre qui suit indique s'il s'agit d'une salade (S), d'un radis (R) ou d'une fève (F). Enfin, pour distinguer les tissus végétaux, la notation suivante est utilisée : « F » pour feuille, « R » pour racine et « Fr » pour fruit. C'est sous cette nomenclature que les résultats seront présentés dans la suite de ce rapport.

IV .Prétraitement et analyse des échantillons de sols, de végétaux et de filtres

IV.1 . Prétraitement des échantillons de sols et de végétaux

IV.1.a . Les échantillons végétaux



Figure 12 : (a)Lavage des tissus végétaux (b)Lyophilisation des laitues
(c)Lyophilisation des racines (d)Broyeur à bille

Avant la phase analytique, les échantillons végétaux doivent subir un prétraitement, phase réalisée à l'Institut Ecocitoyen. En voici les différentes étapes :

- (1) Pour l'ensemble des conditions et des réplicats, chaque tissu végétal a été lavé à l'eau du réseau pour éliminer les plus grosses particules de sols puis rincé trois fois à l'eau distillée (**Figure 12 (a)**).
- (2) Les tissus végétaux ont ensuite été découpés en petits morceaux et 50 g de chaque tissu ont été échantillonnés par la méthode de quartage et pesés avec la balance de précision.
- (3) Chaque échantillon de 50 g a ensuite été congelé à -20 °C puis lyophilisé (Christ alpha 1-4) jusqu'à une perte de masse inférieure à 5 % en 24 h. La lyophilisation permet d'éliminer l'eau des échantillons à basse température (-55 °C) et sous-pression réduite par sublimation (**Figure 12 (b) et (c)**).
- (4) Les masses sèches de chaque tissu ont été pesées à la balance de précision pour la mesure de la teneur en eau.
- (5) Les échantillons ont ensuite été broyés en poudre fine à l'aide d'un broyeur à bille (Retsch MM400 ; fréquence 25 Hz ; 2,5 min) (**Figure 12 (d)**).
- (6) Des échantillons composites ont été réalisés selon la logique suivante :
 - Pour l'analyse des composés organiques, 1 g d'échantillon de chaque réplicat par tissu végétal

- et par condition a été introduit dans un tube en polypropylène stérile ;
- Pour l'analyse des ETMM, 2 g d'échantillon de chaque réplikat par tissu végétal et par condition ont été introduits dans un tube en polypropylène. Pour les analyses, les échantillons composites ont été sous-échantillonnés trois fois pour des réplikats analytiques ;
 - La masse restante des réplikats est conservée à l'Institut Ecocitoyen à -20 °C en attendant d'éventuelles analyses complémentaires.
- L'ensemble des échantillons composites est stocké à -20 °C en attendant leur minéralisation.

IV.1.b . Les échantillons de sols

Tout comme les échantillons végétaux, les échantillons de sols doivent subir un pré-traitement. Des échantillons composites pour chaque type d'analyse ont été réalisés :

- Pour l'analyse des composés organiques, 50 g de sols par jardinière (pour S1 et S3) ou par rangée (pour S2) ont été introduits dans un bac en aluminium selon la méthode de quartage (**Figure 13**). Au total, trois échantillons de sols ont été réalisés (un par condition, S1, S2 et S3). Ces échantillons ont été envoyés au Laboratoire de la Drôme pour pré-traitement et analyse des PCB, HAP (Cf. **Tableau 2** pour la liste des HAP analysés) et dioxines/furanes.
- Pour l'analyse des paramètres pédochimiques (pH, COT, azote total, CEC, granulométrie 5 fractions), un échantillon de 200 g de sols par jardinière ou par rangée a été sélectionné par la méthode de quartage. Au total 9 échantillons ont été réalisés (3 par condition). Les échantillons ont ensuite été séchés à 40 °C, jusqu'à une perte de masse inférieure à 5 % en 24 h, puis tamisés à 2 mm avant l'envoi au Laboratoire Développement Méditerranée pour analyse. Les analyses ont été réalisées selon les normes : NF X13-117 pour le pH ; NF ISO 10694 pour COT ; NF ISO 13878 pour l'azote total ; NF X31-130 pour la CEC ; et NF X31-107 pour la granulométrie 5 fractions.
- Pour l'analyse des ETMM, un échantillon de 100 g a été réalisé par jardinière (3 S1 et 3 S3) et par rangée (3 S2) en utilisant la méthode de quartage, au total 9 échantillons ont été réalisés (3 par condition). Ces échantillons ont ensuite été séchés à 40 °C (pour éviter l'évaporation de certains éléments chimiques) jusqu'à une perte de masse inférieure à 5 % en 24 h puis tamisés à 2 mm (**Figure 14**). Environ 3 g de la fraction inférieure à 2 mm ont été sélectionnés selon la méthode de quartage et broyés à l'aide d'un mortier en agate pour l'analyse des fractions totales des ETMM.

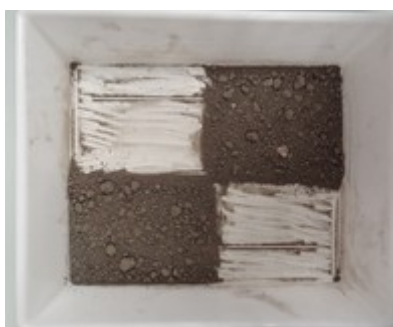


Figure 14 : Échantillonnage par la méthode de quartage

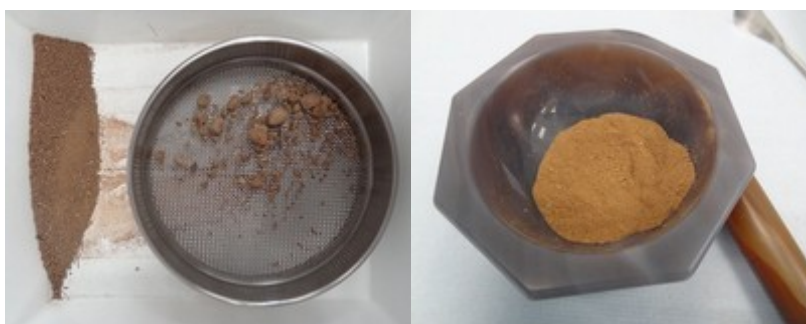


Figure 13 : Tamisage (à gauche) et broyage (à droite) du sol

Lors de cette étude, seules les analyses en ETMM ont été réalisées par l'Institut Ecocitoyen en collaboration avec le CEREGE (Aix-Marseille Université, CNRS, Collège de France), l'analyse des paramètres pédochimiques et des contaminants organiques ayant été réalisée par un laboratoire extérieur (Cf. ci-dessus). Pour l'analyse des ETMM par ICP-AES ou ICP-MS (méthode et fonctionnement décrits plus tard),

une première étape de mise en solution de l'échantillon est nécessaire. Différents protocoles d'attaque ont été utilisés pour extraire la fraction totale (minéralisation acide), la fraction biodisponible (mise en solution dans une solution enrichie en DTPA) et la fraction bioaccessible (extraction à l'aide d'une solution gastrique). Ces protocoles sont détaillés en **Annexes 5, 6, 7 et 8**.

IV.2 . Minéralisation totale des échantillons de sol

La minéralisation totale des échantillons de sol a ainsi été réalisée par voie acide avec l'«eau régale» (norme AFNOR X 31-151) utilisant l'acide nitrique (HNO_3 - 1/3) et l'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 en téflon sont ensuite introduits dans des réacteurs et placés dans un four micro-onde (Mars 5 CEM). Le cycle de chauffage est le 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 est ensuite passé sur un filtre 0,45 μm en acétate de cellulose. L'éluat est placé dans un flacon en polyéthylène et dilué avec 30 mL d'eau milliQ. Dans l'attente de l'analyse ICP-AES, les échantillons sont conservés à 4 °C. Un standard et un blanc sont réalisés pour chaque série de minéralisation. Le standard permet de vérifier la bonne minéralisation des échantillons et le blanc de mesurer les impuretés des solvants.

IV.3 . Minéralisation totale des échantillons végétaux

La minéralisation totale des échantillons végétaux, inspirée par celle proposée par [Barbaste \(2004\) \[105\]](#), 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 saviglax 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 est ensuite filtré à 0,45 μm avec un filtre en acétate de cellulose. L'éluat est placé dans un flacon en polyéthylène et dilué avec 20 mL d'eau milliQ. Dans l'attente de l'analyse ICP-MS, les échantillons sont conservés à 4 °C. Un standard et un blanc sont réalisés pour chaque série de minéralisation.

IV.4 . Minéralisation des échantillons de sols et végétaux pour l'analyse de la fraction bioaccessible

Le test *in vitro* Unified Barge Method (UBM) consiste à simuler les processus physico-chimiques de la digestion humaine chez le jeune enfant, en s'appuyant sur des extractions successives à l'aide de solutions digestives [\[106\]](#). La composition et la réalisation de ces solutions sont données en **Annexes 7 et 8**, elles ont été préparées la veille du test. Avant la mise en contact avec les échantillons de sols et de végétaux, ces solutions sont 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 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 end-over-end dans une étuve à 37 °C pendant 1 h. Les tubes destinés à l'analyse de la phase gastrique sont centrifugés à 2500 g pendant 7 min et le surnageant est 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 et mis en rotation sur une table end-over-end pendant 4 h à 37 °C. Les échantillons ont également été centrifugés et le surnageant filtré et conservé à 4 °C.

IV.5 . Minéralisation des échantillons de sols pour l'analyse de la fraction biodisponible

L'utilisation du DTPA pour évaluer la biodisponibilité des ETMM dans les sols calcaires a fait l'objet de nombreuses publications [107]. La solution d'extraction est constituée d'acide diéthylène triamine pentaacétique (DTPA) à 0,005 mol.L⁻¹, de triéthanolamine (TEA) à 0,1 mol.L⁻¹ et de CaCl₂ à 0,01 mol.L⁻¹, le pH doit être maintenu à 7,3. La présence de DTPA et CaCl₂ dans la solution d'extraction permet d'éviter une dissolution excessive de CaCO₃ et la libération trop importante de métaux [107]. 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 mol.L⁻¹. Le mélange est agité pendant 2 h à 120 tr/min dans une chambre à 20 +/- 2 °C. 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 µm en acétate de cellulose préalablement rincé avec 50 mL d'eau miliQ.

IV.6 . Minéralisation des échantillons de filtres du DA-80 et de la jauge Owen

IV.6.a . Filtres du DA-80

Tableau 6 : Périodes d'exposition de chaque échantillon de filtres

| Échantillons de filtres | Périodes | Nombre de filtres |
|-------------------------|-------------------|-------------------|
| F1 | 08/04/15-21/04/15 | 10 |
| F2 | 22/04/15-05/05/15 | 14 |
| F3 | 06/05/15-19/05/15 | 13 |
| F4 | 20/05/15-27/05/15 | 8 |
| F1 à F4 | 08/04/15-21/04/15 | 45 |

Les filtres du DA-80 présentent les teneurs en ETMM prélevés sur 24h. Chaque filtre a été poinçonné d'une surface de 11,30 cm² et regroupé en 4 échantillons composites de filtres pour obtenir une quantité de particules sur 15 jours de prélèvement selon le **Tableau 6**. Les échantillons composites ont ensuite été minéralisés par voie acide (eau régale) au Laboratoire de la Timone à l'Université Aix-Marseille.

IV.6.b . Filtres de la jauge Owen

Pour récupérer l'ensemble des particules retombées dans la jauge Owen, la jauge a été rincée avec 4 rinçages de 250 mL d'eau distillée acidifiée à 2 %. Après chaque rinçage, l'eau a été filtrée sous vide sur un même filtre en acétate de cellulose pesé préalablement avant la filtration. Le filtre a ensuite été séché à température ambiante et pesé pour en déterminer la masse de particules atmosphériques récoltées. Le filtre a ensuite été minéralisé par voie acide à l'aide de l'eau régale. Dans l'attente de l'analyse ICP-MS, les échantillons sont conservés à 4 °C.

IV.7 . Analyses des échantillons

IV.7.a . Analyses par ICP-AES

L'analyse des échantillons de sols minéralisés et filtrés pour déterminer les teneurs totales en ETMM a été réalisée par ICP-AES ou spectrométrie par torche à plasma (Intructively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy). Cette technique analytique est très sensible et permet de mesurer la teneur de près de 70 éléments du tableau périodique présents en solutions aqueuses à des concentrations allant des traces (ppb) au %. Elle consiste à ioniser les éléments en injectant l'échantillon dans un plasma d'argon. Avec le plasma, dont la température est très élevée (2000 à 3000 °C), l'objectif est de casser les édifices

moléculaires et de faire passer l'élément à doser sous forme de vapeur atomique. Sous l'effet des températures élevées, certains des atomes seront excités et verront leurs électrons passer à des niveaux d'énergie supérieurs. Les niveaux excités sont instables et le retour au niveau fondamental d'énergie conduira à une libération d'énergie sous forme d'un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde caractéristique de l'atome qui se désexcite. C'est la mesure de cette émission à une longueur d'onde caractéristique de l'atome à mesurer qui est à la base de la spectrométrie d'émission atomique. L'intensité est fonction de la concentration de l'élément, qui peut donc être déterminée par l'utilisation de droites d'étalonnage réalisées en parallèle.

IV.7.b . Analyses par ICP-MS

La spectrométrie de masse utilisant un plasma inductif comme source d'excitation (ICP-MS) est actuellement la technique multi-élémentaire la plus performante permettant d'obtenir une information quantitative quasi exhaustive sur la composition d'un échantillon. La grande sensibilité des instruments, associée à un très faible bruit de fond du système de détection, permet d'obtenir, pour la plupart des éléments recherchés, des limites de quantification plus faibles que celles obtenues par d'autres techniques [76]. Le principe du spectromètre est basé sur la séparation des éléments en fonction de leur charge et de leur masse. L'ensemble des échantillons de végétaux, de filtres et de sols (excepté les échantillons de sols minéralisés pour la mesure de la fraction totale en ETMM) ont été analysés par ICP-MS.

V .Mesure de la biomasse végétale et de la teneur en eau

Après la récolte des plantes, les biomasses aérienne et racinaire ont été déterminées pour chaque réplicat de plants. Les différents tissus végétaux ont donc été pesés avant et après leur passage au lyophilisateur pour déterminer leurs masses fraîches (MF) et sèches (MS). La teneur en eau (θ_{eau}) de chaque tissu a été calculée à partir de ces masses, selon le calcul suivant :

$$\theta_{\text{eau}} = \frac{\text{MF} - \text{MS}}{\text{MF}} \times 100$$

Afin de comparer les concentrations mesurées avec la réglementation, ces teneurs doivent être converties en $\text{mg.kg}^{-1}\text{MF}$, selon le calcul suivant :

$$[\text{ETMM}](\text{mg/kgMF}) = \frac{[\text{ETMM}](\text{mg/kgMS}) \times (100 - \theta_{\text{eau}})}{100}$$

VI .Détermination des facteurs d'enrichissement, de translocation et de bioaccumulation

VI.1 . Les facteurs d'enrichissement (FE)

Tableau 7 : Classes des facteurs d'enrichissement [10]

| | |
|--------------|-------------------------------------|
| 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 |

Les facteurs d'enrichissement (FE) permettent d'identifier les contaminations anthropiques par rapport aux teneurs naturelles mesurées dans les horizons profonds et héritées de l'altération de la roche mère [40]. Le plus fréquemment, les calculs de facteurs d'enrichissement s'effectuent avec l'aluminium (Al) qui est un élément conservatif avec la profondeur en milieu naturel dans de nombreux sols [10]. Le calcul du facteur d'enrichissement est le suivant :

$$FE = \frac{[ETMM]/[Al] \text{ (horizon de surface)}}{[ETMM]/[Al] \text{ (horizon profond)}}$$

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 7**).

VI.2 . Les facteurs de translocation (FT)

Le facteur de translocation (FT) représente le transfert du polluant des racines vers les parties aériennes de la plante. Il est calculé à partir des concentrations en ETMM mesurées dans les différents organes de la plante, en voici son expression :

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

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

VI.3 . 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 selon [Bliefert et Perraud \(2001\) \[108\]](#) par :

$$FBC = \frac{\textit{concentration d'un composé dans un être vivant}}{\textit{concentration du même composé dans le milieu environnant (par ex. l'eau ou le sol)}}$$

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

VII .Détermination des doses journalières d'exposition (DJE) aux ETMM

A partir des concentrations en ETMM contenues dans les parties consommables des végétaux, les doses journalières d'exposition (DJE), correspondant à la quantité de polluant ingérée par la cible, peuvent être déterminées à partir de la quantité moyenne de végétaux ingérée par jour (Q), selon le calcul suivant :

$$DJE = \frac{[ETMM]_{\text{(mg/kg MS)}} \times Q}{\text{poids corporel moyen (kg)}}$$

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

Partie 3: Résultats

I. Qualité des sols et végétaux sur l'ensemble du territoire du SAN Ouest-Provence

La phase I de l'étude de la qualité des sols et végétaux sur le territoire du SAN OP s'est déroulée de septembre à octobre 2014. Ce travail consistait à mesurer l'exposition de plants de salade et des sols de culture à la pollution atmosphérique (industries, trafic, agricole) sur les différentes communes de l'intercommunalité en déterminant l'accumulation des polluants organiques et métalliques dans les sols et les parties consommées du végétal. En complément, une étude des paramètres physico-chimiques a été réalisée sur les sols.

I.1 . Paramètres physico-chimiques des sols

Le **Tableau 8** présente les caractéristiques physico-chimiques des sols de chaque commune étudiée. Les sols de cultures sont des sols alcalins (pH > 7,5) présentant une texture à tendance limoneuse à limono-argileuse. Ils sont riches en MO, avec un léger excès en surface mesuré dans les sols de Grans et d'Istres. Ce résultat implique 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). 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 cultures étudiés sur le territoire.

Tableau 8 : Caractéristiques physico-chimiques des sols

| Commune | Granulométrie (%) | | | | | Texture |
|-----------------|-------------------|------------|---------------|--------------------|-----------------|------------------|
| | A | Lf | Lg | Sf | Sg | |
| FOS | 24,7 ± 2,0 | 20,5 ± 6,1 | 9,4 ± 2,5 | 20,4 ± 6,0 | 25,0 ± 5,3 | limoneuse |
| Grans/Cornillon | 30,8 ± 11,1 | 25,4 ± 7,7 | 10,6 ± 3,0 | 16,1 ± 8,7 | 17,1 ± 11,2 | limono-argileuse |
| Istres | 18,7 ± 6,6 | 15,0 ± 2,0 | 17,3 ± 0,8 | 22,5 ± 2,6 | 26,5 ± 13,0 | limoneuse |
| Miramas | 25,9 ± 1,5 | 21,5 ± 1,3 | 9,9 ± 2,8 | 17,9 ± 2,3 | 24,8 ± 2,5 | limoneuse |
| PSL | 28,5 ± 4,7 | 34,9 ± 6,4 | 14,6 ± 2,8 | 18,6 ± 1,3 | 3,4 ± 2,4 | limono-argileuse |
| Commune | MO (%) | C/N | CEC (mé/100g) | Azote total (g/kg) | C organique (%) | pH eau |
| FOS | 4,4 ± 1,4 | 13 ± 2 | 16,1 ± 2,6 | 2,0 ± 0,7 | 2,5 ± 0,8 | 8,0 ± 0,2 |
| Grans/Cornillon | 9,6 ± 2,4 | 16 ± 7 | 25,8 ± 5,2 | 4,0 ± 1,5 | 5,6 ± 1,4 | 7,6 ± 0,2 |
| Istres | 6,7 ± 2,9 | 11 ± 0,3 | 17,7 ± 6,4 | 3,6 ± 1,5 | 3,9 ± 1,7 | 7,5 ± 0,1 |
| Miramas | 3,3 ± 0,4 | 12 ± 0,5 | 13,0 ± 1,6 | 1,6 ± 0,2 | 1,9 ± 0,2 | 8,0 ± 0,1 |
| PSL | 5,3 ± 0,8 | 16 ± 1,4 | 16,0 ± 1,4 | 2,4 ± 0,3 | 3,1 ± 0,5 | 8,0 ± 0,3 |

A = argile ; Lf= limons fins ; Lg= limons grossiers ; Sf= sables fins ; Sg= sables grossiers

I.2 . Contamination organique et métallique des sols

I.2.a . Teneurs en HAP des sols de culture

Les concentrations en HAP mesurées dans les sols des différentes communes de OP sont présentées dans le **Tableau 9**. Ces derniers ont des concentrations relativement importantes, en moyenne 759 µg HAP totaux/kg MS sol mesurés sur les sols de culture du territoire contre 211,8 µg HAP totaux/ kg MS sol en moyenne mesurés lors d'une étude antérieure sur des sols naturels non remaniés de la région [63].

Tableau 9: Teneurs en HAP ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ MS) des sols de chaque commune

| | Somme 16 HAP | Nbre HAP |
|---------|----------------------|------------------|
| PSL | 1953,50 \pm 436,10 | 10,00 \pm 2,83 |
| Istres | 33,00 \pm 0,00 | 2,00 \pm 0,00 |
| Miramas | 496,00 \pm 0,00 | 9,00 \pm 0,00 |
| Grans | 223,67 \pm 269,51 | 5,33 \pm 4,04 |
| FOS | 1090,00 \pm 902,05 | 10,00 \pm 2,50 |

Ces valeurs mettent en avant un gradient de concentrations suivant l'éloignement à la ZIP (**Figure 15**) avec des concentrations plus élevées à Port-Saint-Louis-du-Rhône et Fos-sur-Mer (respectivement 1953,5 et 1090 $\mu\text{g/kg}$ MS sol) qu'à Grans, Miramas et Istres (respectivement 223,67 ; 496 et 33 $\mu\text{g/kg}$ MS sol). De même, le nombre de HAP rencontrés est plus élevé à proximité de la ZIP, 10 congénères détectés à Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône, que dans le nord du territoire.

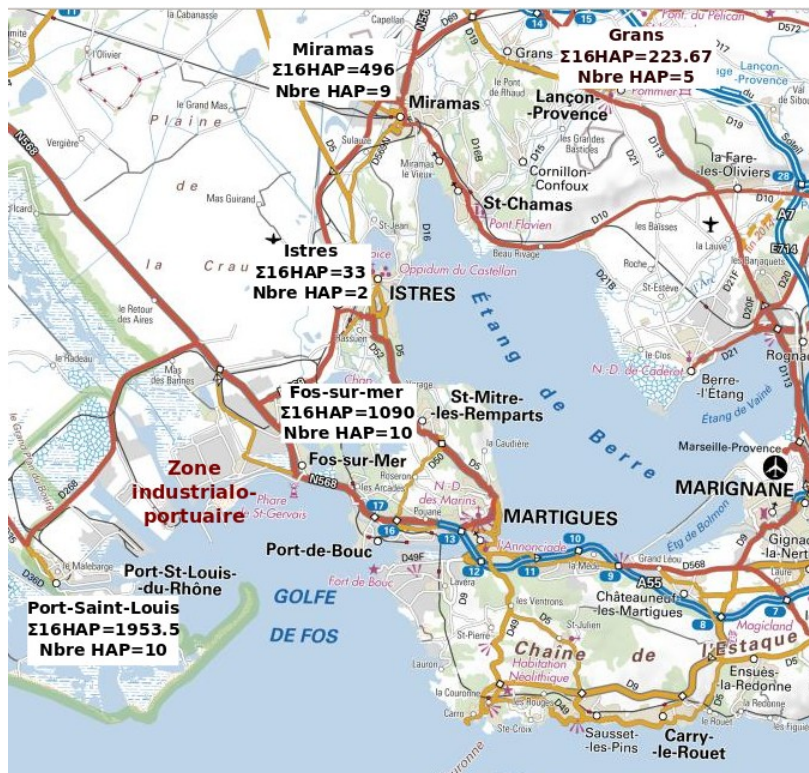


Figure 15 : Carte représentant les teneurs en HAP ($\mu\text{g/kgMS}$) des sols selon leur éloignement à la ZIP de Fos

1.2.b . Teneurs en ETMM des sols de culture

Le **Tableau 10** présente les concentrations moyennes en ETMM des sols échantillonnés sur chaque commune de OP. Ces teneurs sont en-deçà des seuils réglementaires définis par l'arrêté du 08/01/98 relatif aux boues admises à l'épandage agricole pour les éléments Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn et met donc en avant la possibilité d'amender ces sols de culture avec des boues de compostage.

Par ailleurs, les concentrations en ETMM ont été comparées au FPGN mesuré sur le territoire OP

pour l'ensemble des communes (**Tableau 10**). Les concentrations en Cr, Cu et Zn sont supérieures au FPGN pour l'ensemble des villes. De plus, seule la commune d'Istres présente des teneurs en Pb et V inférieures au FPGN. Pour Port-Saint-Louis-du-Rhône et Fos-sur-Mer, les concentrations en ETMM sont toujours supérieures au FPGN, excepté pour Co et As. Les plus fortes teneurs en ETMM ont été mesurées à PSL sauf Cu (Istres). La présence de teneurs élevées en Cu, notamment sur la commune d'Istres pourrait être consécutive à l'utilisation antérieure de fongicide et plus particulièrement de la bouillie bordelaise.

Tableau 10 : Teneurs moyennes en ETMM (en mg.kg⁻¹MS) des sols de chaque commune comparées aux seuils réglementaires

| Commune | Al | As | Cd | Co | Cr | Cu |
|------------------------|--------------------|--------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| Fos | 19992,92 ± 5267,83 | 12,12 ± 1,16 | 0,54 ± 0,24 | 6,38 ± 2,25 | 36,53 ± 6,79 | 21,23 ± 12,98 |
| Grans | 24007,53 ± 7602,70 | 11,66 ± 4,27 | 0,23 ± 0,12 | 5,62 ± 2,01 | 37,36 ± 9,08 | 25,98 ± 13,97 |
| Istres | 11144,76 ± 520,34 | 6,27 ± 1,24 | 0,43 ± 0,16 | 3,05 ± 0,27 | 36,44 ± 4,18 | 53,90 ± 23,89 |
| Miramas | 23228,90 ± 1926,64 | 10,59 ± 0,43 | 0,51 ± 0,43 | 6,17 ± 0,48 | 39,07 ± 6,97 | 17,56 ± 2,21 |
| PSL | 25547,71 ± 2083,20 | 12,78 ± 1,13 | 1,05 ± 0,31 | 6,86 ± 0,46 | 37,55 ± 2,28 | 19,70 ± 2,04 |
| Seuils réglementaires* | - | - | 2 | - | 150 | 100 |
| FPGN** | 29100 | 14,71 | 0,43 | 9,15 | 32,73 | 15,82 |
| Commune | Fe | Ni | Pb | Sb | V | Zn |
| Fos | 14833,93 ± 4276,94 | 21,12 ± 5,68 | 20,92 ± 5,23 | 41,63 ± 10,36 | 34,75 ± 9,12 | 72,91 ± 38,27 |
| Grans | 13028,13 ± 4986,99 | 21,63 ± 7,18 | 20,15 ± 10,08 | 38,91 ± 11,76 | 37,05 ± 12,15 | 61,60 ± 239,03 |
| Istres | 8281,98 ± 507,54 | 12,84 ± 0,40 | 15,93 ± 3,19 | 22,29 ± 1,19 | 19,98 ± 1,24 | 80,19 ± 21,33 |
| Miramas | 15183,59 ± 861,48 | 22,34 ± 2,37 | 19,28 ± 3,68 | 40,81 ± 2,35 | 34,66 ± 2,94 | 44,59 ± 4,36 |
| PSL | 16417,68 ± 729,06 | 22,51 ± 2,18 | 25,99 ± 2,49 | 43,50 ± 2,05 | 40,20 ± 3,05 | 96,57 ± 31,78 |
| Seuils réglementaires* | - | 50 | 100 | - | - | 300 |
| FPGN** | 61845,16 | 21,8 | 17,05 | - | 31,42 | 40,82 |

*arrêté 08/01/98 relatif aux boues admises à l'épandage agricole **Austruy et al., in press

Tableau 11 : Facteurs d'enrichissement anthropique des sols de chaque commune. En blanc FE inférieur à 1, en jaune FE compris entre 1 et 2 et en rouge FE supérieur à 2.

| Commune | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Ni | Pb | V | Zn |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Fos | 1,20 | 1,83 | 1,02 | 1,62 | 1,95 | 0,35 | 1,41 | 1,79 | 1,61 | 2,60 |
| Grans | 0,96 | 0,35 | 0,74 | 1,38 | 1,99 | 0,26 | 1,20 | 1,43 | 1,43 | 5,36 |
| Istres | 1,11 | 0,55 | 0,87 | 2,91 | 8,90 | 0,35 | 1,54 | 2,44 | 1,66 | 5,13 |
| Miramas | 0,90 | 1,48 | 0,84 | 1,50 | 1,39 | 0,31 | 1,28 | 1,42 | 1,38 | 1,37 |
| PSL | 0,99 | 2,79 | 0,85 | 1,31 | 1,42 | 0,30 | 1,18 | 1,74 | 1,46 | 2,69 |

A partir des concentrations métalliques mesurées en surface et du FPGN du territoire déterminé pour l'ensemble de ces métaux [63], le facteur d'enrichissement a été calculé pour chaque métal dans les différents sols (**Tableau 11**).

La majorité des valeurs sont comprises entre 1 et 2 (valeurs jaunes). Les valeurs de FE > 2 témoignent d'un enrichissement anthropique modéré. C'est le cas du Cd et Zn à Port-Saint-Louis-du-Rhône, du Cr, Cu, Pb, Zn à Istres, et du Zn à Fos-sur-Mer et Grans. Le Zn est l'élément qui présente les FE les plus importants sur l'ensemble des communes, avec un enrichissement présent dans 4 communes sur 5. Le FE le plus élevé enregistré concerne Cu, avec un FE qui atteint 8,90 sur Istres, il est très proche de 2 sur les communes de Fos-sur-Mer et Grans avec respectivement un FE de 1,95 et 1,99. Ces apports anthropiques

peuvent avoir plusieurs origines. Les fortes concentrations en Zn et Cu mesurées à Grans, Istres et Fos-sur-Mer peuvent être la conséquence d'apports organiques ou minéraux ou de traitements fongicides appliqués aux cultures (bouillie bordelaise, herbicides, pesticides) [40]. L'excès de Cd mesuré dans les sols de surface à Port-Saint-Louis-du-Rhône (FE = 2,79) et dans une moindre mesure à Fos (FE = 1,83) peut être causé par la proximité de la ZIP de Fos. En effet, celle-ci possède l'un des principaux sites émetteurs en France avec en moyenne 237 kg Cd/an rejetés dans l'atmosphère.

1.3 . Accumulation des contaminants organiques et métalliques dans les laitues

1.3.a . Teneurs en composés organiques

Après deux mois de culture des salades dans les différentes communes de Ouest-Provence, l'analyse de ces végétaux ne révèle pas la présence de HAP. Cependant, des dioxines et furanes (PCDD/F) ont été mesurées dans l'ensemble des salades prélevées sur le territoire (**Tableau 12**).

Tableau 12 : Teneurs en dioxines / furanes et PCB (en ngTEQ/kgMS) des feuilles de laitues pour chaque commune

| | PCDD/F | PCB DL | PCB DL + PCDD/F | PCB |
|---------|---------------|---------------|-----------------|------------------|
| PSL | 0,023 ± 0,001 | 0,160 ± 0,036 | 0,183 ± 0,037 | 1556,49 ± 103,92 |
| Istres | 0,018 ± 0,000 | 0,126 ± 0,000 | 0,144 ± 0,000 | 867,94 ± 0,00 |
| Miramas | 0,019 ± 0,000 | 0,278 ± 0,000 | 0,297 ± 0,000 | 572,60 ± 0,00 |
| Grans | 0,004 ± 0,005 | 0,106 ± 0,134 | 0,110 ± 0,131 | 336,30 ± 62,26 |
| FOS | 0,138 ± 0,162 | 0,030 ± 0,046 | 0,168 ± 0,152 | 841,50 ± 143,32 |

Une différence de concentrations entre les communes en fonction de l'éloignement à la ZIP est observée, celles-ci étant plus importantes à Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône (respectivement 0,138 et 0,023 ngTEQ/kgMS) que dans le nord du territoire (0,004 ngTEQ/kg MS à Grans). Ainsi la concentration en PCDD/F est 35 fois plus élevée à Fos-sur-Mer qu'à Grans. De même, malgré l'interdiction de leur utilisation dans le secteur industriel depuis 2010, des PCB sont mesurés dans l'ensemble des salades échantillonnées sur le territoire avec des concentrations plus élevées dans le sud du territoire (respectivement 1556, 868 et 842 ng TEQ/kg MS à Port-Saint-Louis-du-Rhône, Istres et Fos-sur-Mer) que dans le nord de OP (respectivement 573 et 336 ng TEQ/kg MS à Miramas et Grans).

1.3.b . Teneurs en ETMM

Les **Figures 16 et 17** comparent les teneurs moyennes pour chaque ETMM et chaque commune respectivement dans les feuilles et les racines des laitues.

Concernant les feuilles, les teneurs sont significativement plus élevées pour Cr, Pb, Cd et Co à Port-Saint-Louis-du-Rhône et Fos-sur-Mer qu'à Istres, Miramas et Grans-Cornillon avec des facteurs de concentration allant de 1,5 entre Fos-sur-Mer et Istres pour Cr à 11,5 entre Fos-sur-Mer et Grans/Cornillon-Confoux pour Cd. Les teneurs en ETMM les plus importantes sont mesurées à Port-Saint-Louis-du-Rhône, excepté pour les éléments Al, Cd, Co et V, dont les plus fortes concentrations se retrouvent à Fos-sur-Mer. L'exposition foliaire est ainsi plus importante dans le sud du territoire (Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône) que dans le nord, ce qui peut s'expliquer par la proximité de la ZIP de Fos.

Concernant les racines, les concentrations les plus fortes en Fe, Zn, Ni, Pb, As, Co, Sb et V sont mesurées à Fos-sur-Mer. Concernant les feuilles, les concentrations les plus fortes en Cr, Pb, Cd, Co et V sont mesurées à Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône confirmant une exposition foliaire plus importante.

Le Fe est plus concentré dans les racines que dans les feuilles à Fos-sur-Mer, Grans/Cornillon-Confoux et Miramas contrairement à Port-Saint-Louis-du-Rhône. Les teneurs en ETMM des racines des laitues concordent avec celles des feuilles. De même, Cu est toujours plus concentré dans les feuilles que dans les racines sur l'ensemble des communes, résultat illustrant l'utilisation de la bouillie bordelaise pour l'ensemble des plants cultivés.

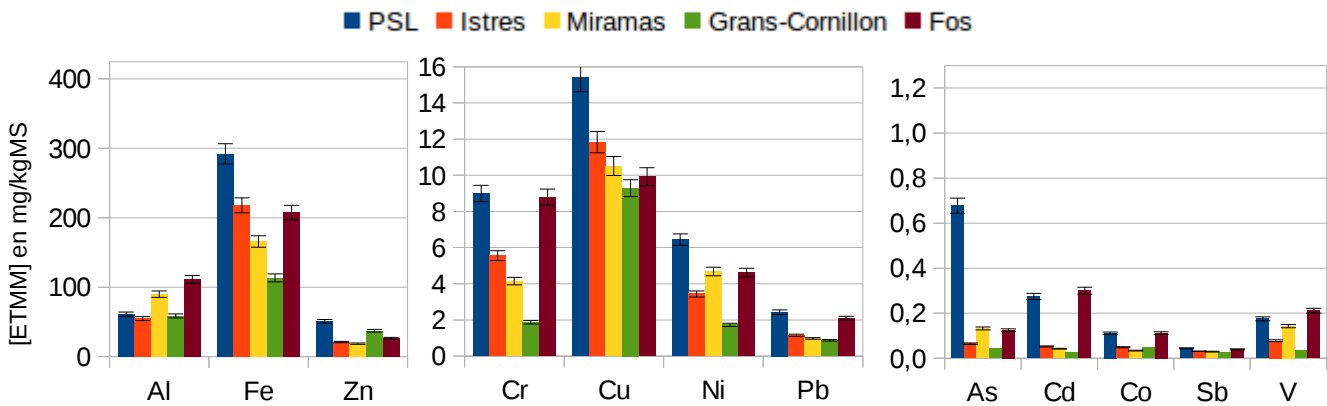


Figure 16 : Comparaison des teneurs moyennes en ETMM des feuilles des laitues par commune

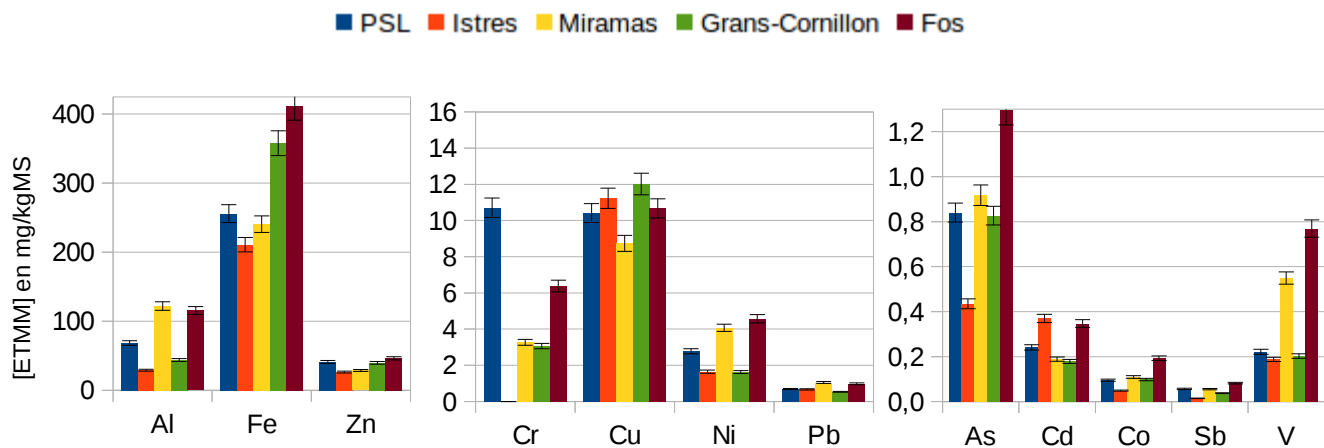


Figure 17 : Comparaison des teneurs moyennes en ETMM des racines des laitues par commune

Le calcul du facteur de translocation (FT), représentant le ratio de la concentration de l'élément dans les feuilles sur sa concentration dans les racines, confirme ce constat avec des FT supérieurs à 1 pour ces éléments (Figure 18).

Ces résultats mettent en évidence une plus forte exposition des communes du sud de l'intercommunalité (Fos-sur-Mer, Port-Saint-Louis-du-Rhône) à la pollution métallique et organique (HAP, PCB, dioxines), la ZIP de Fos étant l'une des principales émettrices de dioxines et HAP en France ainsi que de Cd, Zn et Pb [109]. Ces résultats montrent une exposition des plants aux retombées atmosphériques permettant une accumulation de polluants par voie foliaire. Ainsi, la commune de Fos-sur-Mer a été choisie pour réaliser la phase II de cette étude étant, avec Port-Saint-Louis-du-Rhône, la plus exposée à la pollution urbaine et industrielle d'après les premiers résultats de la phase I.

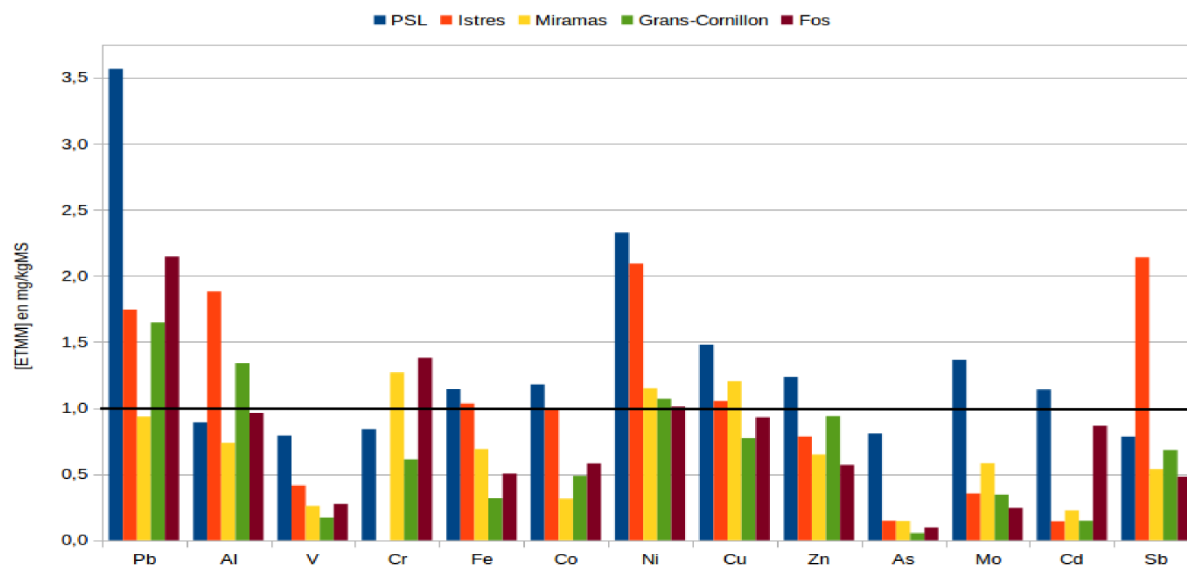


Figure 18 : Comparaison des facteurs de translocation des laitues de chaque commune

II .Influence des voies de transfert et du type de végétal sur la bioaccumulation des polluants métalliques

II.1 . Présentation des sols de cultures

II.1.a . Paramètres physico-chimiques des sols

Tableau 13 : Caractéristiques physico-chimiques des sols

| Échantillon de sols | Granulométrie (%) | | | | | Texture |
|---------------------|-------------------|------|---------------|--------------------|-----------------|------------------------|
| | A | Lf | Lg | Sf | Sg | |
| S1-1 | 21,6 | 22,9 | 41,3 | 3,9 | 10,3 | Limono-argileuse |
| S1-2 | 25 | 23,5 | 43,2 | 3,4 | 4,8 | Limono-argileuse |
| S1-3 | 21,5 | 21,3 | 46,5 | 3,8 | 6,8 | Limono-argileuse |
| S2-1 | 23,6 | 21,6 | 11,4 | 23,1 | 20,3 | Limono-argileuse |
| S2-2 | 21,8 | 21,7 | 13,7 | 23,7 | 19,2 | Limono-argileuse |
| S2-3 | 24,3 | 23,1 | 9,1 | 23,4 | 20,1 | Limono-argileuse |
| S3-1 | 10,4 | 8,9 | 17,4 | 20,3 | 43,1 | Limono-argilo-sableuse |
| S3-2 | 10,2 | 9 | 19,7 | 18,2 | 43 | Limono-argilo-sableuse |
| S3-3 | 16,3 | 9,9 | 13,9 | 24,6 | 35,3 | Limono-argilo-sableuse |
| Échantillon de sols | MO (%) | C/N | CEC (mé/100g) | Azote total (g/kg) | C organique (%) | pH eau |
| S1-1 | 79,5 | 4 | 67,2 | 9,86 | 39,8 | 6,8 |
| S1-2 | 79,4 | 3,9 | 67,4 | 10,1 | 39,7 | 6,7 |
| S1-3 | 78,6 | 3,9 | 68,6 | 10,15 | 39,3 | 6,6 |
| S2-1 | 3,1 | 10 | 12,6 | 1,82 | 1,8 | 8,2 |
| S2-2 | 3 | 9,7 | 12,3 | 1,82 | 1,8 | 8,5 |
| S2-3 | 3,8 | 12 | 13 | 1,83 | 2,2 | 8,2 |
| S3-1 | 10,4 | 15 | 17 | 4,03 | 6 | 7,3 |
| S3-2 | 10,5 | 16,4 | 15,9 | 3,75 | 6,1 | 7,4 |
| S3-3 | 9,3 | 16 | 14,7 | 3,37 | 5,4 | 7,4 |

A = argile ; Lf= limons fins ; Lg= limons grossiers ; Sf= sables fins ; Sg= sables grossiers

Différentes analyses physico-chimiques ont été réalisées afin de mettre en évidence les principales caractéristiques pédochimiques des sols utilisés dans cette étude (**Tableau 13**).

Plusieurs informations en ressortent. Le sol terreau (S1) est caractérisé par un pH faiblement acide (en moyenne 6,7), une très forte teneur en MO (79 %) et une texture limono-argileuse. Le rapport C/N est faible (environ 4, valeur optimale pour des sols de culture comprise entre 8,5 et 10,5). La capacité d'échange cationique (CEC) présente des valeurs élevées avec en moyenne 67,5 meq/100 g sol.

Le sol de l'école Gérachios (S2) est caractérisé par un pH modérément alcalin (compris entre 8,2 et 8,5), une teneur en MO entre 3 et 4 % et une texture limono-argileuse. Les valeurs moyennes du rapport C/N de 10,6 et de la CEC de 12,6 meq/100 g sont optimales pour un sol de culture.

Le sol pollué (S3) présente un pH neutre à légèrement alcalin (7,4), une teneur importante en MO de 10 % et une texture limono-argilo-sableuse. Le rapport C/N est élevé, supérieur à 15. Ces résultats mettent en avant une faible dégradation des matières organiques, probablement causée par une faible activité biologique. La CEC est en moyenne de 15,9 m.eq/100 g sol.

II.1.b . Teneurs en ETMM

➤ Teneurs totales en ETMM

Le **Tableau 14** présente les concentrations moyennes totales de chaque ETMM et de chaque type de sol. Ces teneurs sont comparées aux seuils réglementaires définis par l'arrêté du 08/01/98 relatif aux boues admises à l'épandage agricole pour les éléments Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn et celles dépassant ces seuils sont représentées en orange. Seul le sol contaminé a des concentrations dépassant les valeurs maximales admises avec respectivement 11, 290, 2026 et 593 mg.kg⁻¹MS en Cd, Cu, Pb et Zn pour des seuils à respectivement 2, 100, 100 et 300 mg.kg⁻¹MS. Concernant les éléments majeurs, les concentrations en Fe et en Al mesurées dans le sol pollué dépassent le FPGN mesuré sur le territoire. C'est le cas de Al sur l'ensemble des sols étudiés et du Fe sur le sol pollué. Concernant ce dernier, un excès en Fe est mesuré avec une concentration dans l'horizon de surface de 144,3 g/kg alors que la gamme de valeurs des sols français est comprise entre 25 et 134 g/kg [110].

Tableau 14 : Teneurs moyennes de la fraction totale en ETMM (mg.kg⁻¹ MS) des sols comparées aux seuils réglementaires

| Echantillons de sols | Al | As | Cd | Co | Cr | Cu |
|------------------------|---------------------|----------------|------------------|----------------|---------------|----------------|
| Terreau (S1) | 50683,84 ± 10164,96 | 4,57 ± 0,88 | - | 3,85 ± 0,76 | 16,29 ± 3,53 | 11,32 ± 1,31 |
| Sol Gérachios (S2) | 95511,16 ± 7397,96 | 7,22 ± 0,57 | 0,15 ± 0,00 | 6,47 ± 1,45 | 29,21 ± 3,75 | 21,58 ± 2,72 |
| Sol pollué (S3) | 39500,40 ± 3130,09 | 234,81 ± 20,73 | 11 ± 0,94 | 7,49 ± 1,50 | 81,97 ± 10,93 | 289,74 ± 22,97 |
| Seuils réglementaires* | - | - | 2 | - | 150 | 100 |
| FPGN** | 29 100,00 | 14,71 | 0,43 | 9,15 | 32,73 | 15,82 |
| Echantillons de sols | Fe | Ni | Pb | Sb | V | Zn |
| Terreau (S1) | 17739,12 ± 3438,32 | 10,36 ± 2,12 | 9,95 ± 2,09 | 19,92 ± 4,75 | 20,74 ± 3,80 | 39,01 ± 3,32 |
| Sol Gérachios (S2) | 37157,09 ± 4494,91 | 20,87 ± 2,19 | 24,48 ± 5,52 | 41,37 ± 5,93 | 37,15 ± 1,96 | 71,92 ± 4,27 |
| Sol pollué (S3) | 144306,41 ± 16558,6 | 18,14 ± 1,72 | 2025,70 ± 164,58 | 162,14 ± 19,89 | 39,38 ± 3,13 | 592,92 ± 49,34 |
| Seuils réglementaires* | - | 50 | 100 | - | - | 300 |
| FPGN** | 61845,16 | 21,8 | 17,05 | - | 31,42 | 40,82 |

*arrêté 08/01/98 relatif aux boues admises à l'épandage agricole **Austruy et al., in press

En toute logique, la qualité des sols par rapport à leurs teneurs en ETMM, excepté pour Al et Ni, va

décroissant dans l'ordre suivant : S1 > S2 > S3. Dans le cas du Ni, la teneur la plus importante est mesurée dans le sol S2 avec en moyenne 21 mg.kg⁻¹MS contre respectivement 18 et 10 mg.kg⁻¹MS dans les sols S3 et S1. Il en est de même pour Al avec en moyenne 95,5 g.kg⁻¹MS pour le sol S2 contre respectivement 50,7 et 39,5 g.kg⁻¹MS dans le sol S1 et S3.

Tableau 15 : Facteurs d'enrichissement anthropiques des sols Gérachios (S2) et pollués (S3)

| Echantillons de sols | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Ni | Pb | V | Zn |
|----------------------|-------|-------|------|--------|---------|--------|------|-------|-------|-------|
| FPGN* | 14,71 | 0,43 | 9,15 | 32,73 | 15,82 | 61845 | 21,8 | 17,05 | 31,42 | 40,82 |
| S2-1 | 0,14 | - | 0,15 | 0,29 | 0,44 | 0,19 | 0,30 | 0,47 | 0,35 | 0,53 |
| S2-2 | 0,17 | 0,11 | 0,23 | 0,27 | 0,39 | 0,17 | 0,30 | 0,35 | 0,38 | 0,56 |
| S2-3 | 0,14 | - | 0,27 | 0,26 | 0,41 | 0,18 | 0,28 | 0,49 | 0,36 | 0,53 |
| Moyenne S2 | 0,15 | 0,10 | 0,22 | 0,27 | 0,42 | 0,18 | 0,29 | 0,44 | 0,36 | 0,54 |
| Ecart-type S2 | 0,01 | - | 0,06 | 0,01 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,08 | 0,01 | 0,02 |
| S3-1 | 12,27 | 19,53 | 0,47 | 2,07 | 13,52 | 1,55 | 0,58 | 89,21 | 0,91 | 11,00 |
| S3-2 | 11,50 | 18,50 | 0,67 | 1,73 | 13,48 | 1,80 | 0,63 | 86,68 | 0,93 | 10,55 |
| S3-3 | 11,50 | 18,50 | 0,67 | 1,73 | 13,48 | 1,80 | 0,63 | 86,68 | 0,93 | 10,55 |
| Moyenne S3 | 11,76 | 18,85 | 0,60 | 1,84 | 13,49 | 1,72 | 0,61 | 87,53 | 0,92 | 10,70 |
| Ecart-type S3 | 0,44 | 0,59 | 0,11 | 0,19 | 0,02 | 0,14 | 0,03 | 1,47 | 0,01 | 0,26 |
| | | | FE<1 | 1<FE<2 | 5<FE<20 | FE >40 | | | | |

*Austruy et al., in press

Les concentrations en ETMM ont été comparées au FPGN mesuré sur le territoire OP en calculant le facteur d'enrichissement (FE) pour chaque ETMM et chaque type de sol (**Tableau 15**). Ce calcul n'a pas été effectué pour le terreau (S1), celui-ci n'étant pas comparable au FPGN.

Les FE ont été comparés au classement réalisé par [Tessier \(2012\) \[10\]](#). Les sols S2 ayant un FE < 1 (valeurs jaunes) pour l'ensemble des ETMM, l'enrichissement anthropique est ainsi considéré comme inexistant ou très faible. En revanche, As, Cd, Cu et Zn ont des FE compris entre 10 et 20 (en rouge) pour les sols S3 et témoignent d'un enrichissement significatif. Les plus forts facteurs d'enrichissement sont mesurés pour Pb pour les sols S3 avec en moyenne un FE de 88 qui est synonyme d'un enrichissement extrême. Ces facteurs mettent en avant une forte contamination métallique de l'horizon de surface du sol S3 ayant pour conséquence une faible activité biologique.

Ainsi, l'exposition racinaire des laitues des différentes conditions est croissante selon l'ordre suivant : sol terreau (S1) < sol Gérachios (S2) < sol pollué (S3). Pour connaître la quantité d'ETMM réellement disponible pour les plantes, la fraction biodisponible a été déterminée.

➤ Teneurs biodisponibles en ETMM

Tableau 16 : Teneurs moyennes biodisponibles en ETMM (mg.kg⁻¹MS) de chaque sol

| Echantillons de sol | Al | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|---------------|-------------|-------------|---------------|
| Terreau (S1) | 1,07 ± 0,81 | 0,08 ± 0,01 | 0,00 ± 0,00 | 0,13 ± 0,02 | 0,00 ± 0,00 | 0,47 ± 0,03 | 55,19 ± 2,92 |
| Sol Gérachios (S2) | 1,90 ± 1,13 | 0,03 ± 0,00 | 0,02 ± 0,00 | 0,07 ± 0,01 | 0,00 ± 0,00 | 2,45 ± 0,29 | 13,43 ± 2,32 |
| Sol pollué (S3) | 4,08 ± 5,94 | 0,70 ± 0,68 | 0,04 ± 0,01 | 0,12 ± 0,03 | 0,06 ± 0,09 | 6,48 ± 1,02 | 74,08 ± 18,58 |
| Echantillons de sol | Hg | Mo | Ni | Pb | Sb | V | Zn |
| Terreau (S1) | - | 0,00 ± 0,00 | 0,19 ± 0,00 | 1,13 ± 0,06 | 0,04 ± 0,01 | 0,00 ± 0,00 | 2,82 ± 0,32 |
| Sol Gérachios (S2) | - | 0,01 ± 0,00 | 0,36 ± 0,03 | 2,87 ± 0,11 | 0,05 ± 0,00 | 0,06 ± 0,01 | 6,24 ± 0,77 |
| Sol pollué (S3) | - | 0,27 ± 0,13 | 0,64 ± 0,06 | 130,66 ± 4,97 | 0,94 ± 0,07 | 0,07 ± 0,04 | 38,29 ± 2,14 |

La caractérisation des ETMM dans les sols doit aller au-delà d'une simple détermination de leur teneur totale [6]. En effet, l'impact potentiel des ETMM sur la biosphère dépend en grande partie de leur passage dans la solution du sol [7 ; 8]. Les ETMM présents dans la solution du sol, appelés fraction biodisponible, peuvent subir un transfert vers les organismes vivants. Celle-ci permet de mieux évaluer la toxicité d'un sol. Ainsi, les teneurs biodisponibles en ETMM de chaque sol sont présentées dans le **Tableau 16**. Le sol S3 a les teneurs les plus élevées pour tous les éléments traces (excepté Co). Ensuite, excepté pour As, Co et Fe, c'est le sol S2 qui présente les plus fortes concentrations biodisponibles en ETMM. Ces résultats sont en adéquation avec les concentrations totales mesurées dans les différents sols.

Par ailleurs, le **Tableau 17** présente la fraction biodisponible (%) de chaque élément en fonction des sols. Ces résultats permettent de déterminer un ordre décroissant de mobilité de ces éléments dans chaque sol :

- dans le sol S1 : Pb > Zn > Cu > Co > As, Ni > Fe, Sb > Al, Cr, V ;
- dans le sol S2 : Pb > Cu > Zn > Ni > Co > Sb, V > As > Al, Cr, Fe ;
- dans le sol S3 : Cu > Zn > Pb > Ni > Co > As, Cd, Sb > Al, Cr, Fe, V.

Tableau 17 : Fraction biodisponible (%) en ETMM des sols

| Echantillons de sols | Al | As | Cd | Co | Cr | Cu |
|----------------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|--------------|
| Terreau (S1) | 0,00 ± 0,00 | 1,68 ± 0,35 | - | 3,57 ± 1,22 | 0,00 ± 0,00 | 4,14 ± 0,27 |
| Sol Gérachios (S2) | 0,00 ± 0,00 | 0,43 ± 0,09 | - | 0,93 ± 0,03 | 0,00 ± 0,00 | 11,40 ± 1,22 |
| Sol pollué (S3) | 0,01 ± 0,01 | 0,29 ± 0,27 | 0,36 ± 0,05 | 1,52 ± 0,15 | 0,08 ± 0,11 | 9,72 ± 0,82 |
| Echantillons de sols | Fe | Ni | Pb | Sb | V | Zn |
| Terreau (S1) | 0,32 ± 0,07 | 1,84 ± 0,37 | 11,76 ± 3,23 | 0,21 ± 0,07 | 0,02 ± 0,01 | 7,24 ± 0,53 |
| Sol Gérachios (S2) | 0,04 ± 0,01 | 1,75 ± 0,32 | 12,21 ± 3,29 | 0,13 ± 0,02 | 0,15 ± 0,03 | 8,71 ± 1,32 |
| Sol pollué (S3) | 0,05 ± 0,01 | 3,53 ± 0,24 | 6,47 ± 0,39 | 0,58 ± 0,03 | 0,17 ± 0,07 | 6,48 ± 0,46 |

La faible mobilité de Al et Fe s'explique par la présence d'argiles dans l'ensemble de ces sols contrôlant leur mobilité par les réactions d'adsorption ou de désorption de ces éléments à la surface des particules [11]. De plus, cette faible mobilité est accentuée par les pH alcalins des sols. En effet, moins il y a d'ions H⁺ dans le sol, plus le nombre d'ions métalliques pouvant se fixer sur les complexes du sol est important et plus la mobilité de ces ions est faible. Le chrome a une mobilité quasi-nulle dans l'ensemble de ces sols et selon l'INERIS (2011) [28], Cr est présent surtout sous forme de Cr(III) adsorbé sur les composants du sol, ce qui empêche son absorption par les plantes. Quant au vanadium (V), sa mobilité augmente dans les sols neutres ou alcalins et diminue dans les sols acides [28], d'où sa fraction biodisponible moins importante dans le sol terreau à pH acide (6,7) que dans les sols de Gérachios et pollués à pH respectifs de 8,3 et 7,4. La majorité du V est retenue dans les sols principalement en association avec la MO [28], d'où une mobilité plus faible que les autres éléments. Dans les sols, Cu se fixe préférentiellement sur la MO et les argiles minéralogiques [42 ; 44]. Ainsi, la fraction biodisponible en Cu est bien plus importante dans le S2 (11,4 % pour 3 % de MO) que dans le sol S1 (4,14 % pour 79 % de MO). Le plomb, faiblement mobile dans les sols [51], est l'élément présentant la plus forte mobilité sur le sol S2. Ce phénomène peut s'expliquer par l'affinité du Pb avec la MO, le sol S2 présentant un faible taux en surface limitant ainsi la fixation du Pb [51]. Il est par ailleurs très mobile sur le sol S1 présentant un pH acide et dans une moindre mesure sur le sol S3 avec une fraction mobile de près de 6,5 %.

II.2 . Conditions climatiques et qualité de l'air

II.2.a . Paramètres climatiques

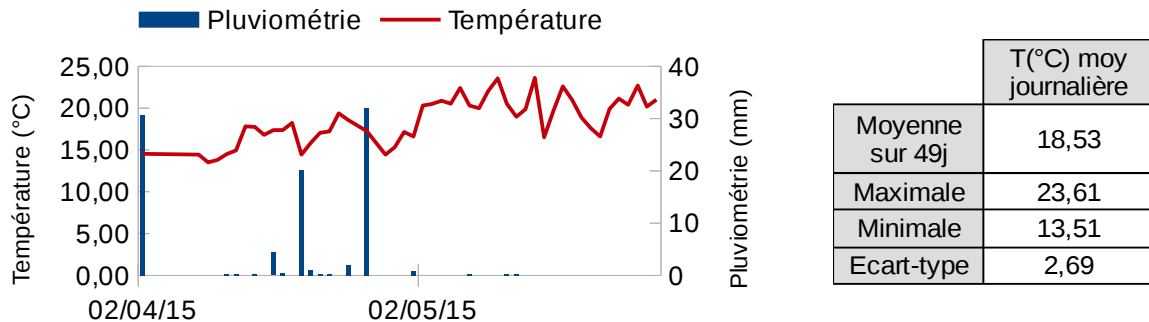


Figure 19 : Variation de la température moyenne journalière et de la pluviométrie atmosphérique sur les 49 jours d'étude

Des mesures atmosphériques ont été réalisées sur l'ensemble de la période de culture des végétaux. La **Figure 19** présente la variation de la température et de la pluviométrie durant les 49 jours d'étude. La température moyenne journalière a ainsi varié entre 13 et 24 °C avec une moyenne sur 49 jours de 18,5 °C.

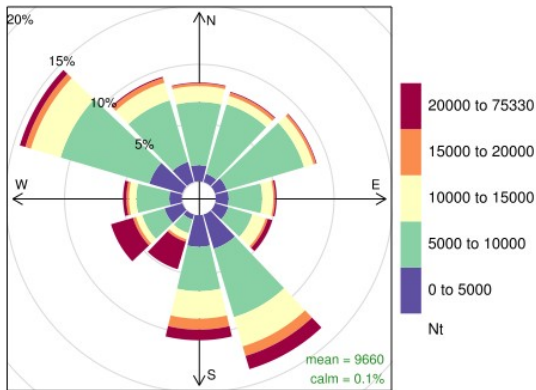
II.2.b . Roses de pollution

La **Figure 20** présente les roses de pollution par quinzaine et la **Figure 21** la rose de pollution sur les 49 jours. Les pétales indiquent la direction d'origine des vents et donc des particules, de longueur proportionnelle à la durée observée dans chacune de ces directions. Les couleurs indiquent le nombre de particules (Nt), découpées proportionnellement à la durée pour chaque classe de Nt.

En moyenne, sur la totalité de la période de relevés atmosphériques, les particules proviennent pour 20 % du temps du vent d'ouest et du nord-ouest du site d'étude, représentant le mistral largement dominant dans la région. Le deuxième vent dominant au cours de la période de culture est le vent de sud-est, marin, présent environ 10 % du temps sur la totalité de la période. La direction du vent permet d'estimer approximativement l'origine géographique des particules et des gaz au moment du prélèvement, et les conditions de leur dispersion dans l'atmosphère. Il faut toutefois noter que les trajectoires suivies par les aérosols atmosphériques peuvent s'avérer relativement complexes et ne pas suivre une ligne droite, même à l'échelle locale. Par ailleurs, les aérosols peuvent parcourir des distances importantes. Ainsi, des origines plus lointaines que le pourtour de l'Étang de Berre et du Golfe de Fos ne peuvent être exclues [111].

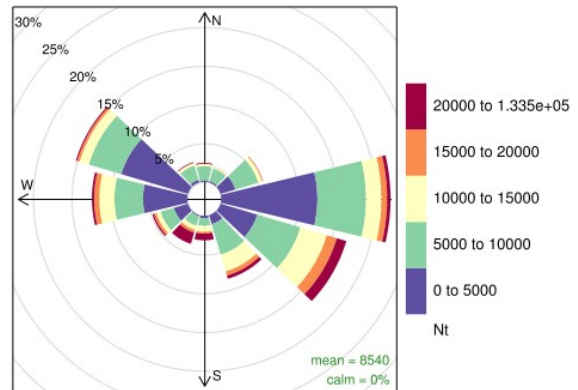
La **Figure 22** indique que le vent du sud-ouest, qui ne représente que 5 % de la fréquence du vent, est à l'origine d'apports importants de particules (Nt > 15 000) indiquant une source de pollution proche. De même, les vents de sud-est non dominants sur la période, excepté sur les deux premières quinzaines, apportent une quantité importante de particules. Ces observations semblent indiquer l'influence de la ZIP de Fos située au sud-ouest du site d'étude et de Martigues-Lavéra située au sud-est. De plus, selon la **Figure 22** représentant Nt et prenant en compte le vent et la distance, la ZIP de Fos pourrait être à l'origine de la majorité des particules prélevées confirmant ainsi les résultats obtenus avec les roses de pollution.

Période du 08/04/15 au 22/04/15



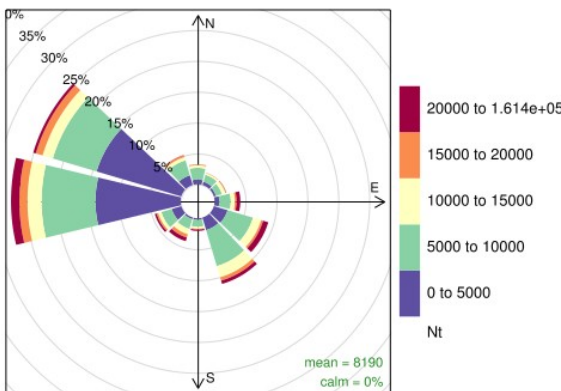
Frequency of counts by wind direction (%)

Période du 22/04/15 au 06/05/15



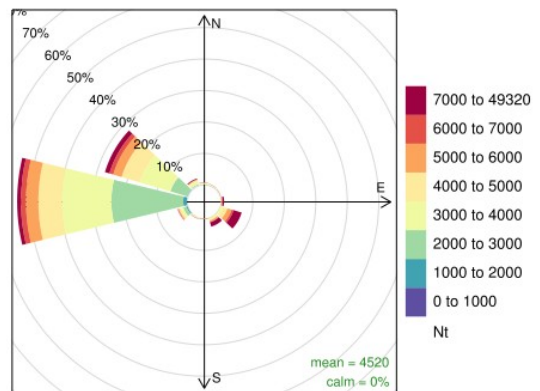
Frequency of counts by wind direction (%)

Période du 06/05/15 au 21/05/15



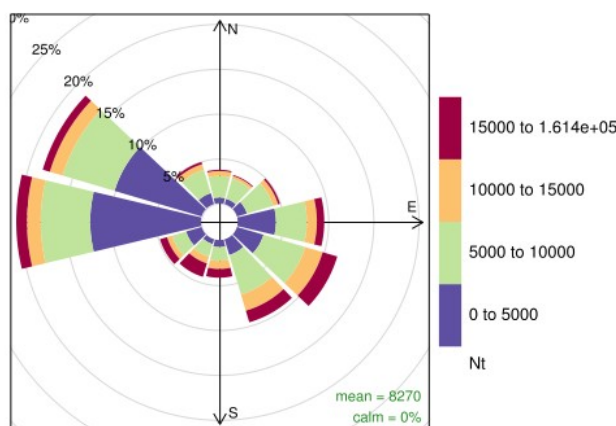
Frequency of counts by wind direction (%)

Période du 21/05/15 au 27/05/15



Frequency of counts by wind direction (%)

Figure 20 : Roses des pollutions par 15^{aine} sur la période d'exposition des végétaux aux polluants



Frequency of counts by wind direction (%)

Figure 21 : Rose des pollutions pour la totalité de la période d'exposition des végétaux aux polluants

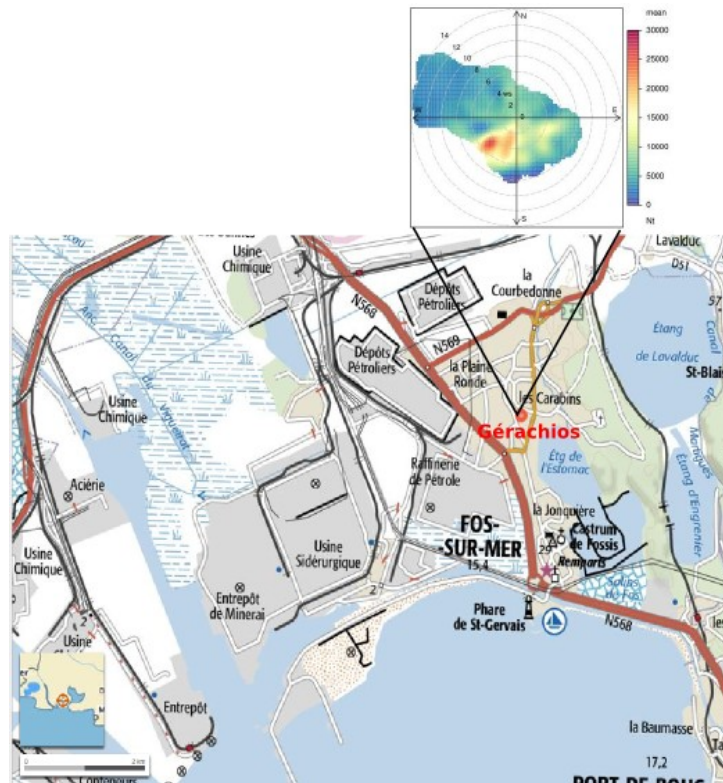


Figure 22 : Provenance des panaches de particules mesurés à Gérachios

II.2.c . Teneurs en ETMM

Les particules ont été prélevées sur une durée de 24 h sur des filtres quartz et en continu sur toute la période de l'étude. Ces filtres ont été regroupés par période de 15 jours (**Tableaux 18**) et analysés pour déterminer leur teneurs en ETMM (**Tableau 19**). La variation du nombre de filtres sur une quinzaine est consécutive aux incidents rencontrés avec le préleveur DA-80.

Sur les 49 jours, en moyenne 8254 particules ont été relevées par jour. Les teneurs moyennes les plus importantes sont de 492, 131, 51 et 22 ng/m³ d'air pour respectivement Fe, Al, Zn et Cr. Les concentrations mesurées pour les quatre métaux réglementés au niveau atmosphérique (**Tableau 20**) ne dépassent pas les valeurs seuils définies par les directives européennes. Les concentrations en métaux mesurées au niveau atmosphérique sont comparables à celles relevées dans une zone urbaine du nord de l'Inde [112] excepté pour Cr et Cu respectivement 75 et 5 fois plus concentrés à Fos-sur-Mer. Le nombre de particules diminue entre la 1^{ère} et la dernière semaine (9 378 particules les 2 premières semaines contre 6 559 particules les 2 dernières). En revanche, les teneurs en ETMM (sauf Zn) sont les plus faibles les 15 premiers jours de culture et les plus importantes les 15 derniers jours. En comparant ces résultats aux roses de pollution, il est mis en évidence que les plus fortes concentrations en métaux mesurées sur la dernière quinzaine correspondent à une domination importante des vents d'ouest (sur plus de 60 % de la période). Ce résultats semble indiquer que les particules les plus chargées en métaux proviendraient de la ZIP de Fos située à l'ouest du site d'étude. La non corrélation du nombre de particules avec les concentrations en métaux observée entre les deux premières quinzaine et la dernière quinzaine peut ainsi être la conséquence de la différence entre la taille des particules prélevées par le DA-80 (2,5 µm) et la taille des particules dénombrées par le SMPS (1 µm). En effet, lors de la dernière semaine de culture, les vents

d'ouest en provenance de la ZIP, largement dominants, peuvent avoir apporté des particules comprises entre 1 et 2,5 µm de diamètre pouvant ainsi être prélevées par le DA-80 mais non comptabilisées par le SMPS.

Tableau 18 : Périodes d'exposition de chaque échantillon de filtres et le nombre de particules mesurées sur ces périodes

| Échantillons de filtres | Périodes | Nombre de filtres | Nombre de particules |
|-------------------------|-------------------|-------------------|----------------------|
| F1 | 08/04/15-21/04/15 | 10 | 9 378 |
| F2 | 22/04/15-05/05/15 | 14 | 8 700 |
| F3 | 06/05/15-19/05/15 | 13 | 8 380 |
| F4 | 20/05/15-27/05/15 | 8 | 6 559 |
| F1 à F4 | 08/04/15-21/04/15 | 45 | 8 254 |

Tableau 19 : Valeurs réglementaires européennes définies dans l'air ambiant pour As, Ni et Cd d'après la directive n°2004/107/CE du 15 décembre 2004 et pour Pb d'après la directive n°1999/30/CE du 22 avril 1999

| Polluants | Concentrations (ng.m ⁻³ air) |
|-----------|-----------------------------------------|
| Arsenic | 6 |
| Cadmium | 5 |
| Nickel | 20 |
| Plomb | 500 |

Tableau 20 : Teneurs en ETMM (en ng/m³ d'air) des échantillons de filtres du DA80

| Échantillons de filtres | Al | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Hg | Mo | Ni | Pb | Sb | V | Zn |
|-------------------------|--------|------|------|------|-------|------|----------|----|------|------|------|------|------|-------|
| F1 | 47,58 | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 1,67 | 3,96 | - | 0,01 | 0,33 | 0,36 | 0,00 | 0,15 | 65,71 |
| F2 | 98,38 | 0,65 | 0,30 | 0,11 | 13,70 | 4,58 | 511,82 | - | 3,14 | 2,32 | 8,78 | 0,68 | 3,47 | 68,37 |
| F3 | 91,64 | 0,65 | 0,19 | 0,15 | 28,06 | 3,57 | 435,26 | - | 2,58 | 3,66 | 6,18 | 0,59 | 6,04 | 26,65 |
| F4 | 286,45 | 1,25 | 0,35 | 0,29 | 46,06 | 7,19 | 1 016,58 | - | 3,56 | 5,36 | 9,17 | 1,08 | 9,20 | 42,75 |
| Moyenne | 131,01 | 0,64 | 0,21 | 0,14 | 21,96 | 4,25 | 491,91 | - | 2,32 | 2,92 | 6,12 | 0,59 | 4,72 | 50,87 |

Tableau 21 : Quantité d'ETMM (µg) déposée par m² et par jour mesurée avec la jauge Owen

| | | | | | | |
|--------|------|------|------|--------|-------|----------|
| Al | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe |
| 769,47 | 1,60 | 0,19 | 0,43 | 101,09 | 16,31 | 1 914,88 |
| Hg | Mo | Ni | Pb | Sb | V | Zn |
| - | 0,00 | 0,00 | 6,18 | 1,34 | 8,28 | 10,48 |

Les particules déposées dans la jauge Owen pendant les 49 jours de culture ont été dosées et donnent la quantité d'ETMM par m² et par jour sur le site d'étude (**Tableau 21**). Ces résultats permettent

de déterminer un ordre décroissant d'exposition atmosphérique à ces éléments : Fe > Al >> Cr > Cu > Zn > V > Pb > As > Sb > Co > Cd. L'exposition foliaire au Ni et Mo est nulle.

Pour déterminer la quantité de particules à laquelle les végétaux ont été exposés durant toute la période de leur culture, des hypothèses sur la surface foliaire à partir des photographies présentant une échelle de mesure ont été faites. Le **Tableau 22** indique les surfaces moyennes de chaque végétal sur la durée totale de leur exposition aux particules.

Tableau 22 : Surfaces moyennes foliaire du végétal exposées aux particules atmosphériques

| Végétaux | Surface d'exposition (cm ²) |
|----------|-----------------------------------------|
| Salades | 100 |
| Radis | 15 |
| Fèves | 150 |

Ainsi, les quantités totales d'ETMM auxquelles les parties aériennes des végétaux ont été exposées sont les suivantes (**Tableau 23**) :

Tableau 23 : Quantités totales d'ETMM (µg) à laquelle les parties aériennes des végétaux ont été exposées

| Végétaux | Al | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Ni | Pb | Sb | V | Zn |
|----------|--------|------|------|------|-------|-------|----------|------|------|------|------|------|
| Salades | 377,04 | 0,78 | 0,10 | 0,21 | 49,54 | 7,99 | 938,29 | 0,00 | 3,03 | 0,66 | 4,06 | 5,14 |
| Radis | 56,56 | 0,12 | 0,01 | 0,03 | 7,43 | 1,20 | 140,74 | 0,00 | 0,45 | 0,10 | 0,61 | 0,77 |
| Fèves | 565,56 | 1,18 | 0,14 | 0,32 | 74,30 | 11,99 | 1 407,44 | 0,00 | 4,54 | 0,98 | 6,08 | 7,70 |

Les radis ont des feuilles de petites surfaces, ils sont donc significativement moins exposés que les laitues et fèves. Ces valeurs ont été, par la suite, comparées à la quantité totale d'ETMM contenue dans les végétaux pour déterminer le facteur de bioaccumulation air-plante.

II.3 . Biomasses et concentrations des végétaux

II.3.a . Biomasses végétales

Le **Tableau 24** présente les biomasses végétales moyennes pour chaque plant et leurs teneurs en eau. La biomasse des salades S2 est plus importante que celle des autres salades S1 et S3.

Par ailleurs, la teneur en eau est élevée, variant de 82 à 95 %, en fonction du végétal et des parties étudiées. Il est à noter que les parties aériennes présentent des teneurs en eau plus élevées que les parties racinaires, excepté pour le radis qui possède un hypocotyle tubérisé.

Tableau 24 : Biomasses végétales moyennes et teneurs en eau de chaque légume

| Échantillons végétaux | | MF totale (g) | Teneur en eau (%) |
|-----------------------|---------|---------------|-------------------|
| Feuilles/fruits | S2-S | 313,83 | 94,50 |
| | S2-R | 12,83 | 91,29 |
| | S2-F-F | 80,00 | 85,75 |
| | S2-F-Fr | 31,44 | 82,40 |
| | S1-S | 33,83 | 90,10 |
| | S3-S | 92,17 | 92,90 |
| Racines | S2-S | 23,67 | 88,01 |
| | S2-R | 65,33 | 92,40 |
| | S2-F | 14,33 | 86,06 |
| | S1-S | 21,50 | 87,53 |
| | S3-S | 35,17 | 85,69 |

II.3.b . Concentrations des fractions totales en ETMM dans les végétaux

Tableau 25 : Teneurs moyennes de la fraction totale en ETMM (mg.kg⁻¹MS) des racines (R), des feuilles (F) et des fruits (Fr) des végétaux

| Echantillon de végétaux | Al | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe |
|-------------------------|----------------|--------------|-------------|-------------|-------------|----------------|-----------------|
| S2-S-R | 34,39 ± 16,32 | 0,85 ± 0,23 | 0,12 ± 0,02 | 0,32 ± 0,03 | 1,24 ± 0,28 | 10,68 ± 3,59 | 139,57 ± 37,99 |
| S2-S-F | 22,33 ± 5,14 | 0,38 ± 0,23 | 0,32 ± 0,21 | 0,15 ± 0,09 | 2,22 ± 1,53 | 14,48 ± 1,83 | 192,80 ± 82,86 |
| S2-R-R | 14,50 ± 4,09 | 3,17 ± 1,03 | 0,12 ± 0,10 | 0,12 ± 0,04 | 1,01 ± 0,41 | 1,32 ± 0,17 | 97,07 ± 10,44 |
| S2-R-F | 41,47 ± 6,68 | 0,78 ± 0,59 | 0,23 ± 0,01 | 0,30 ± 0,04 | 4,82 ± 2,88 | 4,75 ± 3,07 | 106,27 ± 5,69 |
| S2-F-R | 101,25 ± 35,77 | 3,02 ± 1,44 | 0,23 ± 0,05 | 0,88 ± 0,54 | 4,70 ± 2,01 | 17,92 ± 5,22 | 467,71 ± 120,52 |
| S2-F-F | 27,58 ± 0,53 | 0,27 ± 0,17 | 0,03 | 0,52 ± 0,38 | 2,73 ± 0,38 | 11,62 ± 2,34 | 245,50 ± 100,61 |
| S2-F-Fr | 5,10 ± 1,24 | 0,12 | 0,03 | 0,33 ± 0,05 | 0,54 ± 0,28 | 15,61 ± 1,82 | 120,25 ± 44,66 |
| S1-S-R | 7,14 ± 0,39 | 5,97 ± 1,42 | 0,05 ± 0,04 | 0,28 ± 0,16 | 0,31 ± 0,06 | 0,98 ± 0,33 | 25,67 ± 4,57 |
| S1-S-F | 6,74 ± 0,83 | 3,16 ± 1,91 | 0,16 ± 0,10 | 0,09 ± 0,05 | 1,02 ± 0,85 | 1,28 | 116,50 ± 12,20 |
| S3-S-R | 10,59 ± 4,08 | 50,47 ± 9,94 | 0,91 ± 0,33 | 0,21 ± 0,04 | 2,48 ± 1,10 | 9,47 ± 3,08 | 184,63 ± 40,39 |
| S3-S-F | 24,65 ± 6,97 | 16,59 ± 4,90 | 1,22 ± 0,56 | 0,11 ± 0,04 | 3,36 ± 0,67 | 12,34 ± 3,13 | 227,77 ± 58,71 |
| Echantillon de végétaux | Hg | Ni | Pb | Sb | V | Zn | |
| S2-S-R | < LD | 3,34 ± 1,91 | 0,39 ± 0,16 | 0,05 ± 0,02 | 0,21 ± 0,02 | 50,92 ± 4,49 | |
| S2-S-F | < LD | 1,95 ± 0,69 | 0,22 ± 0,03 | 0,03 ± 0,01 | 0,11 ± 0,04 | 163,26 ± 38,26 | |
| S2-R-R | < LD | 0,87 ± 0,20 | 0,12 ± 0,04 | 0,01 ± 0,01 | 0,05 | 40,71 ± 4,92 | |
| S2-R-F | < LD | 1,30 ± 0,56 | 3,31 ± 0,54 | 0,18 ± 0,04 | 0,13 ± 0,01 | 49,13 ± 6,90 | |
| S2-F-R | < LD | 8,12 ± 2,01 | 1,92 ± 1,28 | 0,06 ± 0,04 | 0,19 ± 0,07 | 37,91 ± 14,39 | |
| S2-F-F | < LD | 4,83 ± 0,90 | 0,64 ± 0,23 | 0,03 ± 0,02 | 0,08 ± 0,01 | 28,75 ± 5,53 | |
| S2-F-Fr | < LD | 7,21 ± 0,84 | 0,29 ± 0,10 | 0,00 | 0,07 ± 0,01 | 69,89 ± 15,48 | |
| S1-S-R | < LD | 0,85 ± 0,39 | 0,02 ± 0,01 | 0,00 | 0,02 ± 0,01 | 7,85 ± 2,39 | |
| S1-S-F | < LD | 0,67 ± 0,11 | 0,02 ± 0,01 | 0,00 | 0,06 ± 0,01 | 29,04 ± 4,49 | |
| S3-S-R | < LD | 17,36 ± 5,80 | 9,30 ± 0,35 | 0,51 ± 0,24 | 0,22 ± 0,05 | 35,99 ± 7,85 | |
| S3-S-F | < LD | 24,96 ± 7,78 | 2,43 ± 0,68 | 0,28 ± 0,12 | 0,07 ± 0,01 | 102,12 ± 28,07 | |

Après sept semaines de culture, les végétaux (salades, radis, fèves) ont été récoltés et analysés. Le **Tableau 25** présente les résultats obtenus pour la fraction totale de chaque élément pour chaque tissu végétal. Les éléments Al, Fe et Zn présentent les concentrations les plus fortes dans les tissus de tous les végétaux.

Le facteur de translocation (FT) a ainsi été calculé pour chaque végétal (**Tableau 26**) à partir de ces concentrations. Les facteurs en jaune correspondent à ceux qui sont supérieurs à 1. Les éléments Cd, Cr, Cu, Fe et Zn ont des FT > 1 pour tous les végétaux, excepté les fèves. Au contraire, l'arsenic semble peu se transloquer dans les parties aériennes des végétaux ($0,04 < FT < 0,5$) en accord avec les dires de [Jana \(2009\) \[113\]](#).

Tableau 26 : Facteurs de translocation moyens des végétaux calculés à partir des concentrations

| Végétaux | | Al | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Ni | Pb | Sb | V | Zn |
|-------------------------|------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|-------|------|------|
| Salades terreau (S1) | | 0,94 | 0,53 | 3,05 | 0,32 | 3,30 | 1,31 | 4,54 | 0,79 | 1,28 | 0,00 | 3,61 | 3,70 |
| Salades sol pollué (S3) | | 2,33 | 0,33 | 1,34 | 0,50 | 1,36 | 1,30 | 1,23 | 1,44 | 0,26 | 0,54 | 0,31 | 2,84 |
| Salades plein sol (S2) | | 0,65 | 0,45 | 2,69 | 0,49 | 1,79 | 1,36 | 1,38 | 0,58 | 0,56 | 0,60 | 0,54 | 3,21 |
| Radis | | 2,86 | 0,25 | 1,93 | 2,56 | 4,79 | 3,59 | 1,09 | 1,50 | 26,96 | 30,92 | 2,60 | 1,21 |
| Fèves | Racines-feuilles | 0,27 | 0,09 | 0,14 | 0,59 | 0,58 | 0,65 | 0,52 | 0,59 | 0,33 | 0,51 | 0,42 | 0,76 |
| | Racines-fruits | 0,05 | 0,04 | 0,15 | 0,38 | 0,11 | 0,87 | 0,26 | 0,89 | 0,15 | 0,04 | 0,36 | 1,84 |

Les teneurs totales permettent de calculer la quantité totale en ETMM contenue dans chaque végétal (**Tableau 27**). La comparaison des végétaux cultivés sur le sol de Gérachios (S2) permet de mettre en évidence que le radis (R) est le légume présentant les quantités les plus faibles en ETMM, excepté en As, Pb et Sb. Par ailleurs, les salades cultivées sur sols pollués (S3) présentent les quantités significatives les plus importantes pour As, Cd, Ni, Pb et Sb. Des végétaux cultivés sur le sol de S2, les salades (S) sont celles qui accumulent le plus de métaux, excepté Ni.

Tableau 27 : Stocks totaux en ETMM (μg) contenu dans les végétaux

| Échantillons végétaux | Al | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Ni | Pb | Sb | V | Zn |
|-----------------------|--------|--------|-------|------|-------|--------|----------|--------|-------|------|------|----------|
| S2-S | 836,94 | 18,13 | 6,57 | 6,98 | 51,11 | 371,27 | 4 904,17 | 77,98 | 8,87 | 1,15 | 4,78 | 3 160,30 |
| S2-R | 178,37 | 12,60 | 1,09 | 1,33 | 18,57 | 19,37 | 648,04 | 6,90 | 10,94 | 0,58 | 0,59 | 286,31 |
| S2-F | 313,71 | 3,72 | 0,64 | 8,18 | 31,36 | 261,40 | 3 510,99 | 115,59 | 8,96 | 0,30 | 1,46 | 946,93 |
| S1-S | 78,29 | 51,49 | 1,22 | 2,09 | 7,51 | 12,75 | 802,00 | 8,60 | 0,24 | 0,00 | 0,44 | 208,13 |
| S3-S | 240,21 | 457,10 | 14,51 | 2,14 | 39,80 | 148,72 | 2 811,20 | 288,50 | 79,99 | 5,41 | 1,98 | 941,40 |

Les FT ont également été calculés à partir des stocks en ETMM pour les différentes laitues (**Tableau 28**). Les facteurs en jaune correspondent à ceux qui sont supérieurs à 1. Pour les laitues S1, seul le FT de Sb est inférieur à 1, synonyme d'un stockage des ETMM plus important dans les feuilles que dans les racines pour ces laitues. Tous les FT sont supérieurs à 1 pour les laitues S2. Les éléments Cd, Cr, Cu, Fe et Zn ont des facteurs élevés, compris entre 8,25 et 18,04. En revanche, les FT chez les laitues S3 sont moins importants, pour As, Co, Pb, Sb et V, ils sont inférieurs à 1.

Tableau 28 : Facteurs de translocation des ETMM calculés à partir des stocks pour les laitues S1 (terreau), S2 (sol Gérachios) et S3 (sol pollué)

| Echantillons végétaux | Al | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Ni | Pb | Sb | V | Zn |
|-----------------------|------|------|-------|------|-------|------|------|------|------|------|------|-------|
| Salades S1 | 1,18 | 2,95 | 3,81 | 1,43 | 4,12 | 1,64 | 5,67 | 1,73 | 1,60 | 0,00 | 4,51 | 4,62 |
| Salades S2 | 3,95 | 2,74 | 16,38 | 2,95 | 10,90 | 8,25 | 8,41 | 3,55 | 3,41 | 3,68 | 3,30 | 18,04 |
| Salades S3 | 3,03 | 0,43 | 1,75 | 0,65 | 1,77 | 1,70 | 1,60 | 1,87 | 0,34 | 0,70 | 0,40 | 3,69 |

II.3.c . Concentrations bioaccessibles en ETMM dans les végétaux

Selon *Parada et Aguilera (2007) [114]*, 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 contaminés, la concentration en ETMM bioaccessible a été évaluée pour l'ensemble des végétaux et des sols (**Tableau 29**).

Tableau 29 : Teneurs moyennes de la fraction bioaccessible en ETMM (mg.kg⁻¹ MS) des végétaux

| Echantillons de végétaux | Al | As | Cd | Cu | Co | Cr |
|--------------------------|---------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| S2-S-F-I | 5,70 ± 1,69 | 0,01 | 0,15 ± 0,03 | 5,38 ± 0,53 | 0,05 | 0,08 ± 0,14 |
| S2-S-F-G | 1,87 ± 0,15 | 0,09 ± 0,01 | 0,35 ± 0,02 | 7,32 ± 0,46 | 0,05 ± 0,01 | 0,05 ± 0,04 |
| S2-R-R-I | 5,85 ± 0,49 | 0,09 ± 0,03 | 0,01 ± 0,01 | 0,34 ± 0,09 | 0,05 ± 0,01 | 0,00 |
| S2-R-R-G | 0,98 ± 0,46 | 0,09 ± 0,02 | 0,12 ± 0,07 | 0,60 ± 0,21 | 0,05 ± 0,02 | 0,03 ± 0,04 |
| S2-F-Fr-I | 1,49 ± 0,51 | 0,00 | 0,00 | 5,12 ± 0,46 | 0,12 ± 0,02 | 0,01 ± 0,02 |
| S2-F-Fr-G | 2,34 ± 1,12 | 0,07 ± 0,03 | 0,02 ± 0,01 | 9,40 ± 1,81 | 0,21 ± 0,01 | 0,03 ± 0,05 |
| S1-S-F-I | 4,25 ± 0,59 | 0,03 ± 0,01 | 0,00 | 0,36 ± 0,12 | 0,02 ± 0,01 | 0,00 |
| S1-S-F-G | 2,55 ± 0,85 | 0,04 ± 0,02 | 0,01 ± 0,01 | 0,62 ± 0,10 | 0,03 | 0,04 ± 0,05 |
| S3-S-F-I | 7,24 ± 4,33 | 5,59 ± 2,87 | 0,33 ± 0,21 | 2,32 ± 1,03 | 0,03 | 0,20 ± 0,21 |
| S3-S-F-G | 3,10 ± 0,50 | 3,68 ± 0,14 | 0,71 ± 0,18 | 3,28 ± 0,01 | 0,03 | 0,00 |
| Echantillons de végétaux | Fe | Hg | Ni | Pb | V | Zn |
| S2-S-F-I | 16,01 ± 3,32 | - | 0,31 ± 0,18 | 0,00 | 0,00 | 60,73 ± 5,46 |
| S2-S-F-G | 0,00 | - | 0,27 ± 0,02 | 0,08 ± 0,04 | 0,05 ± 0,01 | 80,37 ± 5,66 |
| S2-R-R-I | 14,60 ± 4,49 | - | 0,00 | 0,00 | 0,02 ± 0,03 | 10,85 ± 2,32 |
| S2-R-R-G | 18,50 ± 15,06 | - | 0,11 ± 0,08 | 0,06 ± 0,01 | 0,02 ± 0,01 | 27,42 ± 3,57 |
| S2-F-Fr-I | 0,00 | - | 0,24 ± 0,27 | 0,00 | 0,00 | 20,72 ± 1,59 |
| S2-F-Fr-G | 32,88 ± 21,16 | - | 1,32 ± 0,41 | 0,03 ± 0,03 | 0,05 ± 0,02 | 42,67 ± 7,62 |
| S1-S-F-I | 4,48 ± 4,49 | - | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 8,98 ± 1,40 |
| S1-S-F-G | 0,00 | - | 0,39 ± 0,16 | 0,03 ± 0,01 | 0,05 ± 0,01 | 20,69 ± 0,77 |
| S3-S-F-I | 23,24 ± 5,48 | - | 0,36 ± 0,52 | 0,48 ± 0,40 | 0,00 | 29,46 ± 3,64 |
| S3-S-F-G | 0,18 ± 0,31 | - | 0,32 ± 0,01 | 1,29 ± 0,07 | 0,05 ± 0,01 | 40,33 ± 1,46 |

Les teneurs gastrique et intestinale en Zn sont les plus importantes pour tous les végétaux. Les éléments les plus facilement assimilables par l'homme sont ainsi les oligoéléments essentiels au métabolisme, c'est-à-dire Zn, Fe, Al et Cu. A partir de ces valeurs, les DJE pour chaque ETMM ont été calculées puis comparées aux doses journalières admissibles (DJA).

Le pourcentage de la fraction bioaccessible par rapport à la fraction totale des ETMM dans chaque partie comestible des végétaux (**Tableau 30**) a été déterminé et présenté dans le **Tableau 30**.

Tableau 30 : Fraction bioaccessible en ETMM (%) selon les végétaux

| | Al | As | Cd | Co | Cr |
|-------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| S 2-R | 48,88± 11,63 | 6,22± 1,94 | 83,24± 28,31 | 83,45± 10,63 | 5,18± 7,33 |
| S 2-F | 62,77± 40,29 | 59,04± 26,43 | 49,02± 22,00 | 98,86± 10,53 | 5,62± 8,86 |
| S 2-S | 36,08± 14,28 | 30,33± 14,06 | 100,45± 4,38 | 72,20± 26,82 | 9,50± 8,28 |
| S 3-S | 43,79± 18,73 | 55,79± 11,56 | 88,79± 13,94 | 62,35± 20,43 | 5,97± 6,65 |
| S 1-S | 102,34± 18,19 | 2,87± 1,11 | 16,66± 13,25 | 64,63± 21,87 | 8,18± 13,23 |
| | Cu | Ni | Pb | V | Zn |
| S 2-R | 72,25± 21,35 | 93,61± 4,65 | 57,77± 25,46 | 37,73± 16,17 | 94,23± 4,77 |
| S 2-F | 92,76± 4,42 | 22,17± 10,90 | 9,25± 6,97 | 72,48± 13,03 | 92,45± 11,91 |
| S 2-S | 88,47± 9,38 | 30,91± 6,51 | 37,54± 21,25 | 47,38± 12,11 | 90,04± 24,76 |
| S 3-S | 49,45± 23,96 | 3,34± 3,42 | 74,94± 10,72 | 78,56± 4,66 | 71,36± 16,49 |
| S 1-S | 75,65± 3,28 | 37,69± 19,16 | 100± 0 | 85,57± 10,11 | 130,5± 14,16 |

Chez les radis (S2-R), Cd, Co, Cu, Ni et Zn sont les plus assimilables par l'homme (entre 72 et 94 %), et As et Cr le moins (respectivement 6,22 et 5,18 %). Chez les fèves, Co, Cu, V et Zn sont les plus bioaccessibles (entre 72,48 et 98,86 %), et Cr et Pb le moins (respectivement 5,62 et 9,25 %). Enfin, chez les laitues (S2-S), Cd, Co, Cu et Zn sont les plus assimilables (entre 72,20 et 100,45 %), et Cr et Fe le moins (en moyenne 10 %). Ainsi, globalement Cr est l'élément le moins bioaccessible (en moyenne 6,8 %) et Cd, Co, Cu et Zn sont les plus assimilables par l'homme. Le système gastro-intestinal régule donc l'assimilation des ETMM selon leur toxicité. En effet, l'ingestion de sels de Cr entraîne une inflammation du tube digestif [28], d'où sa faible bioaccessibilité. A l'inverse, Co, Cu et Zn sont des oligo-éléments nécessaires à l'homme [4], leur assimilation est donc facilitée par l'organisme. Pourtant, à de hautes concentrations, ces éléments peuvent être nocifs pour la santé humaine [44 ; 62]. Dans le cas d'ingestion de Cd, qui n'est pas un élément essentiel pour l'homme [4], le système digestif est le premier touché [20].

La comparaison de la bioaccessibilités (**Tableau 30**) des ETMM dans les différentes conditions de culture des salades met en évidence que les laitues cultivées sur le terreau (S1-S), présentant les concentrations en ETMM les plus faibles, ont les fractions bioaccessibles les plus élevées pour Al, Ni, Pb, V et Zn. A l'inverse, les concentrations en Cd, Cr et Pb des laitues sur sol pollué (S3-S) sont bien supérieures aux autres salades, pourtant les fractions bioaccessibles de ces éléments sont proches de celles cultivées sur S2. Ainsi, pour de fortes teneurs en ETMM, le corps régule l'apport des éléments toxiques au système digestif.

Partie 4: Discussions

I .Influence des voies d'absorption (racinaire/foliaire) des ETMM chez la laitue Batavia

Pour étudier l'influence des voies d'absorption sur les teneurs en ETMM mesurées dans les végétaux, des laitues ont été exposées par les racines à différentes concentrations en métaux mais avec une exposition foliaire identique.

Les teneurs en ETMM dans les sols indiquent que l'exposition racinaire des laitues des différentes conditions est croissante selon l'ordre suivant : sol terreau (S1) < plein sol (S2) < sol pollué (S3), avec des concentrations significativement plus importantes dans le sol S3 pour As, Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Sb et Zn. Seuls Al et Ni sont plus concentrés dans le sol S2 (**Tableau 14**).

I.1 . Stock total en ETMM absorbés par les plants de salades

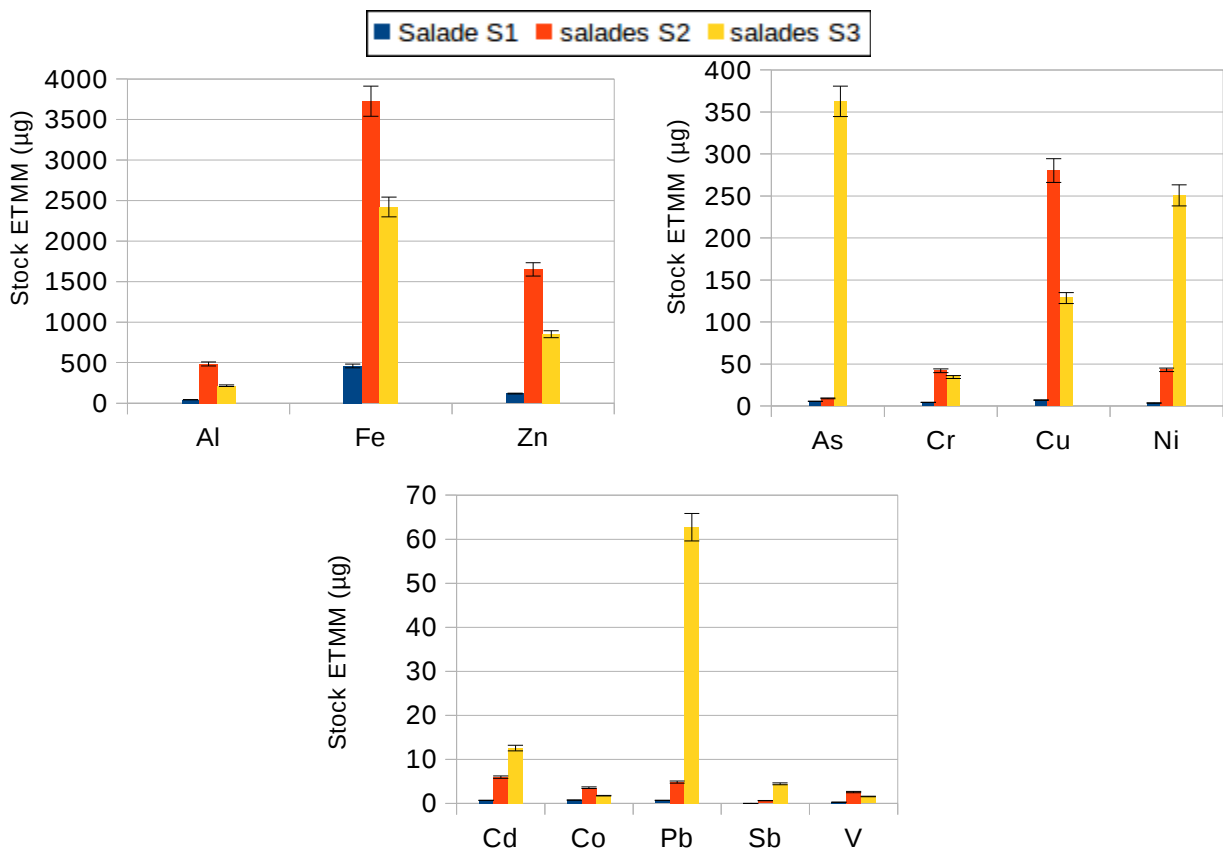


Figure 23 : Stock total en ETMM absorbé par les laitues selon les conditions d'exposition

La **Figure 23** présente la quantité totale contenue dans les laitues selon leur condition d'exposition racinaire. Quel que soit l'élément considéré, les laitues cultivées sur le sol S1, non contaminé, présentent des stocks significativement plus faibles que ceux mesurés dans les autres plants de salade. Les résultats mesurés sur les sols S2 et S3 apportent plusieurs informations. Les stocks en Al et Fe sont élevés pour l'ensemble des laitues en relation avec les teneurs mesurées dans les sols. Ces éléments ont un rôle

pédologique fondamental, ils facilitent la fixation des ETMM par adsorption des ions métalliques à leur surface et limitent ainsi leur transfert vers les organismes vivants [9]. Contrairement à Al, Fe est plus concentré dans le sol S3 que S1, cependant les stocks mesurés dans les salades montrent une plus forte accumulation de Fe dans les salades cultivées sur S2 que S3. Ce constat pourrait être la conséquence de l'oxydation du fer dans le sol S3, facilitée par un pH alcalin, permettant la formation d'oxyhydroxydes de fer capable de fixer par adsorption les ions métalliques [115 ; 116]. Ce phénomène peut expliquer les plus faibles stocks mesurés dans les salades cultivées sur le sol S3 par rapport à celles cultivées sur le sol S2, notamment pour Cu, Zn, et dans une moindre mesure Cr, éléments significativement plus concentrés dans le sol S3 que S2. Pour les autres métaux en excès dans le sol S3 (As, Cd, Pb, Sb), de toxicités reconnues, leurs stocks mesurés dans les salades cultivées sur le sol pollué (S3) sont significativement plus importants que ceux mesurés dans les salades cultivées sur des sols non contaminés.

D'après Tremel-Schaub et Feix (2005) [5], le prélèvement des éléments-traces augmente quand la concentration du métal dans le milieu extérieur augmente. Toutefois, ce prélèvement n'est pas corrélé de façon linéaire avec cette dernière. Celui-ci dépend, d'une part, de la spéciation et du fractionnement du métal dans le sol [117]. Il répond, d'autre part, à la physiologie de la plante capable de détoxifier le métal par complexation à des molécules organiques synthétisées par les plantes (phytochélatines, métallothionéines) et de stocker dans les structures vacuolaires les métaux accumulés dans ses tissus ou de les exclure au niveau de leur système racinaire [118]. Ainsi, malgré une exposition foliaire identique, une différence significative des stocks en métaux est constatée entre les différentes conditions de cultures mettant en avant le rôle important de l'absorption racinaire dans la bioaccumulation des métaux par les plantes.

1.2 . Répartition des ETMM dans le végétal

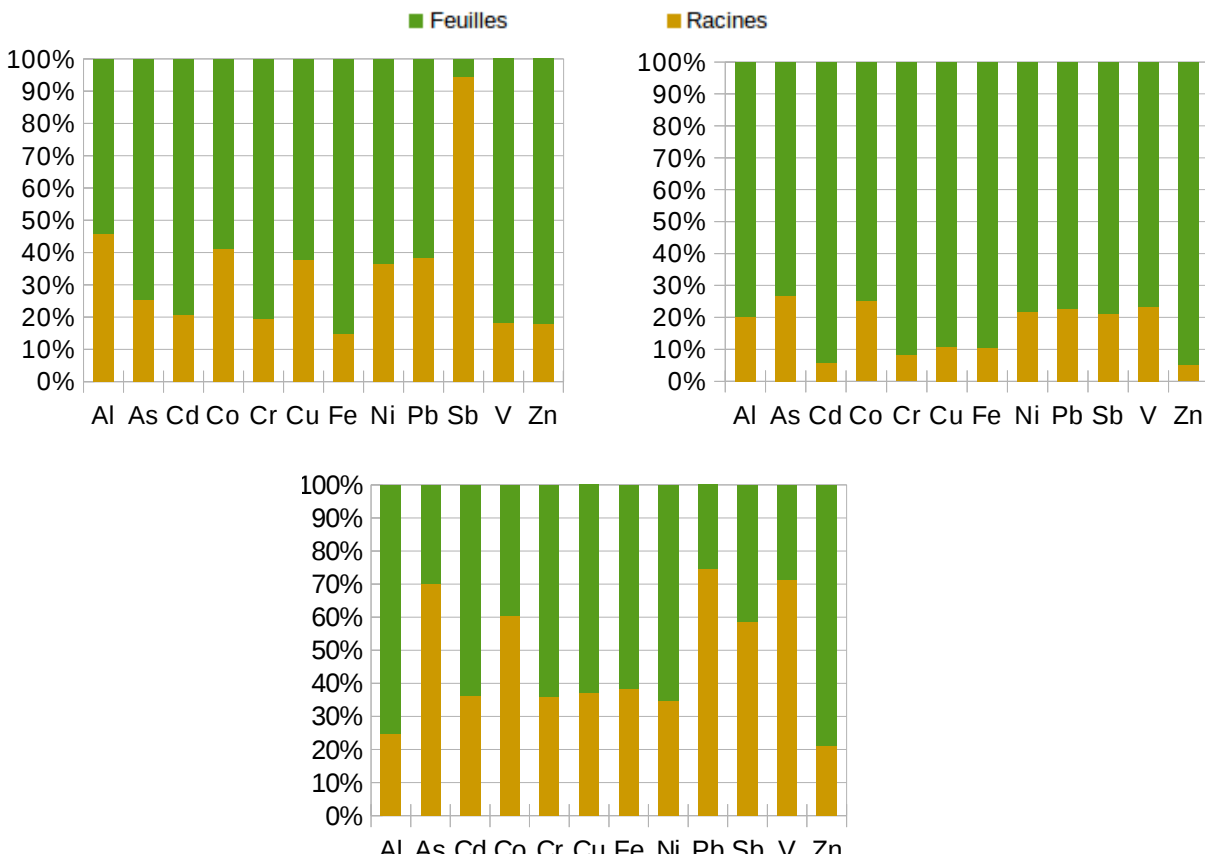


Figure 24 : Contribution des stocks foliaires/racinaires en ETMM dans les salades en fonction des différentes conditions de culture, a) sol terreau (S1), b) plein sol (S2) et c) sol pollué (S3)

La **Figure 24** présente la répartition des ETMM dans les laitues pour les différents sols plus ou moins concentrés en métaux.

Pour les laitues S1, la contribution foliaire à la quantité totale d'ETMM dans les salades est dominante pour l'ensemble des métaux (entre 55 et 85 %) excepté Sb dont la séquestration racinaire est privilégiée (95 %). Ce résultat met ainsi en évidence l'existence d'un transfert foliaire de ces métaux à partir des particules métalliques mesurées dans l'atmosphère. Il est confirmé par la répartition des stocks d'ETMM dans les plants cultivés sur S2 avec une contribution foliaire entre 70 et 95 % quel que soit l'ETMM étudié.

Pour les laitues S3, les éléments Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Ni et Zn sont majoritairement stockés dans leurs feuilles contrairement à As, Co, Pb, Sb et V qui le sont dans leurs racines. Ainsi, les éléments dont le dépôt atmosphérique est le plus important (Al, Cr, Fe, Cu et Zn) sur la zone d'étude (**Tableau 21**) sont préférentiellement stockés dans les parties aériennes des plantes. Ces résultats montrent, par ailleurs, que les préférences pour la séquestration racinaire ou la translocation varient selon l'élément. En effet, les oligoéléments (Al, Cu, Fe, Zn), utilisés dans le métabolisme de la plante, sont majoritairement transférés et/ou stockés dans les feuilles, les éléments toxiques pour la plante (As, Co, Pb, Sb, V) sont préférentiellement séquestrés dans les racines pour limiter leur phytotoxicité [119 ; 120].

1.3 . Capacité de bioaccumulation des laitues en fonction de leur exposition racinaire

La **Figure 25** présente les facteurs de bioaccumulation sol-plante (FBsp) et air-plante (FBap) des ETMM chez les laitues. Le FBsp a été calculé à partir des concentrations en ETMM des sols et des laitues. En revanche, le FBap a été calculé à partir des quantités en ETMM dans l'atmosphère et dans les laitues. Ce facteur est nul pour Ni n'ayant pas été détecté lors du dosage des ETMM dans la jauge Owen.

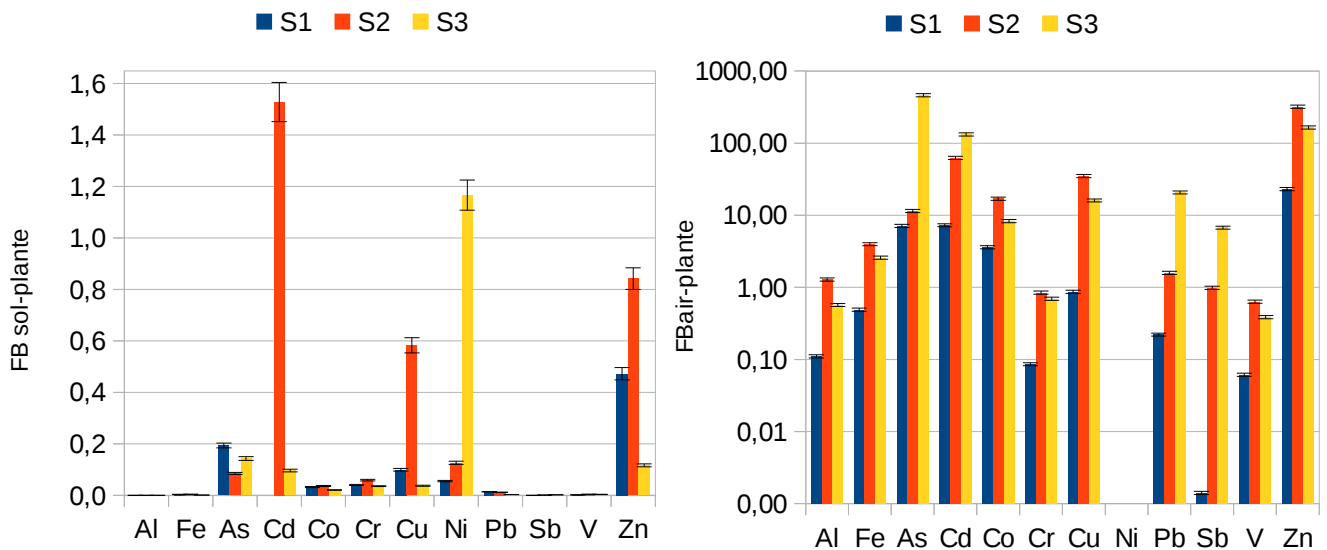


Figure 25 : Facteurs de bioaccumulation a) sol-plante et b) atmosphère-plante selon les conditions d'exposition racinaire. L'échelle du graphique FBap (b) est en logarithme.

Concernant le transfert sol-plante, seuls Cd et Ni ont des FB supérieurs à 1 pour, respectivement, les laitues S2 (FBsp de 1,5) et S3 (FBsp de 1,2), synonyme d'une bioaccumulation racinaire de ces éléments importante par les salades. Les FBsp pour les autres éléments sont inférieurs à 1 quel que soit le sol de culture. Toutefois, FBsp(Cu) et FBsp(Zn) pour les laitues S2 ne sont pas négligeables (respectivement 0,6 et

0,8).

Concernant le transfert atmosphère-plante, pour les trois conditions d'exposition aux ETMM des laitues, FBap est inférieur à 1 pour Cr et V. En revanche, les autres ETMM ont des FBap importants pour toutes les laitues. Les laitues S3 ont des FBap très élevés pour As (463), Cd (132) et Zn (166), et les laitues S2 pour Cd (63), Cu (35) et Zn (322). En revanche, les laitues S1 présentent des facteurs air-plante bien plus faibles que les autres laitues. Ce constat confirme que l'absorption racinaire a une part importante dans les stocks des ETMM chez les laitues S2 et S3, notamment pour les éléments faiblement concentrés au niveau atmosphérique.

1.4 . Contribution des voies d'absorption

L'absorption racinaire des ETMM chez les laitues S1 étant négligeable face à leur absorption foliaire, l'hypothèse peut être faite que les concentrations d'ETMM chez les laitues cultivées sur S1 sont essentiellement absorbées par voie foliaire. Ces dernières peuvent ainsi être déduites des concentrations totales des laitues cultivées sur S2 et S3. Il est ainsi possible de déterminer la contribution en ETMM de chaque voie d'absorption (**Tableau 31**), selon le calcul suivant :

$$\% \text{voie racinaire} = \frac{(\text{quantité totale ETMM})_{\text{laitues}} - (\text{quantité totale ETMM})_{\text{laitues JT}}}{(\text{quantité totale ETMM})_{\text{laitues}}} \times 100$$

Tableau 31 : Contribution des voies d'absorption pour les plants cultivés sur S2 et S3

| % voie racinaire | Al | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Ni | Pb | Sb | V | Zn |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| S2 | 91,36 | 37,85 | 88,37 | 78,81 | 89,84 | 97,53 | 87,67 | 91,75 | 86,11 | 99,86 | 90,29 | 92,83 |
| S3 | 80,56 | 98,46 | 94,50 | 56,51 | 87,66 | 94,61 | 81,03 | 98,58 | 98,93 | 99,98 | 84,13 | 86,07 |
| % voie foliaire | Al | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Ni | Pb | Sb | V | Zn |
| S2 | 8,64 | 62,15 | 11,63 | 21,19 | 10,16 | 2,47 | 12,33 | 8,25 | 13,89 | 0,14 | 9,71 | 7,17 |
| S3 | 19,44 | 1,54 | 5,50 | 43,49 | 12,34 | 5,39 | 18,97 | 1,42 | 1,07 | 0,02 | 15,87 | 13,93 |

La majorité des ETMM contenus dans les laitues S2 et S3, qu'ils soient stockés dans les racines ou les feuilles, proviendrait de l'absorption racinaire (entre 51 et 99 %). Deux exceptions sont à noter. D'une part, celle de As dont la voie d'absorption exclusive chez les laitues S2 est la voie foliaire (100 %) certainement due à sa faible concentration et mobilité dans le sol S2 (0,43 %). D'autre part, celle de Co chez les laitues S3 dont l'absorption est plus importante par la voie foliaire que racinaire avec respectivement 53 et 79 % du Co absorbé par voie foliaire pour S2 et S3. En effet, Co est peu concentré dans le sol S2 et S3 et sa mobilité reste faible (respectivement 0,07 et 0,12 %), l'exposition se fait essentiellement au niveau foliaire.

Par ailleurs, une différence significative de la contribution des voies d'absorption est observée pour l'ensemble des métaux, excepté Al, Cr, Cu, Fe, et Sb, entre les deux conditions de cultures. Ainsi, une influence plus importante de la voie racinaire pour les laitues cultivées sur S3 par rapport à celles cultivées sur S2 est observée mettant en avant la plus forte exposition racinaire des laitues cultivées sur S3.

Ainsi, l'absorption foliaire est moins importante que l'absorption racinaire pour l'ensemble des métaux excepté Co et As sur S2, quelle que soit l'exposition racinaire. Selon [Muschitz \(2009\) \[91\]](#), le passage des ETMM par la voie foliaire est encore mal connu et son importance reste controversée. Cependant, une étude [\[121\]](#) montre que dans le cas d'une exposition atmosphérique en ETMM importante, l'essentiel des métaux accumulés par la plante sont absorbés par la voie foliaire, à hauteur de 70 %.

Le prélèvement des ETMM et leur répartition au sein de la plante sont donc étroitement liés à l'espèce végétale [5] et à son exposition foliaire et racinaire. Les stratégies de stockage et de translocation sont étudiées selon le type de légume dans la suite de ce rapport.

II .Capacité de bioaccumulation des différents végétaux en ETMM

Pour étudier les capacités de bioaccumulation des ETMM selon le type de végétal, des légume-feuilles (salades), des légume-racines (radis) et des légume-fruits (fèves) ont été mis en culture à l'école Gérachios (sol S2) sur la commune de Fos-sur-Mer. Ces végétaux ont ainsi eu une exposition racinaire et foliaire aux ETMM identiques.

II.1 . Répartition des ETMM selon les légumes

La contribution des tissus végétaux dans le stockage des ETMM pour les différents légumes est représentée sur le **Figure 26**.



Figure 26 : Contribution de chaque tissu végétal à la teneur totale de chaque ETMM dans les salades, radis et fèves

Chez la laitue, le stockage dans les feuilles est prépondérant pour les éléments Cd, Cr, Cu, Fe et Zn. Excepté pour le Cd, ces éléments présentent des dépôts atmosphériques importants pouvant influencer sur les teneurs mesurées dans les feuilles de salade dont la surface d'absorption foliaire est importante. Pour les éléments Cd et Zn, la contribution foliaire peut atteindre 75 % de leur teneur totale dans les salades. Des résultats similaires ont été observés dans des plants de salade cultivés à proximité d'un incinérateur à ordures en Chine avec un stockage prépondérant des oligo-éléments dans les parties aériennes [122]. En revanche, pour les autres ETMM, leur séquestration dans les racines des salades est privilégiée (contribution de 60 à 70 %). La concentration en Zn dans les feuilles est supérieure chez les légume-feuilles à celle rencontrée chez les légume-racines et fruits. Ce constat est en accord avec l'INERIS (2005) [59] qui a classé des légumes en fonction du taux d'absorption de Zn : laitue > carottes > tomates. La capacité de bioaccumulation du Zn par les légume-feuilles est confirmée par les facteurs de bioconcentration avec FBsp de 1,56.

Pour les radis, le stockage dans les feuilles domine pour l'ensemble des ETMM, excepté pour As. Le plomb et l'antimoine sont dosés à environ 95 % dans les feuilles. Pour les autres éléments, cette contribution représente 60 à 80 %. En revanche, l'arsenic est présent à 80 % dans la partie consommable du radis. Enfin, Fe et Zn ne présentent pas de différence significative entre les stocks mesurés dans les feuilles et ceux mesurés dans les racines. Ces résultats mettent en avant le rôle régulateur du radis qui est un organe de stockage capable de transloquer les éléments vers ses feuilles pour limiter les phénomènes de phytotoxicité [123]. En effet, la tubercule chez le radis est le développement de l'axe de l'hypocotyle qui est un organe de transition entre les racines et la tige [124]. Par exemple pour Pb et Sb qui sont des éléments toxiques, leurs FT sont respectivement de 27 et 31. Toutefois, As est bien plus présent dans la tubercule que dans les feuilles alors qu'il n'est pas un élément essentiel pour la plante.

Ainsi, les radis utilisent des mécanismes spécifiques de tolérance pour détoxifier les métaux ou pour les rendre non disponibles pour leurs actions toxiques [125] en les complexant avec des composés antioxydants (glycosilates, S-méthyl-cystéine sulfoxides, etc.) [126] et en les séquestrant dans les structures vacuolaires [127]. De plus, la biomasse racinaire importante du radis induit une dilution biologique des ETMM [5].

Chez les fèves, les éléments Al, As, Cd, Cr, Fe, Pb, Sb et V sont stockés dans les racines et Cu, Ni et Zn le sont dans les parties aériennes. En revanche, Co est tout autant stocké dans les racines que dans les parties aériennes. Enfin, Zn est présent à 50 % dans les fruits des fèves et Cu et Ni sont plus stockés dans les fruits que dans les feuillages, confirmé par leur FT respectifs de 1,84 et 0,76. Les teneurs en Ni plus importantes dans l'ensemble de la fève confirment que les légumineuses ont tendance à plus accumuler Ni que les autres familles végétales comestibles [5]. De même, la translocation des oligo-éléments (Zn, Cu) dans les fruits a déjà été observée sur des plants de tomates cultivés sur des sols contaminés [128].

D'après Aount (2008) [127], quelques plantes tolèrent les métaux en ayant une faible vitesse de translocation vers les parties aériennes, effectuant ainsi une protection de leur photosynthèse [129]. Cela semble être le cas de la fève et dans une moindre mesure de la salade qui présente des FT inférieurs à 1 pour plusieurs ETMM excepté Cu, Ni et Zn pour la fève et Cd, Cr, Cu, Fe, Zn pour la salade.

II.2 . Bioaccumulation des parties consommables des végétaux

La **Figure 27** compare les teneurs moyennes en ETMM des parties comestibles de chaque légume. Globalement, le légume-feuille bioaccumule plus d'éléments dans ses parties consommables que les autres légumes. En effet, les salades présentent une surface foliaire importante facilitant l'absorption de métaux et le stockage [130]. Ainsi, en cas d'ingestion de laitues exposées à une contamination du sol et/ou de l'atmosphère en Al, Fe, Zn, Cr, Cd, Sb et V, le risque sanitaire est plus important que lors de la consommation des autres végétaux. Pour les éléments Cu, Ni, Co et Pb, leurs concentrations sont plus faibles dans les feuilles de salades que dans les fruits de fèves mais bien supérieures au radis.

Les fèves ont de bonnes capacités de séquestration des ETMM dans leurs racines limitant ainsi la contamination des fruits en cas de pollution du sol. Toutefois, Cu, Ni, Co et Pb ont une bioconcentration plus grande dans le fruit de la fève que dans le radis ou les feuilles de salades. De plus, les fruits ont des teneurs en Fe, Zn et V plus importantes que le radis.

Enfin, le légume-racine est capable de phytoexclure les ETMM et en particulier ceux toxiques en les transloquant dans ses feuilles. Toutefois, une exception est à noter pour As bien plus bioaccumulé dans le radis que dans les parties comestibles des autres légumes. De plus, la phytoexclusion de Al, Cr et Cd par le radis semble moins importante que leur séquestration par les racines des fèves, induisant sa contamination plus élevée pour ces éléments. En effet, associée à des mécanismes de complexation, la séquestration du Cd dans les racines peut être importante [131]. Par ailleurs, des études physiologiques ont relevé un certain nombre de mécanismes de tolérance à Al de différentes espèces de plantes incluant la séquestration de Al dans les vacuoles [132].

La tolérance aux métaux peut être assurée par plusieurs mécanismes différents, à savoir par une chélation ou précipitation avec des ligands à haute affinité, localisés sur la paroi cellulaire ou à l'intérieur du cytoplasme, par séquestration du métal dans la vacuole des cellules foliaires, ou par exclusion ou excrétion active du métal [125 ; 133 ; 134]. Il en résulte alors que le métal ne peut interférer avec les réactions métaboliques sensibles de la plante. La tolérance pour un métal donné est souvent spécifique au végétal mais ces mécanismes s'appliquent à plus d'un métal [127].

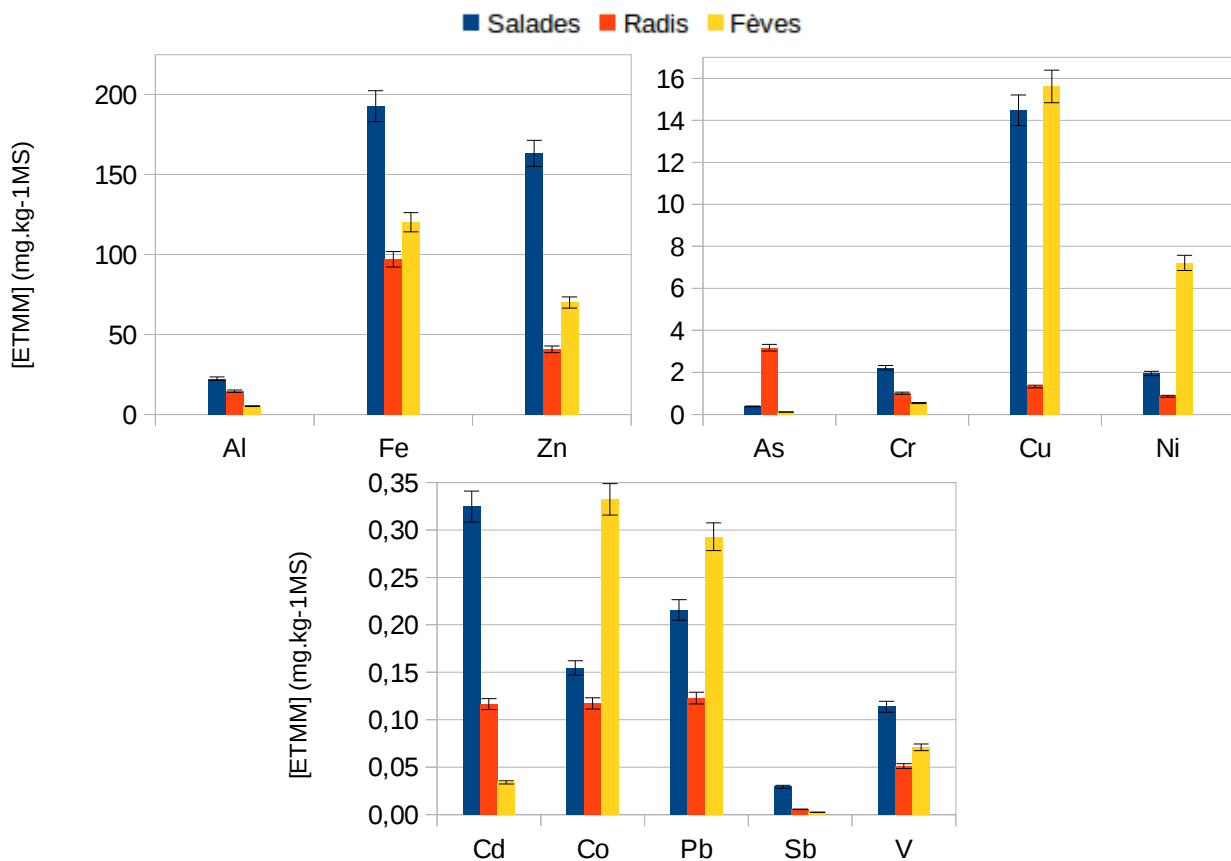


Figure 27 : Comparaison des teneurs en ETMM dans les parties consommables des végétaux

Ainsi, le prélèvement, la mobilité et l'accumulation sont propres à chaque élément-trace et varient selon l'espèce végétale mais également selon les variétés de ces légumes. L'étude de ces phénomènes permet d'évaluer le risque de la culture de ces légumes en zones contaminées ou exposées à des retombées atmosphériques. La dernière partie s'attache à étudier le risque sanitaire lié à la consommation de légumes potentiellement contaminés.

III .Évaluation du risque sanitaire

III.1 . Comparaison à la réglementation

Les teneurs moyennes en Pb et Cd contenues dans les parties comestibles de chaque végétal sont comparées aux teneurs maximales définies par le règlement européen n°420/2011 (**Tableau 32**). Les résultats montrent que ces teneurs sont inférieures à celles de la réglementation, même dans le cas des laitues cultivées sur un sol fortement pollué. Ainsi, le stockage des métaux dans les parties non comestibles des plantes, parties racinaires pour les salades et fèves et parties aériennes pour le radis, limite le risque sanitaire lors de la consommation de légumes cultivés en zone urbanisée et/ou industrialisée.

Tableau 32 : Comparaison des teneurs en Pb et Cd mesurées dans les parties consommables des végétaux avec la réglementation européenne

| Végétaux | Teneurs en Pb (mg/kg MF) | Teneurs maximales réglementaires en Pb (mg/kg MF) | Teneurs en Cd (mg/kg MF) | Teneurs maximales réglementaires en Cd (mg/kg MF) |
|------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------|
| Laitues sol pollué (F) | 0,17 | 0,3 | 0,09 | 0,2 |
| Laitues terreau (F) | 0,00 | 0,3 | 0,02 | 0,2 |
| Laitues plein sol (F) | 0,01 | 0,3 | 0,02 | 0,2 |
| Radis (R) | 0,01 | 0,1 | 0,01 | 0,1 |
| Fèves (Fr) | 0,05 | 0,2 | 0,01 | 0,05 |

Dans le cas des autres ETMM, il n'existe pas actuellement de réglementation française les concernant pour ces différents végétaux. Ainsi, pour connaître les éventuels risques sanitaires en cas d'ingestion de ces légumes, leurs teneurs sont comparées à la dose journalière admissible (DJA).

III.2 . Doses journalières d'exposition aux ETMM

Chez les organismes supérieurs, l'ingestion d'éléments traces arrive principalement par le système respiratoire ou par l'alimentation due à l'accumulation des polluants dans la chaîne alimentaire [135]. Actuellement, les évaluations de risque sanitaire considèrent, de façon sécuritaire, que la totalité d'une substance (fraction totale) présente dans un végétal ingéré par un individu, atteindra ses organes cibles et générera un effet toxique [136]. Or, seule une fraction (notion de bioaccessibilité) de la quantité ingérée atteint réellement la circulation sanguine et les organes cibles [136]. Ainsi, la dose journalière d'exposition (DJE) aux éléments traces a été calculée à partir de ces deux fractions.

La DJE aux éléments traces exprimée en µg par kg de poids corporel et par jour et déterminée à partir de la fraction bioaccessible, est fournie par le **Tableau 33** pour chaque ETMM et végétal. Ces valeurs ont été calculées à partir de la quantité moyenne de végétaux consommés par jour (7 g de laitues, 5 g de haricots verts et 22 g pour les radis) par des enfants (filles et garçons) de 1 à 19 ans avec un poids corporel moyen de 29,9 kg [137].

Plusieurs informations ressortent de ces résultats. D'une part, les DJE en ETMM sont très inférieures

aux DJA pour tous les végétaux. Ces résultats montrent que, même en cas de fortes contaminations du sol, la consommation de laitues cultivées ne présente pas de risque sanitaire en considérant la fraction bioaccessible comme la part de métal assimilable par l'homme en cas d'ingestion du végétal. D'autre part, les DJE en Al, As, Cd et Pb sont plus importantes lors de la consommation de radis et elles le sont en Co, Cr, Cu, Fe, Ni et Zn pour la consommation de fèves. Quant aux laitues, elles présentent les doses les plus faibles, excepté pour Cu. Ce résultat met en évidence les légumes dits à risque en cas de culture dans une zone fortement contaminée et sont confortés par les résultats obtenus par Sridhar et son équipe (2014) [128].

Tableau 33 : Doses journalières d'exposition ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{j}$) aux ETMM (fraction bioaccessible) en cas d'ingestion des végétaux comparées aux DJA choisies par l'INERIS (2009) [103]

| | Al | As | Cd | Co | Cr | Cu |
|------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Salades sol terreau | 0,158 | 0,002 | 0,000 | 0,001 | 0,001 | 0,023 |
| Salades sol pollué | 0,172 | 0,154 | 0,017 | 0,001 | 0,003 | 0,093 |
| Salades plein sol | 0,097 | 0,001 | 0,006 | 0,001 | 0,002 | 0,164 |
| Radis | 0,382 | 0,010 | 0,007 | 0,005 | 0,002 | 0,052 |
| Fèves | 0,225 | 0,004 | 0,001 | 0,019 | 0,003 | 0,855 |
| DJA ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{j}$) | 1000 | 0,300 | 0,500 | 1,400 | 3,000 | 140 |
| | Fe | Ni | Pb | V | Zn | |
| Salades sol terreau | 0,104 | 0,009 | 0,001 | 0,001 | 0,688 | |
| Salades sol pollué | 0,390 | 0,011 | 0,000 | 0,001 | 1,161 | |
| Salades plein sol | 0,206 | 0,007 | 0,001 | 0,001 | 1,817 | |
| Radis | 1,851 | 0,045 | 0,004 | 0,002 | 2,140 | |
| Fèves | 1,935 | 0,092 | 0,002 | 0,003 | 3,731 | |
| DJA ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{j}$) | - | 20 | 3,500 | 3 | 300 | |

De plus, la comparaison des teneurs bioaccessibles (**Tableau 30**) montre que globalement Cd, Cu, Pb, V et Zn sont plus concentrés dans les sucs gastriques et Al l'est dans les sucs intestinaux. Ainsi, l'assimilation de ces éléments par l'homme est préférentiellement réalisé par l'estomac, notamment pour les éléments traces, et peut donc entraîner de plus fortes perturbations sur cet organe.

Le protocole BARGE, ayant servi à déterminer les fractions bioaccessibles, n'est pas encore normalisé. Ainsi, les DJE ont également été calculées à partir de la fraction totale en ETMM contenus dans les parties consommables des légumes (**Tableau 34**). Dans ce cas, les DJE sont plus élevées mais elles restent inférieures aux doses admises.

L'un des objectifs de la phase I étant de déterminer les risques sanitaires, il était intéressant de déterminer les DJE pour les laitues cultivées sur les communes de l'intercommunalité OP (**Tableau 35**). Les résultats de ces calculs montrent que pour toutes les communes, les DJE sont inférieures aux DJA.

Tableau 34 : Doses journalières d'exposition ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{j}$) en ETMM (fraction totale) en cas d'ingestion des végétaux comparées aux DJA choisies par l'*INERIS (2009)*[103]

| | Al | As | Cd | Co | Cr | Cu |
|------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Salades sol terreau | 0,156 | 0,073 | 0,004 | 0,002 | 0,024 | 0,030 |
| Salades sol pollué | 0,410 | 0,276 | 0,020 | 0,002 | 0,056 | 0,205 |
| Salades plein sol | 0,288 | 0,005 | 0,004 | 0,002 | 0,029 | 0,186 |
| Radis | 0,811 | 0,177 | 0,007 | 0,007 | 0,056 | 0,074 |
| Fèves | 0,300 | 0,007 | 0,002 | 0,020 | 0,032 | 0,919 |
| DJA ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{j}$) | 1000 | 0,3 | 0,5 | 1,4 | 3 | 140 |
| | Fe | Ni | Pb | V | Zn | |
| Salades sol terreau | 2,701 | 0,016 | 0,001 | 0,001 | 0,673 | |
| Salades sol pollué | 3,788 | 0,415 | 0,040 | 0,001 | 1,698 | |
| Salades plein sol | 2,483 | 0,025 | 0,003 | 0,001 | 2,103 | |
| Radis | 5,428 | 0,048 | 0,007 | 0,003 | 2,276 | |
| Fèves | 7,078 | 0,425 | 0,017 | 0,004 | 4,114 | |
| DJA ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{j}$) | | 20 | 3,5 | | 300 | |

Tableau 35 : Doses journalières d'exposition ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{j}$) en ETMM (fraction bioaccessible) en cas d'ingestion des végétaux comparées aux DJA choisies par l'*INERIS (2009)*[103]

| | Al | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Ni | Pb | V | Zn |
|------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| PSL | 0,64 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,02 | 0,39 | 0,85 | 0,06 | 0,03 | 0,00 | 1,32 |
| Istres | 0,67 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,02 | 0,35 | 0,74 | 0,04 | 0,01 | 0,00 | 0,63 |
| Miramas | 1,05 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,30 | 0,54 | 0,05 | 0,01 | 0,00 | 0,54 |
| Grans-Cornillon | 0,72 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,01 | 0,28 | 0,39 | 0,02 | 0,01 | 0,00 | 1,14 |
| Fos | 1,41 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,03 | 0,31 | 0,74 | 0,05 | 0,03 | 0,00 | 3,00 |
| DJA ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{j}$) | 1000 | 0,30 | 0,50 | 1,40 | 3,00 | 140 | | 20 | 3,50 | | 300 |

Le **Tableau 36** indique les DJE des ETMM pour chaque sol (fraction bioaccessible). Ces valeurs ont été calculées à partir de la quantité moyenne de sols et/ou de poussières ingérés (0,1 g/j) par jour par des jeunes de 1 à 21 ans avec un poids corporel moyen de 29,9 kg [137]. Les DJE aux ETMM sont inférieures aux DJA pour tous les sols, sauf As sur le sol S3 (en jaune) dont la valeur est supérieure à celle admise. De plus, le sol S3 a des DJE en Al, Cd, Cr, Cu, Pb et Zn deux à huit fois plus importantes que celles des autres sols.

Tableau 36 : Doses journalières d'exposition ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{j}$) aux ETMM (fraction bioaccessible) en cas d'ingestion des sols comparées aux DJA choisies par l'*INERIS (2009)*[103]

| | Al | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Ni | Pb | V | Zn |
|------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Sol terreau | 0,25 | 0,01 | 0,00 | 0,03 | 0,00 | 0,01 | 0,10 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,04 |
| Plein sol | 0,44 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | 0,00 | 0,02 | 0,05 | 0,01 | 0,01 | 0,00 | 0,06 |
| Sol pollué | 3,62 | 0,56 | 0,02 | 0,01 | 0,02 | 0,34 | 0,22 | 0,02 | 0,44 | 0,02 | 0,83 |
| DJA ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{j}$) | 1000 | 0,30 | 0,50 | 1,40 | 3,00 | 140 | | 20 | 3,50 | 3 | 300 |

Ces DJE ont également été calculées à partir de la fraction totale en ETMM (**Tableau 37**) et présentent des valeurs bien plus importantes. Toutefois, elles restent inférieures aux DJA, excepté pour As et Pb dans le sol pollué. Ce résultat incite à la prudence quant à l'exposition des populations à des sites et sols pollués via l'ingestion de particules de sol contaminé pouvant entraîner un risque sanitaire marqué.

Enfin, ces doses sont plus élevées dans le cas d'ingestion de sols et de poussières que lors de la consommation de légumes contaminées induisant ainsi un risque sanitaire plus élevé.

Tableau 37 : Doses journalières d'exposition ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{j}$) aux ETMM (fraction totale) en cas d'ingestion des sols comparées aux DJA choisies par l'*INERIS (2009)*[103]

| | Al | As | Cd | Co | Cr | Cu | Fe | Ni | Pb | V | Zn |
|------------------------------------------|--------|------|------|------|------|--------|--------|------|------|------|------|
| Sol terreau | 44,76 | 0,00 | - | 0,00 | 0,01 | 0,01 | 15,67 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,03 |
| Plein sol | 296,61 | 0,02 | 0,00 | 0,02 | 0,09 | 0,07 | 115,39 | 0,06 | 0,08 | 0,12 | 0,22 |
| Sol pollué | 92,75 | 0,55 | 0,03 | 0,02 | 0,19 | 0,68 | 338,85 | 0,04 | 4,76 | 0,09 | 1,39 |
| DJA ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{j}$) | 1000 | 0,30 | 0,50 | 1,40 | 3,00 | 140,00 | | 20 | 3,50 | 3,00 | 300 |

Conclusions et perspectives

La première phase de ce travail a porté sur la caractérisation de la qualité des sols et des végétaux du territoire SAN Ouest-Provence. Les résultats mettent en évidence une plus forte exposition des communes du sud de l'intercommunalité (Fos-sur-Mer, Port-Saint-Louis-du-Rhône), situées à proximité de la zone industrialo-portuaire (ZIP), à la pollution métallique et organique (HAP, PCB, dioxines). Ainsi, la commune de Fos-sur-Mer a été choisie pour étudier l'influence des voies d'absorption et du type de légumes sur les teneurs en ETMM mesurées chez les végétaux. L'exposition racinaire plus ou moins importante de laitues a mis en évidence que l'absorption racinaire semble être responsable des apports en ETMM les plus importants au sein du végétal et que, comparativement, la voie foliaire est faible. Cependant, les prélèvements racinaires et foliaires sont dépendants du type de végétal, du métal et de l'exposition des parties aériennes et racinaires aux polluants. L'analyse par ICP-MS des différents tissus végétaux de légume-feuilles, de légume-racines et de légume-fruits permet de conclure sur le comportement des ETMM au sein de ces végétaux. Ainsi, le légume-racine est capable de transférer les ETMM, et en particulier les plus toxiques, vers ses parties aériennes. De plus, la tubercule de ce légume a une biomasse importante induisant une dilution biologique des ETMM. Au contraire, les fèves ont de bonnes capacités de séquestration des ETMM dans leurs racines limitant ainsi la contamination de leurs fruits en cas de pollution du sol. Quant aux laitues, le stockage foliaire est prépondérant pour les éléments Cd, Cr, Cu, Fe et Zn contrairement aux autres ETMM qui le sont dans les racines. Globalement, le légume-feuille bioaccumule plus d'éléments dans ses parties consommables que les autres légumes.

Ainsi, le risque sanitaire lié à la consommation de légumes potentiellement contaminés est faible de par la capacité du végétal à séquestrer (salade et fève) dans les racines ou à transférer dans les parties aériennes dans le cas des tubercules. Il en ressort que les teneurs totales en Cd et Pb sont inférieures à celles de la réglementation, même dans le cas des laitues cultivées sur un sol fortement pollué. Pour les autres ETMM, les doses journalières d'exposition montrent que, même en cas de fortes contaminations du sol, la consommation de laitues cultivées sur ce dernier ne présente pas de risques sanitaires au même titre que l'ingestion de salades cultivées sur sol peu impacté. Enfin, les DJE sont plus élevées dans le cas d'ingestion de sols et de poussières que lors de la consommation de légumes contaminés induisant ainsi un risque sanitaire plus élevé.

Néanmoins, le prélèvement, la mobilité et l'accumulation des ETMM varient également entre les différentes variétés d'une même espèce végétale. Ainsi, pour pouvoir extrapoler ces résultats, il serait utile d'étudier les variabilités intra-espèces. Ce travail pourrait être complété par l'étude des mécanismes de bioaccumulation et stockage des polluants organiques (PCB, dioxines/furanes, HAP). Par ailleurs, il pourrait s'avérer intéressant d'étudier les modes d'absorption et de stockage des différents types de végétaux dans différentes conditions d'exposition foliaire ou racinaire.

Bilan personnel

Le travail réalisé au sein de l'IECP sur ces six mois de stage a été très varié : la mise en place de l'expérimentation puis de l'échantillonnage des sols et végétaux étudiés, la préparation et l'analyse des échantillons par ICP-AES et ICP-MS et l'interprétation des résultats. De plus, j'ai réalisé une présentation des premiers résultats de la phase I de l'étude lors d'une réunion d'équipe. Cette expérience professionnelle m'a donc permis d'aborder de nouvelles techniques expérimentales et d'être confrontée à une démarche de recherche scientifique. Ces derniers points sont de réels atouts, compte-tenu de mon projet de continuer en thèse.

Références bibliographiques

- [1] Agence Européenne de l'Environnement (EEA), 2007. Climate Change and Water Adaptation.
- [2] Baudouin, C., Charveron, M., Tarrouse, R., Gall, Y., 2002. Environmental pollutants and skin cancer. *Cell Biol Toxicol* 18:341-348
- [3] Baize, D., 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Editions Quae, 408 p.
- [4] Kabata-Pendias, A., 2001. Trace Elements in Soils and Plant, CRC Press, Boca Raton.
- [5] Tremel-Schaub, A., Feix, I., 2005. Contaminations des sols - Transfert des sols vers la plante. EDP Sciences, ADEME Ed., Angers, 413 p.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] Baize, D., 2009. Éléments traces dans le sol. Fonds géochimiques, fonds pédogéochimiques naturels et teneurs agricoles habituelles : définitions et utilités. *Courrier de l'environnement de l'INRA* n°57. p. 63-72.
- [10] 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.
- [11] INERIS, 2005. Aluminium et dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 53 p.
- [12] Rout, G.R., Samantaray, S., Das, P., 2001. Aluminum toxicity in plants: a review. *Agronomie*, p. 3-21.
- [13] Poschenrieder, C., Gunsé, B., Corrales, I., Barceló, J., 2008. A glance into aluminum toxicity and resistance in plants. *Sci Total Environ*. p. 356-368.
- [14] Matera, V., 2001. Étude de la mobilité, de la spéciation de l'arsenic dans les sols de sites industriels pollués : estimation du risque induit. Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, 231 p.
- [15] INERIS, 2010. Arsenic et dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 124 p.
- [16] Molénat, N., Holeman, M., Pinel, R., 2000. L'arsenic, polluant de l'environnement : origines, distribution, biotransformations. *L'actualité chimique*, p. 12-23.
- [17] De Temmerman, L., Ruttens, A., Waegeneers, N., 2012. Impact of atmospheric deposition of As, Cd and Pb on their concentration in carrot and celeriac. *Environ. Pollut.* 166, p. 187-195.
- [18] IRSN, 2004. Cadmium 109 et environnement. Fiche radionucléide, 14 p.
- [19] HSDB, 2001. Cadmium. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.
- [20] INERIS, 2011. Cadmium et dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 82 p.
- [21] CERTU, 2007. Mobilité et biodisponibilité des contaminants présents dans les sols aux abords des infrastructures et impact sur la santé, 85 p.
- [22] INRS, 2013. Cadmium et composés minéraux. Fiche toxicologique FT60, 17 p.
- [23] CEA, 2003. Clefs CEA n°48 Été.
- [24] Environnement Canada et Santé Canada, 1994. Liste des substances d'intérêt prioritaire. Rapport d'évaluation pour le chrome et ses composés.
- [25] CITEPA, 2010. Emission dans l'air en France. Substances relatives à la contamination par les métaux

lourds. Centre Interprofessionnel Technique d'Études de la Pollution Atmosphérique.

[26] IREP, 2012. Rapport Français des Emissions Polluantes.

[27] INERIS, 2011. Chrome et dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 97 p.

[28] INERIS, 2005. Chrome et dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 85 p.

[29] Lago-Vila, M., Arenas-Lago, D., Rodríguez-Seijo, A., Andrade Couce, M.L., Vega, F.A., 2015. Cobalt, chromium and nickel contents in soils and plants from a serpentinite quarry, magazine : Solid Earth, 6, p. 323-335.

[30] Adki, V. S., Jadhav, J. P., and Bapat, V. A.: Nopalea cochenillifera, a potential chromium (VI) hyperaccumulator plant, Environ. Sci. Pollut. Res., 20, 1173-1180, 2013.

[31] Rafati, M., Khorasani, N., Moattar, F., Shirvany, A., Moraghebi, F., and Hosseinzadeh, S.: Phytoremediation Potential of Populus alba and Morus alba for Cadmium, Chromium and Nickel Absorption from Polluted Soil, Int. J. Environ. Res., 5, 961-970, 2011.

[32] INERIS. 2006. Cobalt et dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 55 p

[33] Lock, K., De Schampelaere, K. A. C., Becaus, S., Criel, P., Van Eeckhout, H., and Janssen, C. R.: Development and validation of an acute biotic ligand model (BLM) predicting cobalt toxicity in soil to the potworm Enchytraeus albidus, Soil Biol. Biochem., 38, 1924-1932, 2006.

[34] Li, H. F., Gray, C., Mico, C., Zhao, F. J., and McGrath, S. P.: Phytotoxicity and bioavailability of cobalt to plants in a range of soils, Chemosphere, 75, 979-986, 2009.

[35] INERIS. 2006. Cobalt et dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 55 p

[36] ATSDR (2001) - Toxicological Profiles for cobalt. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S department of Health and Human Services, Public Health Services. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>.

[37] INERIS. 2005. Cuivre et dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 66 p

[38] LME 2008 :LME, London Metal Exchange. 2008.

[39] Bes C. 2008. Phytoremédiation des sols d'un site de traitement du bois contaminés par le cuivre. Thèse à l'Université Bordeaux 1, 299 p.

[40] Redon, P.O., Bur, T., Guiresse, 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.

[41] Hlavackova (2005). Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différentes méthodologies : 2005-ISAL-0066.

[42] Oorts K (2010) Copper. In: Alloway B (ed) Heavy metals in soils, 3rd edn. Springer, Dordrecht, pp 367-394

[43] Lair GJ, Gerzabek MH, Haberhauer G, Jakusch M, Kirchmann H (2006) Response of the sorption behavior of Cu, Cd, and Zn to different soil management. J Plant Nutr Soil Sci 169:60-68

[44] HSDB (2002) - Cuivre. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.

[45] EINICKER-LAMAS M., ANTUNES MEZIAN G., BENEVIDES FERNANDEST., SILVA F.L.S, GUERRA F. et al. Euglena gracilis as a model for study of Cu 2+ and Zn 2+ toxicity and accumulation in eukaryotic cells. Environmental Pollution, 2002, Vol. :120, pp. 779-786.

[46] IRSN. 2002. Fer 59 et environnement. Fiche radionucléide, 14 p

[47] Fakih M. 2011. Biogéochimie du fer et des éléments associés : exemple de l'arsenic (V). Thèse à l'Université de Rennes 1, 161 p.

- [48] INERIS. 2006. Nickel et dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 71 p
- [49] Yusuf, M., Fariduddin, Q., Hayat, S., and Ahmad, A.: Nickel: An Overview of Uptake, Essentiality and Toxicity in Plants, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 86, 1-17, 2011.
- [50] ATSDR (1997) - Toxicological Profiles for nickel. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S Department of Health and Human Services, Public Health Services.
- [51] INERIS. 2003. Plomb et ses dérivés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 90 p
- [52] Levasseur, B., Chartier, M., Blais, J.-F. et Mercier, G. 2006. «Meta1s Removal from Municipal Waste Incinerator Fly Ashes and Reuse of Treated Leachates». *Journal of Environmental Engineering*. vol. 132, no 5.
- En ligne. <<http://www.aseanenvironment.info/Abstract/41013330.pdf>>
- [53] INERIS. 2012. Vanadium et ses composés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 78 p
- [54] INERIS. 2011. Vanadium et ses composés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 142 p
- [55] Mermut A.R., Jain J.C., Song L., Kerrich R., Kozak L., Jana S. (1996) - Trace element concentrations of selected soils and fertilizers in Saskatchewan, Canada *J Environ Qual* 25,4, 845-853.
- [56] US EPA (2005) - Ecological Soil Screening levels for vanadium. Interim Final. ECO-SSL. Osver Directive 9285.7-75 US EPA. Washington, DC 20460.
- [57] Hopkins L.L., Cannon H.L., Musch A.T., Welch R.M. and Nielsen F.H. (1977) - Vanadium. *Geochem Environ*, 2, 93-107.
- [58] INERIS. 2010. Zinc et ses composés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 45 p
- [59] INERIS. 2005. Zinc et ses composés. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 69 p
- [60] Kabata-Pendias, A., Mukherjee, A.B., 2007. Trace Elements from Soil to Human. Springer, New York.
- [61] Saber S., Benlkhoubi N., Lebki A., Rifi E., Elfahime E., Khadmaoui A. 2015. Bioaccumulation des éléments traces chez les cultures fourragères (cas de Bersim : *Trifolium alexandrinum*), ISSN 2028-9324 Vol. 12 No. 3 Aug. 2015, pp. 525-532
- [62] INRS. 2012. Fiche toxicologique FT 75 : Zinc et composés minéraux, 12 p
- [63] Austruy et al., in press
- [64] © Air Rhône-Alpes (2014) Transferts de dioxines, furanes et PCB entre le sol et l'atmosphère
- [65] Engwall M. and 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, 1189-1195.
- [66] INERIS. 2006. Dioxines. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, 82 p
- [67] Bard D. (2001) Health risks from dioxins and related compounds: Principal conclusions and recommendations of a French expert advisory group (2000). In: 21st International dioxin symposium, Gyeongju, South Korea, Topic N°7.
- [68] HSDB, 2002. 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. Hazardous Substances Data Bank. U.S. National Library of Medicine. <http://www.toxnet.nlm.nih.gov>.
- [69] Jeannot, R., Lemièrre, B., Chiron S., 2000. Guide méthodologique pour l'analyse des sols pollués. BRGM R 50128, 110 p.
- [70] ATSDR, 2000. Toxicological Profile for Polychlorinated biphenyls (PCBs). U.S. Department of Health and Human Services, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- [71] De Nicolas, F., Baldantoni, D., Sessa, L., Monaci, F., Bargagli, R., Alfani, A., 2015. Distribution of heavy

metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in holm oak plant-soil system evaluated along urbanization gradients. *Chemosphere* 134, p. 91–97.

[72] Wang, Y.Q., Tao, S., Jio, X.C., Coveney, R.M., Wu, S.P., Xing, B.S., 2007. Polycyclic aromatic hydrocarbons in leaf cuticles and inner tissues of six species of trees in urban Beijing. *Environmental Pollution* 151, p. 158-164

[73] Certu, 2004. Comparaison de méthodes d'analyse des éléments traces métalliques (ETM) et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sur les sols et les végétaux, 121 p

[74] Barber, J.L., Thomas, G.O., Bailey, R., Kerstiens, G., Jones, K.C., 2003a. Studies on the PlanteAir Exchange of Persistent Organic Pollutants (POPs). Ph.D. thesis, Lancaster University.

[75] Barber, J.L., Thomas, G.O., Kerstiens, G., Jones, K.C., 2003b. A study of planteair transfer of PCBs: from an evergreen shrub. *Environ. Sci. Technol.* 37, p. 3838-3844.

[76] Wild, E., Dent, J., Thomas, G.O., Jones, K.C., 2006. Visualizing the air-to-leaf transfer and within-leaf movement and distribution of phenanthrene: further studies utilizing two-photon excitation microscopy. *Environ. Sci. Technol.* 40, p. 907-916.

[77] Calderon-Preciado, D., Matamoros, V., Biel, C., Save, R., Bayona, J., 2013. Foliar sorption of emerging and priority contaminants under controlled conditions. *Journal of Hazardous Materials* 260, p. 176– 182

[78] Schreck, E., Foucault, Y., Sarret, G., Sobanska, S., Cécillon, L., Castrec-Rouelle, M., 2012a. Metal and metalloid foliar uptake by various plant species exposed to atmospheric industrial fallout: mechanisms involved for lead. *Sci. Total Environ.* 427-428, p. 253-262.

[79] Zalud, P., Szakova, Sysalova, J., Tlustos, P., 2012. Factors influencing uptake of particulate matter in leafy vegetables. *Cent. Eur. J. Biol.* 7 (3), p. 519-530.

[80] Saumel, I., Kotsyuk, I., Holscher, M., Lenkerei, C., Weber, F., Kowarik, I., 2012. How healthy is urban horticulture in high traffic areas? Trace metal concentrations in vegetable crops from plantings within inner city neighborhoods in Berlin, Germany. *Environ. Pollut.* 165, p. 124-132.

[81] Greger, M., 2004. Metal availability, uptake, transport and accumulation in plants. 2nd edition. In: Prasad, M. (Ed.), *Heavy Metal Stress in Plants. From Biomolecules to Ecosystems*. Springer, Berlin, p. 1–27.

[82] Bargagli, R., 1998. Trace elements in terrestrial plants. An ecophysiological approach to biomonitoring and biorecovery. Springer, 324 p.

[83] Schreiber, L., Schönherr, J., 2009. *Water Solute Permeability of Plant Cuticles: Measurement and Data Analysis*, Springer, Berlin.

[84] Cape, J.N., 1993. Direct damage to vegetation caused by acid-rain and polluted cloud: definition of critical levels for forest trees, *Environ. Pollut.* 82, p. 167–180.

[85] Kirkwood, R.C., 1999. Recent developments in our understanding of the plant cuticle as a barrier to the foliar uptake of pesticides, *Pest Sci.* 55, p. 69–77.

[86] De Temmerman, L., Ruttens, A., Waegeneers, N., Vandermeiren K. 2015. Accumulation of atmospheric deposition of As, Cd and Pb by bush bean plants. *Environ. Pollut.* 199, p. 83-88.

[87] Birbaum, K., Brogioli, R., Schellenberg, M., Martinoya, E., Stark, W.J., Günther, D., Limbach, L.K., 2010. No evidence for cerium dioxide nanoparticle translocation in maize plants. *Environ. Sci. Technol.* 44 (22), p. 8718-8723.

[88] Zalud, P., Szakova, Sysalova, J., Tlustos, P., 2012. Factors influencing uptake of particulate matter in leafy vegetables. *Cent. Eur. J. Biol.* 7 (3), p. 519-530.

[89] Hovmand, M.F., Tjell, J.C., Mosbaek, H., 1983. Plant uptake of airborne cadmium. *Environ. Pollut. Ser. A* 30, p. 27-38.

[90] Reid, R.J., Dunbar, K.R., McLaughlin, M.J., 2003. Cadmium loading into potato tubers: the roles of the periderm, xylem and phloem. *Plant Cell Environ.* 26, p 201-206.

[91] Muschitz, A., 2009. Réponses physiologiques de végétaux supérieurs aux stress métalliques.

Caractérisation du rôle des parois cellulaires dans les stratégies défensives des cellules de tomate (*Solanum lycopersicum* L.) face aux éléments traces métalliques. Thèse de l'Université d'Artois, 234 p.

[92] Marcic, C., 2006. Évaluation du transfert des polluants organostanniques dans le système sol-plante à partir de l'épandage de boue de station d'épuration. Thèse Université de Pau et des pays de l'Adour, 283 p.

[93] Clemens, S., Palmgren, M.G., Krämer, U., 2002. A long way ahead: understanding and engineering plant metal accumulation. *Trends in Plant Science* 7, (7), p. 309-315.

[94] Mellem, J.J., Baijnath, H., Odhav, B., 2009. Translocation and accumulation of Cr, Hg, As, Pb, Cu and Ni by *Amaranthus dubius* (Amaranthaceae) from contaminated sites. *J Environ Sci Heal A* 44, p. 568-575

[95] Tiwari, K.K., Dwivedi, S., Singh, N.K., Rai, U.N., Tripathi, R.D., 2009. Chromium(VI) induced phytotoxicity and oxidative stress in pea (*Pisum sativum* L.): biochemical changes and translocation of essential nutrients. *J Environ Biol* 30, p. 389-394

[96] Yu, X.Z., Peng, X.Y., Xing, L.Q., 2010. Effect of temperature on phytoextraction of hexavalent and trivalent chromium by hybrid willows. *Ecotoxicology* 19, p. 61-68

[97] Probst, A., Liu, H., Fanjul, M., Liao, B., Hollande, E., 2009. Response of *Vicia faba* L. to metal toxicity on mine tailing substrate: geochemical and morphological changes in leaf and root. *Environ Exp Bot* 66, p.297-308

[98] Liu, Z., He, X., Chen, W., 2011. Effects of cadmium hyperaccumulation on the concentrations of four trace elements in *Lonicera japonica* Thunb. *Ecotoxicology* 20, p.698-705

[99] Chang, F.C., Ko, C.H., Tsai, M.J., Wang, Y.N., Chung, C.Y., 2014. Phytoremediation of heavy metal contaminated soil by *Jatropha curcas*. *Ecotoxicology* 23, p. 1969-1978

[100] He, L.Y., Chen, Z.J., Ren, G.D., Zhang, Y.F., Qian, M., Sheng, X.F., 2009. Increased cadmium and lead uptake of a cadmium hyperaccumulator tomato by cadmium-resistant bacteria. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 72, p. 1343-1348.

[101] MEEDDAT, 2009. Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement durable et de l'Aménagement du territoire. Éléments de contexte et réglementation française relatifs à la valorisation des boues issues du traitement des eaux usées. 15 p

[102] Ministère de l'agriculture, de l'agroalimentaire et de la forêt. <http://agriculture.gouv.fr/>. Consulté le 7 mai 2015.

[103] INERIS, 2009. Point sur les Valeurs toxicologiques de Référence (VTR). Rapport d'étude n° DRC-08-94380-11776C, 62 p.

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

[105] Barbaste, M., 2004. Analyse des teneurs en métaux dans les végétaux - Pratiques de laboratoires d'analyses. USRAVE, Bordeaux, 2 p.

[106] 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.

[107] 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.

[108] Bliefert, C., Perraud, R., 2001. Chimie de l'environnement air, eau, sols, déchets 2e éd., 478 p.

[109] IREP, 2014. Rapport Français des Emissions Polluantes.

[110] GIS Sol, RMQS, 2011. Les teneurs en aluminium, calcium, fer, magnésium, potassium et sodium dans les horizons supérieurs des sols de France. 1 p.

[111] Dron, J., 2014. Campagne de Mesures Atmosphériques des Composés Organiques Volatils et des particules - Rapport d'Étude. 85 p.

[112] Pandey, J., & Pandey, U., 2009. Atmospheric deposition and heavy metal accumulation in organic farming system in seasonally dry tropical region of India. *Journal of Sustainable Agriculture*, 33(4), p. 361-378.

[113] Jana, U., 2009. Etude des interactions entre la plante *Arabidopsis thaliana* (L.) Heynh et le ver de terre

- Aporrectodea caliginosa (Savigny) : Application à la phytoremédiation de l'arsenic et de l'antimoine. Thèse de l'Université Paris-Est, 275 p.
- [114] Parada, J., Aguilera, J.M., 2007. Food microstructure affects the bioavailability of several nutrients. *Journal of Food Science* 72, p. 21-32.
- [115] Cerqueira, B., Covelo, E. F., Andrade, L., Vega, F.A., 2011. The influence of soil properties on the individual and competitive sorption and desorption of Cu and Cd. *Pedosphere* 21(5): p. 603-614.
- [116] Fonseca, B., Figueiredo, H., Rodrigues, J., Queiroz, A., Tavares, T., 2011. Mobility of Cr, Pb, Cd, Cu and Zn in a loamy sand soil- A comparative study. *Geoderma* 164, p. 232-237
- [117] Schwab, A.P., Zhu, D.S., Banks, M.K., 2008. Influence of organic acids on the transport of heavy metals in soil. *Chemosphere* 72, p. 986-994.
- [118] Fu, L., Chen, C., Wang, B., Zhou, X.S., Li, S.H., Guo, P., Shen, Z.G., Wang, G.P., Chen, Y.H., 2015. Differences in Copper Absorption and Accumulation between copper-exclusion and copper-enrichment plants : a comparison of structure and physiological responses. *PLOS ONE*, DOI:10.1371/journal.pone.0133424.
- [119] Singh, N.K., Patel, M.P., Tiwari, M.R., Rai, U.N., 2011. Metal contamination of soil and translocation in vegetables growing under industrial wastewater irrigated agricultural field of Vadodara, Gujarat, India K.K. - *Ecotoxicology and Environmental Safety* 74, p. 1670-1677
- [120] Austruy, A., Wanat, N., Moussard, C., Vernay, P., Joussein, E., Ledoigt, G., Hitmi, A., 2013. Physiological impacts of soil pollution and arsenic uptake in three plant species: *Agrostis capillaris*, *Solanum nigrum* and *Vicia faba*. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 90, p. 28-34
- [121] Hu, X., Zhang, Y., Luo, J., Xie, M., Wang, T., Lian, H., 2011. Accumulation and quantitative estimates of airborne lead for a wild plant (*Aster subulatus*). *Chemosphere*, 82, p. 1351-1357.
- [122] Li, N., Kang, Y., Pan, W., Zeng, L., Zhang, Q., Luo, J., 2015. Concentration and transportation of heavy metals in vegetables and risk assessment of human exposure to bioaccessible heavy metals in soil near a waste-incinerator site, South China. *Science of the Total Environment* 521-522, p. 144-151
- [123] Varalakshmi et Ganeshamurthy, 2013. Radish and Its Effects on Growth, Yield, and Cadmium Uptake.
- [124] Letondor, C., 2014. Etude des mécanismes histologiques et physiologiques du transfert de la chlordecone (insecticide organochloré) dans les végétaux. Thèse de l'Université de Toulouse, 168 p.
- [125] Lindberg, S., Greger, M., 2002. Plant genotypic differences under metal deficient and enriched conditions. In : *Physiology and Biochemistry of Metal Toxicity and Tolerance in Plants*, Prasad M.N.V. et Strzalka K. eds, Kluwer Academic Publishers, Netherlands. p 357-393.
- [126] Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Rémésy, C., Jiménez, L., 2004. Polyphenols: food sources and bioavailability. *The American Journal of Clinical Nutrition*, vol.79, n. 5, p. 727-747.
- [127] Aoun, M., 2008. Action du cadmium sur les plants de moutarde indienne à partir de couches cellulaires minces et issus de semis. Analyses physiologiques et rôle des polyamines. Thèse de l'Université de Bretagne Occidentale, 137 p.
- [128] Maruthi Sridhar, B.B., Witter, J.D., Wu, C., Spongberg, A.L., Vincent, R.K., 2014. Effect of Biosolid Amendments on the Metal and Nutrient Uptake and Spectral Characteristics of Five Vegetable Plants *Water Air Soil Pollut*, 225:2092
- [129] Austruy, A., Wanat, N., Moussard, C., Vernay, P., Joussein, E., Ledoigt, G., Hitmi, A., 2013. Physiological impacts of soil pollution and arsenic uptake in three plant species: *Agrostis capillaris*, *Solanum nigrum* and *Vicia faba*. *Ecotox. Environ. Safe.*, 90, p. 28-34.
- [130] 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
- [131] Figueira, E., Freitas, R., Guasch, H., Almeida, S.F.P, 2014. Efficiency of cadmium chelation by phytochelatins in *Nitzschia palea* W. Smith. *Ecotoxicology* 23, p. 285-292
- [132] Shen et al. 2002, 2003

- [133] Uncommon heavy metals, metalloids and their plant toxicity: a review Petr Babula Æ Vojtech Adam Æ Radka Opatrilova Æ Josef Zehnalek Æ Ladislav Havel Æ Rene Kizek Environ Chem Lett (2008) 6:189–213
- [134] Frerot, H., 2004. Aspects génétiques et écologiques de la tolérance aux métaux lourds et de l'hyperaccumulation chez *Thlaspi caerulescens* (Brassicaceae) Perspectives en phytoremédiation. Thèse
- [135] Albers et al., 2000; Alberti-Fidanza et al., 2003
- [136] RECORD, Biodisponibilité et Bioaccessibilité des polluants dans le cas des sols pollués. Etat des connaissances et pistes de recherche, 2012, 259 p, n°10-0671/1A
- [137] US-EPA 2008 Child-Specific Exposure Factors Handbook Chapter 9 - Intake of Fruits and Vegetables

Index des tableaux

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tableau 1 : Présentation du fond pédogéochimique naturel du territoire du SAN Ouest-Provence pour chaque ETMM étudié et calculé à partir de concentrations mesurées dans les horizons inférieurs des sols échantillonnés (n=30)..... | 17 |
| Tableau 2 : Liste des 16 HAP classés prioritaires par l'US-EPA..... | 20 |
| Tableau 3 : Teneurs limites en ETM concernant la qualité des boues admises à l'épandage agricole..... | 24 |
| Tableau 4 : Teneurs maximales en ETM dans les sols permettant l'épandage des boues [101]..... | 25 |
| Tableau 5 : Limites de qualité en Composés Traces Organiques..... | 25 |
| Tableau 6 : Périodes d'exposition de chaque échantillon de filtres..... | 36 |
| Tableau 7 : Classes des facteurs d'enrichissement [10]..... | 37 |
| Tableau 8 : Caractéristiques physico-chimiques des sols..... | 39 |
| Tableau 9 : Teneurs en HAP ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ MS) des sols de chaque commune..... | 40 |
| Tableau 10 : Teneurs moyennes en ETMM (en mg.kg^{-1} MS) des sols de chaque commune comparées aux seuils réglementaires..... | 41 |
| Tableau 11: Facteurs d'enrichissement anthropique des sols de chaque commune. En blanc FE inférieur à 1, en jaune FE compris entre 1 et 2 et en rouge FE supérieur à 2..... | 42 |
| Tableau 12 : Teneurs en dioxines / furanes et PCB (en ngTEQ/kgMS) des feuilles de laitues pour chaque commune..... | 42 |
| Tableau 13 : Caractéristiques physico-chimiques des sols..... | 45 |
| Tableau 14 : Teneurs moyennes de la fraction totale en ETMM (mg.kg^{-1} MS) des sols comparées aux seuils réglementaires..... | 46 |
| Tableau 15 : Facteurs d'enrichissement anthropiques des sols Gérachios (S2) et pollués (S3)..... | 47 |
| Tableau 16 : Teneurs moyennes biodisponibles en ETMM ($\text{mg.kg}^{-1}\text{MS}$) de chaque sol..... | 48 |
| Tableau 17 : Fraction biodisponible (%) en ETMM des sols..... | 48 |
| Tableau 18 : Périodes d'exposition de chaque échantillon de filtres et le nombre de particules mesuré sur ces périodes..... | 52 |
| Tableau 19 : Valeurs réglementaires européennes définies dans l'air ambiant pour As, Ni et Cd d'après la directive n°2004/107/CE du 15 décembre 2004 et pour Pb d'après la directive n°1999/30/CE du 22 avril 1999..... | 52 |
| Tableau 20 : Teneurs en ETMM (en ng/m^3 d'air) des échantillons de filtres du DA80..... | 52 |
| Tableau 21 : Quantité d'ETMM (μg) déposée par m^2 et par jour mesurée avec la jauge Owen..... | 53 |
| Tableau 22 : Surfaces moyennes foliaire du végétal exposées aux particules atmosphériques..... | 53 |
| Tableau 23 : Quantités totales d'ETMM (μg) à laquelle les parties aériennes des végétaux ont été exposées..... | 54 |
| Tableau 24 : Biomasses végétales moyennes et teneurs en eau de chaque légume..... | 54 |
| Tableau 25 : Teneurs moyennes de la fraction totale en ETMM (mg.kg^{-1} MS) des racines (R), des feuilles (F) et des fruits (Fr) des végétaux..... | 55 |
| Tableau 26 : Facteurs de translocation moyens des végétaux calculés à partir des concentrations... | 56 |
| Tableau 27 : Stocks totaux en ETMM (μg) contenus dans les végétaux..... | 56 |
| Tableau 28 : Facteurs de translocation des ETMM calculés à partir des stocks pour les laitues S1 (terreau), S2 (sol Gérachios) et S3 (sol pollué)..... | 57 |
| Tableau 29 : Teneurs moyennes de la fraction bioaccessible en ETMM (mg.kg^{-1} MS) des végétaux..... | 57 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tableau 30 : Fraction bioaccessible en ETMM (%) selon les végétaux..... | 58 |
| Tableau 31 : Contribution des voies d'absorption pour les plants cultivés sur S2 et S3..... | 63 |
| Tableau 32 : Comparaison des teneurs en Pb et Cd mesurées dans les parties consommables des végétaux avec la réglementation européenne..... | 67 |
| Tableau 33 : Doses journalières d'exposition ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{j}$) aux ETMM (fraction bioaccessible) en cas d'ingestion des végétaux comparées aux TDI choisies par l'INERIS (2009) [103]..... | 68 |
| Tableau 34 : Doses journalières d'exposition ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{j}$) en ETMM (fraction totale) en cas d'ingestion des végétaux comparées aux TDI choisies par l'INERIS (2009)[103]..... | 69 |
| Tableau 35 : Doses journalières d'exposition ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{j}$) en ETMM (fraction bioaccessible) en cas d'ingestion des végétaux comparées aux TDI choisies par l'INERIS (2009)[103]..... | 70 |
| Tableau 36 : Doses journalières d'exposition ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{j}$) aux ETMM (fraction bioaccessible) en cas d'ingestion des sols comparées aux TDI choisies par l'INERIS (2009)[103]..... | 70 |
| Tableau 37 : Doses journalières d'exposition ($\mu\text{g}/\text{kg}/\text{j}$) aux ETMM (fraction totale) en cas d'ingestion des sols comparées aux TDI choisies par l'INERIS (2009)[103]..... | 70 |

Liste des figures

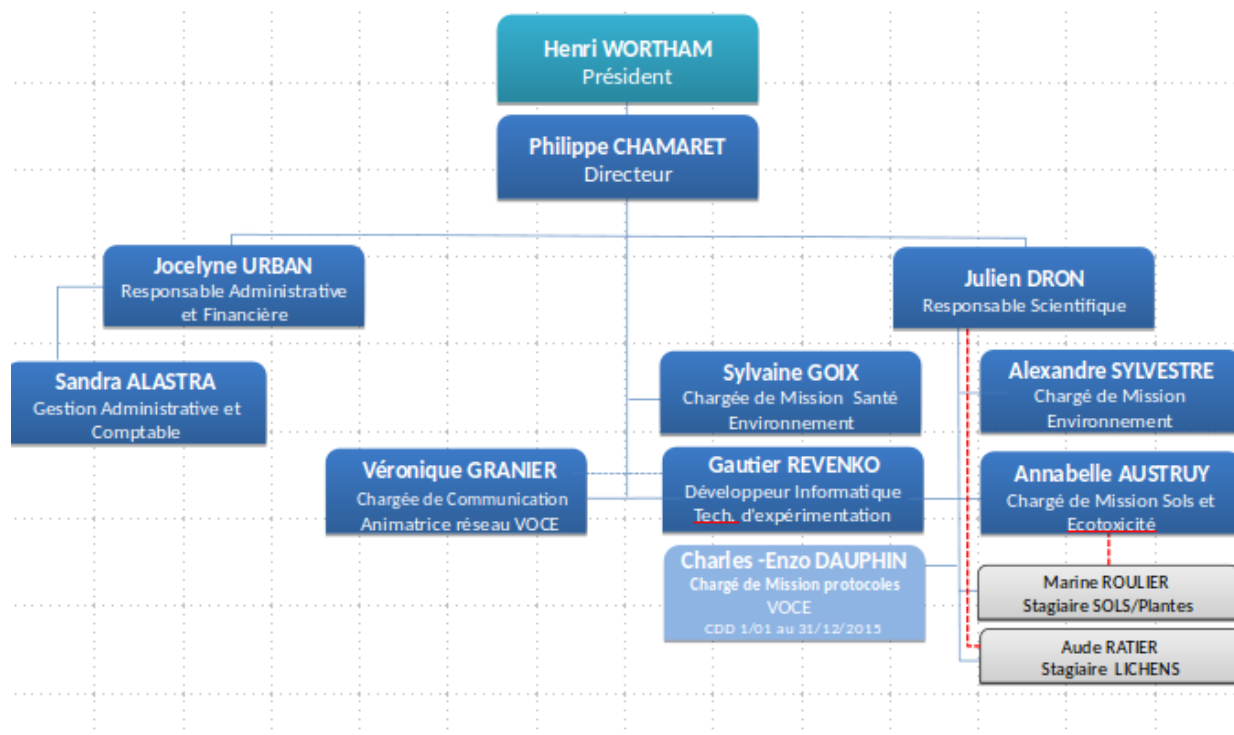
| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figure 1 : Schéma d'une molécule de dioxine (PCDD) à gauche et d'une molécule de furane (PCDF) à droite - Les chiffres correspondent aux proportions possibles des atomes de chlore [64]..... | 18 |
| Figure 2 : Représentation d'une molécule de PCB [64]..... | 19 |
| Figure 3 : Représentation du benzo(a)pyrène..... | 20 |
| Figure 4 : Coupe transversale d'une feuille montrant les voies de pénétration des éléments traces [82]..... | 21 |
| Figure 5 : Schéma de principe de l'absorption d'élément par la plante [92]..... | 23 |
| Figure 6 : Schéma d'une coupe de racine d'une plante [92]..... | 23 |
| Figure 7 : Localisation du site d'étude..... | 27 |
| Figure 8 : Rangées des laitues, des fèves et des radis en plein sol..... | 28 |
| Figure 9 : Laitues dans les jardinières avec du sol terreau (à gauche) ou du sol pollué (à droite).... | 28 |
| Figure 10 : (a) Jauge Owen (b) SMPS (c) DA-80 (d) Filtre quartz..... | 30 |
| Figure 11 : Échantillonnage des végétaux en séparant les différents tissus végétaux..... | 31 |
| Figure 12 : (a) Lavage des tissus végétaux (b) Lyophilisation des laitues (c) Lyophilisation des racines (d) Broyeur à bille..... | 32 |
| Figure 13 : Échantillonnage par la méthode de quartage..... | 33 |
| Figure 14 : Tamisage (à gauche) et broyage (à droite) du sol..... | 33 |
| Figure 15 : Carte représentant les teneurs en HAP ($\mu\text{g}/\text{kgMS}$) des sols selon leur éloignement à la ZIP de Fos..... | 40 |
| Figure 16 : Comparaison des teneurs moyennes en ETMM des feuilles des laitues par commune...43 | 43 |
| Figure 17 : Comparaison des teneurs moyennes en ETMM des racines des laitues par commune...43 | 43 |
| Figure 18 : Comparaison des facteurs de translocation des laitues de chaque commune.....44 | 44 |
| Figure 19 : Variation de la température moyenne journalière et de la pluviométrie atmosphérique sur les 49 jours d'étude..... | 49 |
| Figure 20 : Roses de pollution par 15aine sur la période d'exposition des végétaux aux polluants...50 | 50 |
| Figure 21 : Rose des pollution pour la totalité de la période d'exposition des végétaux aux polluants..... | 50 |
| Figure 22 : Provenance des panaches de particules mesurés à Gérachios..... | 51 |
| Figure 23 : Stock total en ETMM absorbé par les laitues selon les conditions d'exposition..... | 60 |
| Figure 24 : Contribution des stocks foliaires/racinaires en ETMM dans les salades en fonction des différentes conditions de culture, a) sol terreau (S1), b) plein sol (S2) et c) sol pollué (S3)..... | 61 |
| Figure 25 : Facteurs de bioaccumulation a) sol-plante et b) atmosphère-plante selon les conditions d'exposition racinaire..... | 62 |
| Figure 26 : Contribution de chaque tissu végétal à la teneur totale de chaque ETMM dans les salades, radis et fèves..... | 64 |
| Figure 27 : Comparaison des teneurs en ETMM dans les parties consommables des végétaux..... | 67 |
| Figure 28 : (a) Creuset et couvercle en téflon (b) Assemblage d'un réacteur de contrôle pour la pression et la température (c) Réacteur placé dans le four micro-onde (d) Filtration des échantillons par capillarité..... | 86 |
| Figure 29 : Tubes disposés dans le bloc chauffant..... | 87 |
| Figure 30 : Solutions digestives au bain-marie à 37°C..... | 88 |
| Figure 31 : Table end-over-end (à gauche) et centrifugeuse (à droite)..... | 89 |

Liste des annexes

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Annexe 1 : Organigramme de l'Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions..... | 81 |
| Annexe 2 : Teneurs maximales en Pb et Cd dans le denrées alimentaires..... | 82 |
| Annexe 3 : Choix de Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR) à seuil pour une exposition "orale" aux ETMM selon l'INERIS (2009)..... | 83 |
| Annexe 4 : Choix de VTR à seuil pour une exposition « orale » aux composés organiques selon l'INERIS (2009)..... | 84 |
| Annexe 5 : Protocole de minéralisation totale des échantillons de sols..... | 84 |
| Annexe 6 : Protocole de minéralisation totale des échantillons végétaux..... | 86 |
| Annexe 7 : Protocole de minéralisation des échantillons de sols et végétaux pour l'analyse de la fraction bioaccessible..... | 87 |
| Annexe 8 : Composition des solutions digestives pour le protocole « fraction bioaccessible »..... | 89 |

Annexes

Annexe 1 : Organigramme de l'Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions



Annexe 2 : Teneurs maximales en Pb et Cd dans le denrées alimentaires

| Denrées alimentaires | Teneurs maximales (mg/kg de poids à l'état frais) |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Plomb | |
| Légumineuses potagères, céréales et légumineuses. | 0,2 |
| Légumes, à l'exclusion des brassicées, des légumes-feuilles, des fines herbes et des champignons ⁽¹⁾ . Dans le cas des pommes de terre, la teneur maximale s'applique aux produits pelés. | 0,1 |
| Brassicées, légumes-feuilles et champignons cultivés ⁽¹⁾ . | 0,3 |
| Fruits, à l'exclusion des baies et des petits fruits ⁽¹⁾ . | 0,1 |
| Baies et petits fruits ⁽¹⁾ . | 0,2 |
| Cadmium | |
| Légumes et fruits, à l'exclusion des légumes-feuilles, des fines herbes, des champignons, des légumes-tiges, des pignons de pin, des légumes-racines et des pommes de terre ⁽¹⁾ . | 0,05 |
| Légumes-tiges, légumes-racines et pomme de terre, à l'exclusion du céleri-rave ⁽¹⁾ . Dans le cas des pommes de terre, la teneur maximale s'applique aux produits pelés. | 0,1 |
| Légumes-feuilles, fines herbes, céleri-rave et champignons cultivés ⁽¹⁾ . | 0,2 |

⁽¹⁾La teneur maximale s'applique une fois le fruit ou les légumes lavés et la partie comestible séparée. Journal officiel de l'Union européenne (20/12/2006) Règlement (CE) n°1881/2006 de la commission du 19 décembre 2006 portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires.

**Annexe 3 : Choix de Valeurs Toxicologiques de Référence (VTR) à seuil pour une exposition "orale"
aux ETMM selon l'INERIS (2009)**

| ETMM | VTR source | Date de choix |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| As | Oral à seuil RfD = MRL = REL = $3 \cdot 10^{-4}$ mg/kg.j (US EPA, 1993 ; ATSDR, 2005 ; OEHHA, 2005) | 18/12/06 |
| Cd | Oral à seuil TDI = REL = $5 \cdot 10^{-4}$ mg/kg/j (RIVM, 2001 ; OEHHA, 2003) | 2007 |
| Cr(VI) | Oral à seuil RfD= $3 \cdot 10^{-3}$ mg/kg/j (US EPA, 1998) | 2007 |
| Cr(III) | Oral à seuil RfD=1,5 mg/kg/j (US EPA, 1998) | 2007 |
| Cu | Oral à seuil TDI=0,14 mg/kg/j (RIVM, 2001) | 2004 |
| Mg inorganique | Oral à seuil MRL=0,2. 10^{-3} mg Hg/kg/j | 2007 |
| Mg organique | Oral à seuil RfD=0,1 µg/kg/j | 2007 |
| Ni | Oral à seuil RfD= $2 \cdot 10^{-2}$ mg/kg.j (US EPA, 1995) | 2007 |
| Pb | Oral à seuil DHTP=25 µg/kg soit $3,5 \cdot 10^{-3}$ mg/kg/j | 2007 |
| Sb | Oral à seuil TDI= 6 µg/kg/j (OMS, 2006) | 2007 |
| Zn | Oral à seuil chronique RfD= $3 \cdot 10^{-1}$ mg/kg/j (ATSDR, 1994 et US EPA, 1992) | 2004 |

**Annexe 4 : Choix de VTR à seuil pour une exposition « orale » aux composés organiques selon
l'INERIS (2009)**

| Substances chimiques | Source | Valeur de référence | Année de révision |
|-----------------------------------|--------|----------------------------------------|-------------------|
| Dioxines et composés dioxine like | OMS | DJA= 1 à 4.10 ⁻⁶ µgTEQ/kg/j | 2000 |
| PCB* | OMS | DJT=0,02 µg/kg/j | 2003 |
| Acénaphthène | US EPA | RfD=0,06 mg/kg/j | 1994 |
| Anthracène | US EPA | RfD=0,3 mg/kg/j | 1993 |
| | RIVM | TDI=0,04 mg/kg/p.c/j | 1999-2000 |
| Benzo[g,h,i]pérylène | RIVM | TDI=0,03 mg/kg/p.c/j | 1999-2000 |
| Fluoranthène | US EPA | RfD= 4.10 ⁻² mg/kg/j | 1993 |
| Fluorène | US EPA | RfD= 0,04 mg/kg/j | 1990 |
| | RIVM | TDI=0,04 mg/kg/p.c/j | 1999-2000 |
| Naphthalène | RIVM | TDI=0,04 mg/kg/p.c/j | 1999-2000 |
| | US EPA | RfD= 0,02 mg/kg/j | 1998 |
| Pyrène | US EPA | RfD= 0,03 mg/kg/j | 1993 |
| Phénanthrène | RIVM | TDI=0,04 mg/kg/p.c/j | 1999-2000 |

source : INERIS 2003 Évaluation de la relation dose-réponse pour des effets cancérogènes : approche substance par substance (facteurs d'équivalence toxique – FET) et approche par mélanges

Annexe 5 : Protocole de minéralisation totale des échantillons de sol

La minéralisation totale des échantillons de sol a ainsi été réalisée selon la méthode « eau régale » normalisée (norme AFNOR X 31-151) utilisant l'acide nitrique (HNO₃) et l'acide chlorhydrique (HCl). Le choix de la méthode s'est porté sur la minéralisation par l'eau régale. Voici la série de manipulations réalisée pour minéraliser les échantillons de sol :

- (1) Préparation de l'eau régale composée de 1/3 d'HNO₃ à 67 % et de 2/3 d'HCl à 34 %.
- (2) Pesée de 0,200 g de chaque échantillon sec et broyé en particules fines introduit dans un creuset en téflon (**Figure 9 (a)**). Ajouts successifs de 3*1 mL d'HNO₃ à 5 % dans chaque creuset pour une première attaque de la matrice de sol.
- (3) Ajout de 7 mL d'eau régale (préparée au minimum une heure auparavant pour que la réaction d'oxydoréduction se fasse et ainsi éviter un excès de chlores) pour l'extraction et la mise en solution des ETMM.
- (4) Assemblage et montage du réacteur de contrôle utile à la minéralisation en plaçant le couvercle du réacteur sur le creuset en téflon. Ensuite introduire le creuset sur un manchon composite propre et sec. Enfin placer et serrer manuellement l'écrou de dégazage avec la membrane de rupture sur le couvercle réacteur (**Figure 28 (b)**).
- (5) Serrer la vis de serrage à 14 bar avec la clé dynamométrique pour que l'ensemble soit parfaitement étanche et ainsi éviter toute perte de produit par évaporation.
- (6) Disposition de l'ensemble des réacteurs dans le four micro-onde (Mars 5 CEM) (**Figure 28 (c)**).
- (7) Chauffage : (i) 10 min jusqu'à 80 °C (rampe) puis 15 min à 80 °C (plateau) (ii) 5 min jusqu'à 150 °C (rampe) puis 35 min à 150 °C (plateau).
- (8) Refroidissement des réacteurs pendant 6 heures.

Chacun de ces échantillons est ensuite passé sur un filtre 0,45 µm en acétate de cellulose (**Figure 28 (d)**). L'éluat est placé dans un flacon en polyéthylène et dilué avec 30 mL d'eau milliQ. Dans l'attente de l'analyse ICP-AES, les échantillons sont conservés à 4 °C. Un standard et un blanc sont réalisés pour chaque série de minéralisation. Le standard permet de vérifier la bonne minéralisation des échantillons et le blanc de mesurer les impuretés des solvants.



Figure 28 : (a)Creuset et couvercle en téflon (b)Assemblage d'un réacteur de contrôle pour la pression et la température (c) Réacteur placé dans le four micro-onde (d)Filtration des échantillons par capillarité

Annexe 6 : Protocole de minéralisation totale des échantillons végétaux

Afin d'effectuer le dosage des ETMM, les échantillons sont minéralisés suivant une technique inspirée par celle proposée par **Barbaste (2004)**. Pour l'analyse des éléments traces, il convient de prendre en compte la capacité de volatilisation de certains composés, notamment les composés arséniés. Voici les étapes de la minéralisation totale des végétaux :

- (1) Pesée de 0,400 g de chaque échantillon sec et broyé en particules fines introduit dans un savilleux avec 2,5 ml d'acide nitrique à 67 % de type Normapur.
- (2) Agiter fortement pour que tout l'échantillon soit en contact avec l'acide puis laisser réagir à froid pendant 1h bouchon fermé.
- (3) Disposer les tubes fermés dans un bloc chauffant (**Figure 29**) sous la hotte et les ouvrir pour les laisser dégazer (environ 10 minutes).
- (4) Refermer les tubes et chauffer à 60 °C pendant 1h30 (ne pas dépasser 60°C pour éviter toute perte d'arsenic), laisser refroidir 30min à 1h.
- (5) Laisser dégazer quelques minutes (vapeurs orangées d'acides).
- (6) Ajouter doucement tout en agitant manuellement (pour éviter une production excessive de mousse) 2,5 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 % (dégradation de la matière organique).
- (7) Laisser réagir quelques minutes puis chauffer sur la plaque chauffante le mélange à 50°C pendant 25 minutes puis 60 °C pendant 3 h.
- (8) Ouvrir les tubes sous la hotte et laisser refroidir.

Chacun de ces échantillons est ensuite passé sur un filtre 0,45 µm en acétate de cellulose. L'éluat est placé dans un flacon en polyéthylène et dilué avec 20 mL d'eau ultra pure. Dans l'attente de l'analyse ICP-AES, les échantillons sont conservés à 4 °C. Un standard et un blanc sont réalisés pour chaque série de minéralisation.

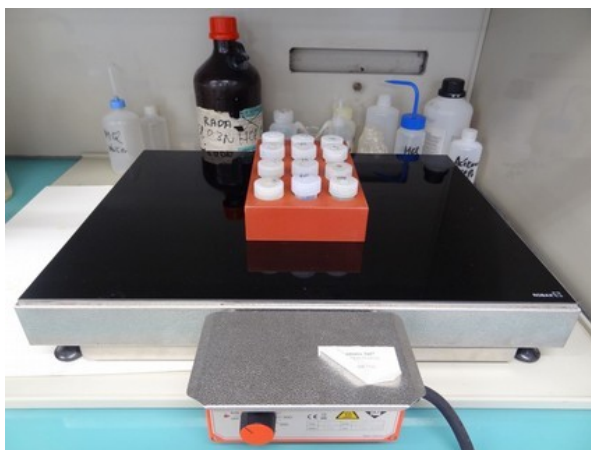


Figure 29 : Tubes disposés dans le bloc chauffant

Annexe 7 : Protocole de minéralisation des échantillons de sols et végétaux pour l'analyse de la fraction bioaccessible

Voici les étapes de la série de manipulations réalisées pour minéraliser les échantillons de sols et de végétaux pour l'analyse de la fraction bioaccessible :

(1) Préparation des solutions digestives :

La composition des solutions est donnée en **Annexe 8** et elles ont été préparées la veille du test.

- Préparer les solutions « inorganiques » et « organiques » dans des fioles jaugées de 250 ml. Après dissolution, ajouter les réactifs aux solutions en suivant l'**Annexe 8**.
- Ajuster avec de l'eau dé-ionisée à 250 ml.
- Vérifier le pH de chaque solution et ajuster si besoin avec HCl (37%) ou NaOH (10M) (50µl par 50µl).
- Mélanger les deux solutions pour obtenir 500 ml de solution digestive.
- Agiter toute une nuit à température ambiante à l'aide d'un agitateur magnétique.
- Le jour du test, mettre les fluides digestifs à 37°C au bain-marie pendant au moins 2h (**Figure 30**).
- Vérifier le pH de la solution et ajuster si besoin.



Figure 30 : Solutions digestives au bain-marie à 37°C

(2) Préparation des échantillons :

Placer 2 x 0,300 g d'échantillon séché et broyé en particules fines dans un tube à centrifuger Nalgène® en polycarbonate correspondant aux phases gastrique et intestinale.

(3) Méthodologie du test UBM :

▪ *Phase gastrique :*

- Vérifier que le pH du blanc « gastrique » (4,5 ml de solution salivaire + 6,75 ml de solution gastrique) soit compris entre 1,2 et 1,7 et ajuster si besoin.
- Introduire 4,5 ml de solution salivaire à chaque échantillon.
- Agiter manuellement pendant 5 min.

- Ajouter 6,75 ml de solution gastrique.
- Vérifier le pH et ajuster si nécessaire.
- Mettre en rotation sur table end-over-end dans une étuve à 37°C pendant 1h (**Figure 31**).
- Contrôler de nouveau le pH qui doit être compris entre 1,2 – 1,7. Arrêt de l'expérience si hors gamme : on recommence en acidifiant avec HCl (37%) (jusqu'à 1ml) dès le début du test (dû à la présence de carbonates).
- Sélectionner un des deux sous-échantillons.
- Centrifuger à 2500 g pendant 7 min (**Figure 31**).
- Prélever le surnageant puis le filtrer à 0,45µm et le stocker à 4°C.
 - *Phase intestinale :*
 - Sélectionner le second sous-échantillon.
 - Ajouter 13,5 ml de solution duodénale (pH = 7,8) et 4,5 ml de solution biliaire (pH = 8,0) à cet échantillon à la suite de l'étape précédente.
 - Vérifier pH = $6,3 \pm 0,5$ et ajuster si besoin.
 - Mettre en rotation end-over-end pendant 4h à 37°C.
 - Vérifier de nouveau pH = $6,3 \pm 0,5$ et ajuster éventuellement.
 - Centrifuger à 2500 g pendant 7 min.
 - Prélever le surnageant puis le filtrer à 0,45µm et le stocker à 4°C.



Figure 31 : Table end-over-end (à gauche) et centrifugeuse (à droite)

Annexe 8 : Composition des solutions digestives pour le protocole « 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 = 8,0 ± 0,2) |
|--------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|
| Solution inorganique : masses indiquées pour 250 ml de solution | 448 mg de KCl 444 mg NaH ₂ PO ₄ 100 mg KSCN 285 mg Na ₂ SO ₄ 149 mg NaCl 0,9 ml NaOH à 1M | 1376 mg de NaCl 133 mg de Na ₂ PO ₄ 412 mg de KCl 200 mg de CaCl ₂ 153 mg de NH ₄ Cl 4,15 ml HCl (37% g/g) | 3506 mg de NaCl 2803 mg de NaHCO ₃ 40 mg de KH ₂ PO ₄ 282 mg de KCl 25 mg de MgCl ₂ 90 µl HCl (37% g/g) | 2630 mg de NaCl 2893 mg de NaHCO ₃ 188 mg de KCl 90 µl HCl (37% g/g) |
| Solution organique : masses indiquées pour 250 ml de solution | 100 mg d'urée | 325 mg de glucose 10 mg d'acide glucuronique 42,5 mg d'urée 165 mg d'hydrochloride de glucosamine | 50 mg d'urée | 125 mg d'urée |
| Réactifs à rajouter aux solutions inorganique et organique | 72,5 mg d'alpha- amylase 25 mg de mucine 7,5 mg d'acide urique | 500 mg de SAB* 1500 mg de mucine 500 mg de pepsine | 100 mg de CaCl ₂ 500 mg de SAB 1500 mg de pancréatine 250 mg de lipase | 111 mg CaCl ₂ 900 mg de SAB 3000 mg de bile de porc |

* SAB = Sérum Albumine de Bovin