



Évaluation de la contamination chimique du milieu marin dans le Golfe de Fos

- CONGRES -

Mesure de polluants dans les muscles de congres

2017



Julien Dron, Gautier Revenko, Philippe Chamaret
Institut Écocitoyen pour la Connaissance des Pollutions
Centre de Vie La Fossette, RD 268
13270 Fos-sur-Mer
04 90 55 49 97
julien.dron@institut-ecocitoyen.fr

Remerciements

L'Institut Ecocitoyen adresse ses remerciements aux volontaires VOCE, notamment Pierre et Jacques Carle (pêcheurs à Port-Saint-Louis-du-Rhône), ainsi qu'aux plaisanciers de la Société Nautique de Port-de-Bouc (SNPB) et Mr. Nicolas (pêcheur à Fos-sur-Mer) pour leur généreuse implication dans ce travail.

Nous avons une pensée particulière pour André Arnoux (ancien professeur à Aix-Marseille Université), décédé en 2015, qui s'était penché sur ces résultats et adressons également nos chaleureux remerciements à Mireille Harmelin-Vivien (MIO, Aix-Marseille Université), Emmanuel Wafo et Florence Chaspoul (Faculté de Pharmacie de la Timone, Aix-Marseille Université) pour leur soutien remarquable et enthousiaste.

Merci aussi à Pierre Cresson, Fabien Morat, Marie-France Fontaine, Chantal Bézac (MIO, Aix-Marseille Université) pour leur aide précieuse dans la préparation des échantillons

Dron Julien, Revenko Gautier, Chamaret Philippe (2017). *Évaluation de la contamination chimique du milieu marin dans le Golfe de Fos par la mesure de polluants dans les muscles de congres. Rapport d'Étude, Institut Écocitoyen pour la Connaissance des Pollutions, 94 pp.*

SYNTHÈSE

PRÉSENTATION

Dans un site tel que le Golfe de Fos, premier port commercial français abritant une zone industrielle d'envergure internationale portée sur l'industrie lourde, il semblerait naturel de surveiller étroitement l'adaptation de l'écosystème et son éventuelle contamination. D'autant que le Golfe de Fos est aussi resté un lieu d'activités de loisirs (plaisance, pêche, baignade...) fréquenté par de nombreux touristes et riverains.

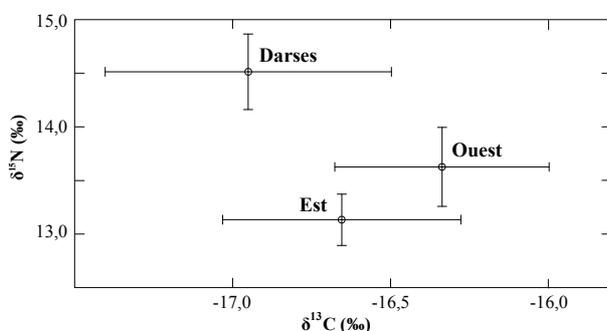
Ce sont d'ailleurs certains habitants qui ont d'abord alerté sur la nécessité de réaliser une évaluation de la contamination chimique du golfe, pointant l'absence de données notamment sur les organismes marins. En effet, si les données disponibles dans les eaux et les sédiments du golfe sont limitées, celles sur les organismes marins sont presque inexistantes. Depuis 1990, on ne relève qu'une poignée de travaux académiques publiés sur le sujet, auxquels il faut toutefois rajouter l'existence d'un ou deux points de suivi du réseau ROCCH (contamination chimique). Ces quelques données disponibles restent donc très incomplètes et limitées dans le temps. Elles ne portent que sur les contaminants métalliques, aucune mesure exploitable de contaminant organique (PCB, HAP, dioxines...) à l'échelle du golfe dans un organisme marin n'est actuellement disponible.

L'objet de l'étude présentée ici a donc été d'évaluer globalement la contamination du Golfe de Fos aux polluants chimiques. C'est grâce à une étroite collaboration avec des utilisateurs locaux du golfe (pêcheurs, plaisanciers, Société Nautique de Port-de-Bouc) et des chercheurs spécialistes du sujet (Institut Océanographique de Méditerranée et Faculté de Pharmacie La Timone de l'Université Aix-Marseille), que le congre (*Conger conger*) a été choisi comme bioindicateur pour cette évaluation, présentant des avantages à la fois au niveau scientifique et local.

Les poissons ont été identifiés individuellement selon leur lieu de pêche. Leurs principales caractéristiques physiologiques (taille, poids...) ont été relevés et les valeurs des ratios isotopiques de l'azote et du carbone ont été déterminées permettant de regrouper les individus en fonction de leur âge et leur lieu de vie. Les principaux contaminants chimiques ont été mesurés (métaux, PCB, HAP, dioxines/furanes, pesticides) ainsi que certains sous-produits de chloration pouvant provenir des rejets d'eaux chlorées émanant des centrales thermiques, du complexe sidérurgique et des terminaux méthaniers, notamment.

Si les résultats obtenus n'ont pas montré de contamination majeure et généralisée, ils ont pu dans un premier temps mettre en évidence les nombreuses qualités du congre européen comme bioindicateur de contamination chimique du milieu marin. D'autre part, les niveaux de PCB et HAP restent toutefois élevés et

certain métaux (mercure et arsenic, notamment) présentent même des concentrations relativement préoccupantes, en particulier sur les rives est du golfe.



Valeurs moyennes (en ‰) des rapports isotopiques de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) et du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) après correction de l'effet de la taille. Les barres indiquent les intervalles de confiance à 95 %. (Voir Fig. 7 page 41)

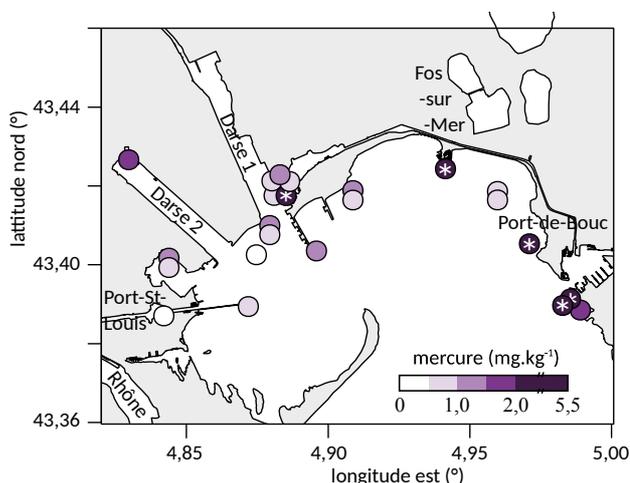
PARAMÈTRES PHYSIOLOGIQUES

Un total de 23 individus exploitables ont été pêchés, ils mesurent entre 70 et 140 cm pour 0,7 à 6 kg. Les mesures des ratios isotopiques de l'azote montrent que le congre se situe bien au sommet de la chaîne alimentaire dans le Golfe de Fos. De plus, une étude plus approfondie montre que les congres arrivés à une taille de 90 – 100 cm

sont devenus matures du point de vue alimentaire, avec des valeurs stabilisées du ratio isotopique de l'azote, permettant de différencier un groupe « jeune » et un autre « adulte ». Le Golfe de Fos a d'abord été considéré comme une unité géographique individuelle. Mais grâce à la combinaison des ratios isotopiques du carbone et de l'azote, on a pu distinguer des groupes d'individus selon 3 zones géographiques : zones « ouest », « est » du Golfe de Fos et « darses » (domaine portuaire), comme le montre la Figure 7, page 41. Enfin, il faut noter que la matière grasse ne représente que 0,1 à 1,1 % du poids sec des muscles de congres analysés.

MÉTAUX ET MÉTALLOÏDES

Plusieurs métaux n'ont pas été détectés, parmi lesquels on trouve en particulier le plomb (Pb) et le cadmium (Cd) qui sont réglementés en Europe. Concernant les polluants pour lesquels on a pu trouver des éléments de comparaison dans les muscles de congres, la concentration en zinc (Zn : 5,2 à 31,0 mg.kg⁻¹ sec) semble moyenne alors que celle du cuivre (Cu : 1,7 à 30,0 mg.kg⁻¹ sec) est élevée. Aussi, les concentrations mesurées en mercure (Hg : 0,7 à 3,1 mg.kg⁻¹ sec) et arsenic (As : 36 à 217 mg.kg⁻¹ sec) de la rive est du Golfe de Fos sont de l'ordre de celles retrouvées en site contaminé. Les concentrations en Hg dépassent d'ailleurs le seuil réglementaire pour l'alimentation dans 5 des 23 individus pêchés, dont 4 proviennent de l'est du golfe (Figure 10, page 49).



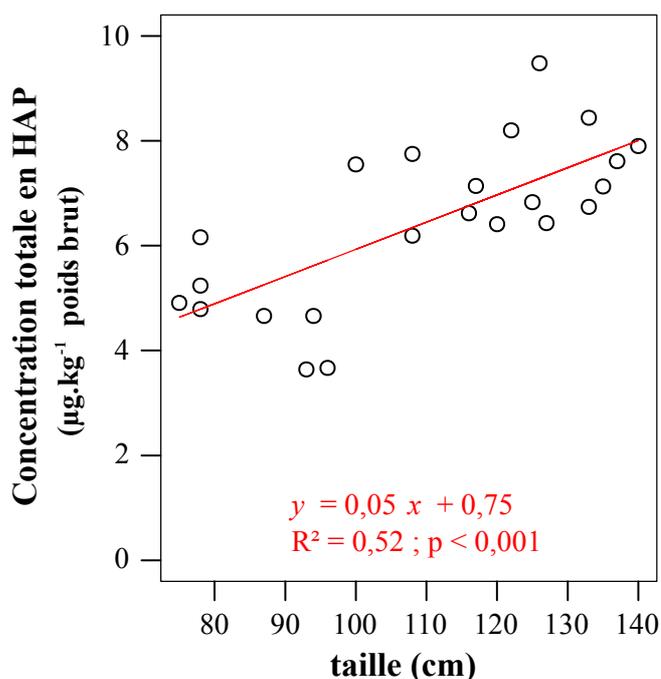
Concentrations en Hg dans les muscles de congre selon leur localisation. Les * marquent les teneurs supérieures à la réglementation. (voir Figure 10 page 49)

Si l'on considère que Hg se trouve principalement sous la forme de méthyl-mercure (Me-Hg) dans le muscle de poisson, la consommation de 1,5 portion de congre par semaine peut entraîner à lui seul un dépassement de la dose journalière admissible en Me-Hg.

Il ne semble pas y avoir de phénomène important de bioaccumulation avec l'âge pour les métaux mesurés, mais plutôt en lien avec la localisation de certains rejets, comme As et Hg notamment. En comparaison avec des analyses réalisées dans des filets d'anguilles (*Anguilla anguilla*) de l'Etang de Vaccarès en Camargue, la plupart des métaux sont ici plus élevés (Cu, As, Mo, Hg, Mn). Les éléments Fe, Cr et Ni sont proches dans les deux études, et Al et Zn moins concentrés ici que dans les anguilles.

HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP)

Les concentrations en HAP dans les muscles de congre sont relativement importantes (entre 3,6 et 9,5 µg.kg⁻¹ brut), mais *a priori* sans risque pour



Concentrations en HAP en fonction de la taille des congres (voir Figure 12 page 53)

la consommation. Ces niveaux sont comparables à d'autres communément relevés en Méditerranée et n'indiquent donc pas de contamination particulière au golfe.

Les teneurs en HAP sont aussi nettement moins élevées chez les individus jeunes que chez les adultes. La littérature scientifique indique que l'accumulation se fait essentiellement par les œufs, et dans une moindre mesure par l'alimentation. D'autre part, les HAP sont métabolisés en moins de 10 jours par la plupart des poissons. Leur métabolisme joue donc un rôle majeur sur les concentrations en HAP dans les muscles. C'est ce que suggèrent les résultats ici, avec un métabolisme plus rapide chez les jeunes individus qui les conduit à éliminer plus rapidement les HAP.

Les concentrations en HAP semblent en revanche indépendantes de la matière grasse des muscles et des ratios isotopiques de l'azote et du carbone, ainsi que du lieu de pêche.

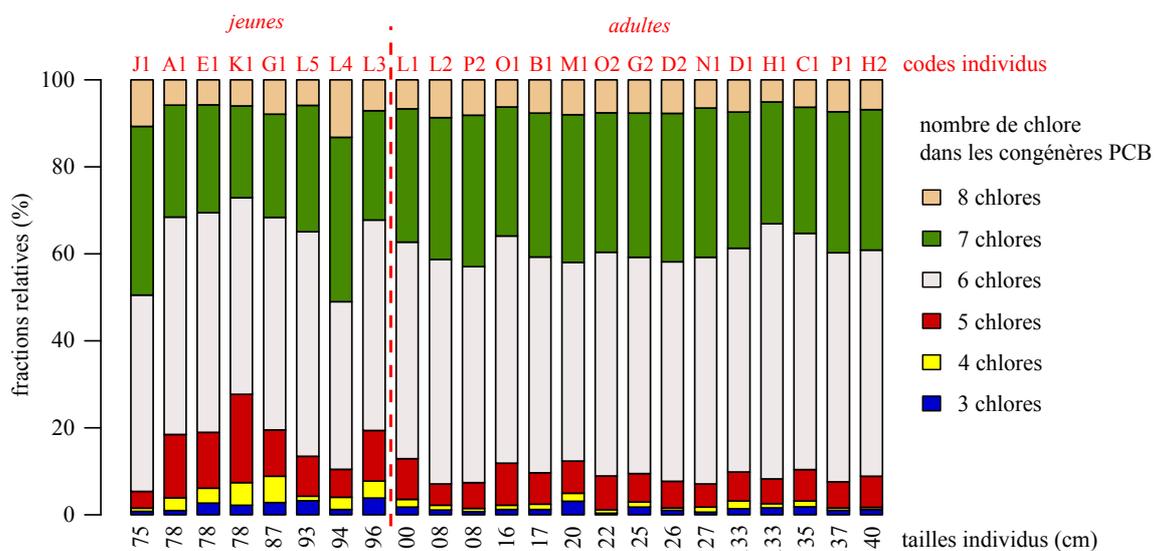
POLYCHLOROBIPHENYLES (PCB)

Les concentrations totales en PCB dans les muscles de congres sont comprises entre 13,6 et 52,5 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids total pour l'ensemble des 42 congénères analysés, ou encore entre 7,2 et 28,7 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids total si l'on se limite aux 6 PCB indicateurs réglementés. Là encore, les concentrations sont relativement fortes, mais restent comparables à la plupart des mesures réalisées en Méditerranée et en dessous de la réglementation (fixée à 75 $\mu\text{g.kg}^{-1}$).

Les niveaux en PCB sont bien corrélés avec les teneurs en matière grasse, témoignant de leur forte propension à s'accumuler dans les graisses. Les poissons analysés présentent des valeurs comparables dans les différents lieux du golfe, appuyant l'hypothèse d'un apport par le Rhône qui se diffuse de façon homogène à l'échelle du Golfe de Fos. Ni l'âge des individus, ni leurs ratios isotopiques ne semblent avoir d'influence sur les concentrations en PCB.

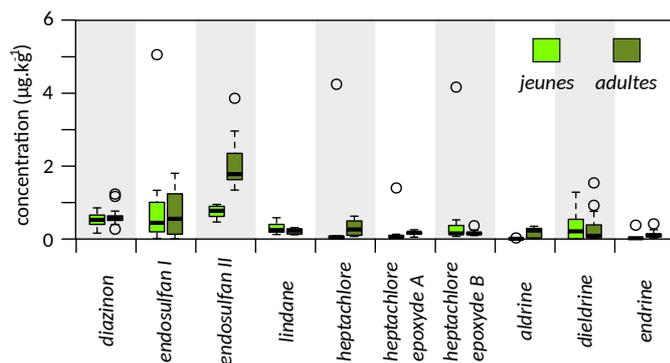
La distribution des 42 congénères analysés montre même une homogénéité remarquable, témoignant de l'excellente aptitude du congre comme bioindicateur de la contamination chimique du milieu marin. Cette homogénéité s'avère moins évidente chez les individus plus jeunes, ce qui suggère à nouveau un métabolisme légèrement différent de celui des individus plus matures.

Enfin, les dioxines et furanes n'ont pas été détectés et ne semblent donc pas constituer une menace pour le milieu marin local. Le PCB 118 est le principal des PCB-DL détecté, à des niveaux qui restent bien inférieurs à la réglementation pour la consommation.



Contributions relatives des congénères de PCB selon le nombre de chlores (voir Figure 15 page 58)

PESTICIDES



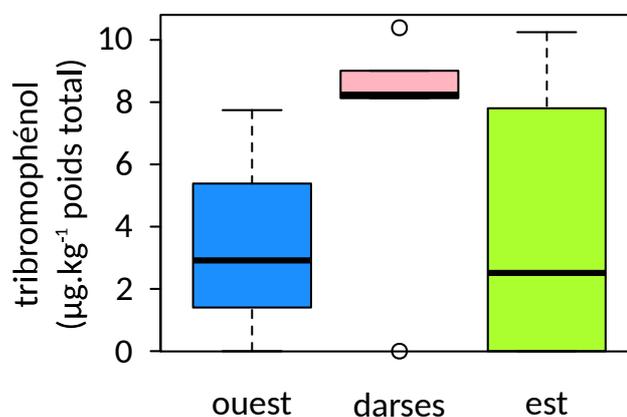
Concentrations en insecticides dans les muscles de congres en fonction de la catégorie d'âge (voir Figure 18 page 64).

Le DDT et ses principaux métabolites (DDE, DDD) n'ont été détectés dans aucun individu. Malgré leur interdiction depuis de nombreuses années, les autres pesticides ont tous été détectés, notamment l'heptachlore dont les concentrations sont comparables à celles mesurées dans des anguilles de Camargue et des soles pêchées à Marseille et aux Saintes-Maries-de-la-Mer et, dans une moindre mesure, l'endosulfan. Un individu, pêché dans le canal Saint-Louis à hauteur du terminal céréalier (quai des Tellines) à Port-Saint-Louis-du-Rhône, a présenté des concentrations nettement plus élevées.

Il est intéressant de noter que l'analyse simultanée des pesticides avec leurs métabolites dans des individus identifiés et différenciés selon l'âge, a permis de suggérer le déclin de certains pesticides, notamment l'heptachlore et l'aldrine. Enfin, à l'exception de l'individu plus contaminé à proximité des terminaux céréaliers, les autres présentent des niveaux de pesticides homogènes dans les 3 zones géographiques.

SOUS-PRODUITS DE CHLORATION (SPC)

Parmi la quinzaine de sous-produits de chloration (SPC) recherchés, seul le 2,4,6-tribromophénol (TBP) a été retrouvé. Celui-ci était attendu comme le plus à même d'être bioaccumulé par les organismes vivants, et a été mesuré dans 10 des 15 individus adultes analysés. Les concentrations sont nettement supérieures aux teneurs naturelles rapportées par la littérature, et les niveaux les plus élevés se retrouvent dans les darses où un autre travail de l'Institut Ecocitoyen a montré que les concentrations en bromoforme (principal SPC dans l'eau) sont aussi plus élevées. Cette pertinence géographique semble corroborer que le TBP retrouvé dans les muscles de congres provient des nombreux rejets industriels d'eaux chlorées du golfe.



Concentrations en tribromophénol (TBP) en fonction de la zone géographique (voir Figure 21 page 69)

LE CONGRE BIOINDICATEUR

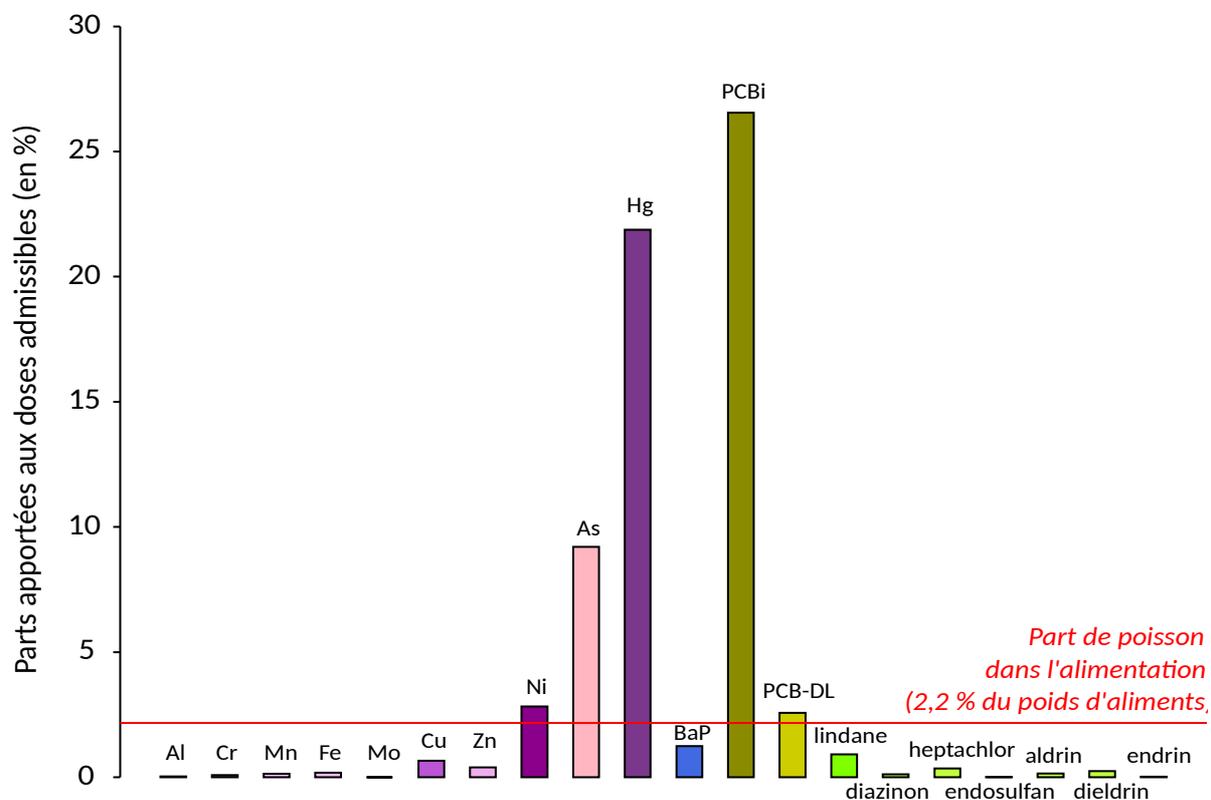
L'espèce *Conger conger* a été sélectionnée en collaboration avec des usagers du Golfe de Fos et des spécialistes scientifiques en biologie marine, établissant ainsi une démarche de co-construction du protocole. L'étude conduite par l'Institut Ecocitoyen a permis de répondre aux différentes questions sur la contamination du milieu marin dans le Golfe de Fos, même si beaucoup de travaux restent à faire pour parvenir à une connaissance plus complète du milieu, de ses atteintes et de ses menaces. Quoiqu'il en soit, cette étude a aussi montré que le congre disposait de qualités importantes comme bioindicateur de contaminations chimiques par la mesure des polluants dans ses filets. Sur plusieurs polluants, il a mis en évidence des spécificités géographiques, suggéré des voies d'accumulation ou encore indiqué le déclin de certains polluants persistants dans l'environnement. Cela constitue donc un point de référence sans précédent dans le Golfe de Fos, qui pourra servir à toutes les études à venir sur le milieu marin.

IMPACT TOXICOLOGIQUE

L'impact toxicologique constitue toujours un travail complexe, notamment en raison des grandes incertitudes sur les valeurs toxicologiques de référence (VTR), les habitudes de consommation locales, ou encore les interactions entre polluants, etc... Cependant, cela permet de mettre en évidence, de façon qualitative, le niveau de risque et les catégories de polluants les plus concernées.

Dans les congres, seul le mercure (Hg) présente des dépassements de seuil réglementaire pour l'alimentation ; il est donc évident que cet élément présente un risque pour l'alimentation. Hg est bien corrélé à l'arsenic (As) qui, lui aussi, présente une contribution importante à la dose journalière admissible (DJA). Enfin, les PCB restent aussi une source de préoccupation à surveiller.

Si les congres jeunes et adultes présentent un même risque cumulé, les éléments As et Hg incitent à déconseiller la consommation de congre sur les rives est du Golfe de Fos, où le risque vis-à-vis des contaminants chimiques mesurés est presque 2 fois plus élevé qu'à l'ouest.



Contributions moyennes aux doses admissibles par la consommation de congre (voir Figure 24 page 79)

Sommaire

SYNTHÈSE.....	5
I- INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	13
II- CONTEXTE MÉTÉOROLOGIQUE ET HYDRODYNAMIQUE.....	15
1. Golfe de Fos et circulation marine.....	15
2. Influence des conditions météorologiques.....	15
3. Apports en eau douce.....	16
III- CONTAMINATION CHIMIQUE DANS LE GOLFE DE FOS.....	19
1. Rejets industriels et urbains.....	19
2. Contaminants chimiques dans les eaux et les sédiments.....	21
a) Éléments métalliques.....	21
b) Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	22
c) Polychlorobiphényles (PCB).....	23
d) Dioxines et furanes (PCDD/F), pesticides et phénols.....	24
e) Contamination chimique des canaux et de l'Étang de Berre.....	24
3. Contamination des organismes vivants.....	25
a) Éléments métalliques.....	25
b) HAP, PCB et pesticides.....	26
IV- MÉTHODOLOGIE.....	31
1. Choix et description de l'espèce étudiée.....	31
a) Critères de choix de l'espèce.....	31
b) Description du congre commun (<i>Conger conger</i> , Linnaeus 1758).....	31
2. Prélèvement des individus.....	32
3. Préparation des échantillons.....	33
4. Analyses.....	34
a) Isotopes stables du carbone ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) et de l'azote ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$).....	34
b) Éléments métalliques et métalloïdes.....	34
c) Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	35
d) Polychlorobiphényles (PCB) et pesticides.....	35
e) Dioxines, furanes (PCDD/F) et sous-produits de chloration (SPC).....	36
5. Analyses statistiques et logiciels.....	36
V- PARAMÈTRES PHYSIOLOGIQUES.....	37
1. Condition et relation taille-poids.....	37
2. Âge des individus.....	38
3. Position dans la chaîne alimentaire.....	38
4. Discrimination géographique.....	40
5. Teneur en eau et matière grasse.....	41

VI- ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES ET MÉTALLOÏDES.....	43
1. Concentrations dans les muscles de congre du Golfe de Fos.....	43
2. Corrélations entre éléments métalliques et métalloïdes.....	46
3. Bioaccumulation.....	47
4. Variabilité géographique.....	47
5. Réglementation.....	48
6. Risque sanitaire lié au mercure.....	49
VII- HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES.....	52
1. Concentrations en HAP dans les muscles de congres.....	52
2. Bioaccumulation.....	53
3. Distribution géographique.....	55
4. Réglementation.....	55
5. Conclusions sur les HAP.....	56
VIII- POLYCHLOROBIPHENYLES, DIOXINES ET FURANES.....	59
1. Aspects généraux sur les résultats et concentrations en PCB totaux.....	59
2. Profils des congénères de PCB.....	60
3. Bioaccumulation.....	61
4. Distribution géographique.....	61
5. PCB dioxin-like (PCB-DL), dioxines et furanes.....	61
6. Réglementation.....	62
7. Conclusions sur les PCB et aspects toxicologiques.....	62
IX- PESTICIDES.....	64
1. Généralités.....	64
2. Bioaccumulation.....	66
3. Déclin de pesticides interdits.....	68
4. Réglementation.....	69
X- SOUS-PRODUITS DE CHLORATION.....	70
XI- CONCLUSIONS.....	72
1. Le congre comme bioindicateur : qualités et spécificités.....	72
2. Profils d'exposition.....	74
a) Concept et méthodologie.....	74
b) Résultats.....	77
3. Évaluation de l'impact toxicologique.....	78
a) Choix des doses journalières admissibles (DJA).....	78
b) Doses journalières apportées par la consommation de filet de congre.....	79
References.....	83

ANNEXES.....	89
Annexe 1. Résultats détaillés des paramètres physiologiques.....	90
Annexe 2. Résultats détaillés pour les métaux.....	91
Annexe 3. Résultats détaillés pour les HAP.....	92
Annexe 4. Résultats détaillés pour les PCB.....	93
Annexe 5. Résultats détaillés pour les pesticides organochlorés.....	95
Annexe 6. Résultats détaillés pour les sous-produits de chloration.....	96

I- INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le Golfe de Fos abrite le plus grand port commercial français, intégrant une zone industrielle d'importance majeure, dont les activités, centrées autour de l'industrie lourde, produisent près d'un quart de l'acier français, comptent deux raffineries et une intense activité pétrochimique associée, deux incinérateurs à ordures (...). Situé au voisinage de l'Étang de Berre, lui-même accueillant deux sites pétrochimiques, et recevant les eaux du Rhône, le Golfe de Fos est soumis à des apports de masses d'eaux impactés par l'homme de diverses manières et de nombreux rejets industriels.

Malgré cela, il n'existe que très peu de données de suivi environnemental, en particulier concernant les organismes marins. Les seules mesures régulières sont réalisées par l'IFREMER (Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer) qui y exploite deux stations du réseau d'observation de la contamination chimique (ROCCH, anciennement RNO), se traduisant par une mesure annuelle de contaminants chimiques dans les moules, et dont les résultats accessibles depuis 2013 sont limités aux métaux [IFREMER 2017].

Par conséquent, la population riveraine du Golfe de Fos ainsi que les collectivités s'interrogent non seulement sur la contamination chimique de ces eaux mais aussi sur l'importance du transfert des polluants éventuellement présents vers les organismes marins, ce dernier aspect pouvant toucher directement la santé de la population par ingestion de produits de la pêche locale. L'étude Aigrette, réalisée sous l'impulsion de l'intercommunalité SAN Ouest-Provence, n'avait pas pour ambition de s'intéresser au milieu marin, et les mesures réalisées malgré tout se sont bornées aux eaux et sédiments. Elle pointait déjà la quasi-absence de données sur le milieu marin, notamment sur le suivi des eaux et des organismes vivants [Salquère et al. 2009].

C'est donc avec le soutien actif de la population locale que ces mesures des contaminants chimiques dans des chairs de congrès ont pu être mises en place. L'implication de ces usagers du Golfe de Fos s'est inscrite dès la définition du protocole, notamment vis-à-vis du choix de l'espèce et la pêche des poissons qu'ils ont entièrement couverte avec le concours de l'Institut Écocitoyen. Ce dernier a également fait appel aux connaissances et à l'expérience de scientifiques reconnus dans le domaine afin de s'assurer de la pertinence et de la rigueur scientifique des travaux menés. Une grande partie de la préparation des échantillons, des analyses chimiques et de l'interprétation des résultats ont été réalisées en partenariat avec ces biologistes marins, finalisant ainsi un rapprochement de compétences et de connaissances très efficace.

L'Institut Écocitoyen a ainsi répondu à la demande des citoyens et des collectivités par la mise en place, en co-construction avec la population locale et le monde scientifique, d'une vaste étude du milieu marin dont l'objectif était, d'une part, de mesurer de façon représentative la contamination chimique des organismes marins du Golfe de Fos et, d'autre part, d'évaluer l'impact de la zone industrielle sur cette contamination chimique. Enfin, cela devait permettre de déceler l'existence éventuelle d'un risque sanitaire lié aux principaux contaminants chimiques pour les riverains du Golfe de Fos, consommateurs des produits de la mer issus de la pêche locale.

Cela a nécessité d'identifier une espèce bioindicatrice qui puisse répondre à ces objectifs et de créer un protocole adéquat. Alors, l'étude a pu être réalisée avec ses différentes phases, capture des individus, préparation des échantillons, analyses chimiques et détermination de paramètres physiologiques essentiels, et enfin interprétation des résultats.

II- CONTEXTE MÉTÉOROLOGIQUE ET HYDRODYNAMIQUE

1. Golfe de Fos et circulation marine

Le Golfe de Fos s'étend sur 15 km environ d'est en ouest du Cap Couronne à l'embouchure du Rhône, et est bordé par les communes de Martigues, Port-de-Bouc, Fos-sur-Mer et Port-Saint-Louis-du-Rhône. Sa superficie représente environ 100 km², dont une quarantaine se situe au nord du They de la Gracieuse, jetée sableuse naturelle qui a la particularité de fermer en partie le golfe, comme on peut le voir sur la Figure 1. Les installations du Grand Port Maritime de Marseille-Fos (GPMM) ont radicalement marqué la géographie du Golfe de Fos par le percement de plusieurs darses dont les plus importantes (Darses 1 et 2) mesurent jusqu'à 5 km de long et plus de 500 m de large. La Darse 4, constituée par les appontements pétroliers et méthaniers de la presque-île du Cavaou face au They de la Gracieuse, augmente le confinement de la partie ouest du golfe.

La profondeur des eaux du golfe est en moyenne de 8 m sur sa partie nord, et peut atteindre 50 à 60 m dans sa partie sud. L'activité portuaire nécessite des dragages réguliers (entre 10 et 20 m de profondeur) dans chacune des darses et le Bassin Gloria. En particulier, le chenal principal de navigation qui conduit du large du They de la Gracieuse à l'entrée de la Darse 1 du GPMM constitue un passage dragué sur une profondeur de 24 m sur une largeur de 200 m.

Les marées y sont pratiquement inexistantes (20 cm en moyenne) et n'entraînent presque aucun courant, mais ont cependant une grande importance car elles guident l'hydrodynamique du canal de Caronte reliant l'Etang de Berre au Golfe de Fos. Le Courant Nord Méditerranéen (CMN) est un courant côtier qui s'écoule depuis le Golfe de Gênes le long de la côte d'Azur et de la Provence pour atteindre la Catalogne, aussi il régit la circulation générale dans le Golfe du Lion. Le CMN peut occasionnellement faire des intrusions dans le Golfe de Fos plus ou moins marquées selon les conditions météorologiques et la période de l'année (préférentiellement au printemps et en automne), pouvant entraîner des effets importants en terme de circulation [Duchez 2011]. Quoi qu'il en soit, le régime général est caractérisé par une remontée d'une partie du panache du Rhône vers le Golfe de Fos où s'établit un sens giratoire des eaux. Elles sont ensuite drainées vers le Cap Couronne et la rade de Marseille, avec un mouvement qui est donc globalement dirigé O-SE [Sauzade et al. 2007].

La salinité varie grandement en fonction des conditions météorologiques qui influencent les apports d'eau douce notamment, et peut varier entre 30 et 39 globalement. Selon la proximité des exutoires d'eau douce et les conditions météo, on peut voir des salinités nettement inférieures à 30 [Ulses et al. 2005]. La température de l'eau est également soumise aux conditions de vent notamment, et se situe aux environs de 12 °C en hiver contre 24 °C en été en moyenne.

2. Influence des conditions météorologiques

Hormis la circulation générale induite par le CMN dans le Golfe du Lion, le Golfe de Fos se trouve notamment soumis aux effets de la météorologie et des courants engendrés par les vents dominants dans la région.

- Mistral

Le mistral est un vent soutenu dont la direction s'établit à nord-nord-ouest au niveau du Golfe de Fos (environ 340° en moyenne) et qui peut durer plusieurs jours, notamment en hiver où il peut même persister jusqu'à plusieurs semaines d'affilée. Le mistral, qui est le vent dominant dans la région, entraîne un phénomène dit d'« upwelling » sur certaines côtes, notamment celles des Calanques entre Marseille et Cassis. En chassant les eaux de surface vers le large, ce phénomène induit une remontée d'eaux froides

depuis les profondeurs et la température peut ainsi chuter de plus de 5 °C dans les Calanques [Pinazo et al. 2013]. Dans une moindre mesure, ce phénomène est aussi visible sur les côtes nord et est du Golfe de Fos, de la presque-île du Cavaou au Cap Couronne [Ulses et al. 2005]. Dans le même temps, l'Anse de Carteau et la plage Napoléon bordant la côte sud du They de la Gracieuse conservent une température plus élevée de l'eau. Ces zones semblent plutôt soumises au phénomène inverse dit de « downwelling », où les eaux de surface s'accumulent le long du trait de côte et redescendent vers le fond, notamment dans l'Anse de Carteau [Ulses et al. 2005].

- Sud-est

Les vents de sud-est constituent le deuxième secteur dominant de vent après le mistral. Ces conditions entraînent de façon générale un phénomène de « downwelling » le long du littoral et des côtes nord et est du Golfe de Fos notamment. La partie sud de l'Anse de Carteau semble rester relativement épargnée par ce phénomène. D'autre part, ces conditions de vent conduisent également à une hausse générale du niveau de la mer, à la formation de houle le long des côtes du golfe, ainsi qu'à un courant circulaire des eaux dans le sens antihoraire [Ulses et al. 2005; Pinazo et al. 2013].

- Brises thermiques et autres conditions

Enfin, on peut noter une contribution significative, notamment en été, des alternances brises de mer / brises de terre [Boisot 2012]. Ces conditions pourraient éventuellement entraîner un tourbillon anticyclonique au large du Golfe de Fos comme le montre Pinazo et al. [2013]. Toutefois, il est surtout noté que les origines de ce type de tourbillon restent difficiles à déterminer. D'autres conditions de vent peuvent également apparaître, mais leur impact sur la circulation des eaux marines du Golfe de Fos n'a pas été étudié en détail. Enfin, les conditions de vents faibles sont relativement peu fréquentes sur la zone (5 à 10 % en moyenne sur l'année [Boisot 2012]), mais pourraient conduire – comme dans le cas d'un bassin fermé – à une stratification des eaux du golfe relativement rapide étant donné la faible profondeur des fonds. L'Anse de Carteau, qui présente une situation davantage refermée, pourrait être particulièrement marquée.

Pour conclure, il semble important de noter que les conditions météorologiques tendent à diviser le golfe en deux secteurs distincts, est et ouest, que ce soit par mistral ou par vent de sud-est. Ces vents de type mistral ou sud-est engendrent globalement un effet inverse (upwelling ou downwelling, respectivement), et vont généralement entraîner un fort renouvellement des eaux dans le Golfe de Fos, notamment dans sa partie est.

3. Apports en eau douce

Il est généralement admis que les eaux continentales constituent une source potentielle importante de contamination chimique du milieu marin, notamment en zone côtière. Par sa proximité avec l'embouchure du Rhône, le Golfe de Fos est particulièrement soumis aux apports en eau douce et la contamination du Rhône peut donc avoir une incidence majeure. Il faut noter aussi le rôle important que peuvent jouer le Canal de Caronte, exutoire de l'Etang de Berre et, dans une moindre mesure, les divers canaux qui se jettent dans le golfe, principalement en Darse 1 de la zone industrialo-portuaire (ZIP).

- le fleuve Rhône

Le Rhône tient un rôle essentiel dans l'ensemble du Golfe du Lion, dont il contribue à hauteur de 90 % des apports en eaux fluviales [Duchez 2011]. Son débit à l'embouchure varie globalement entre 500 et 2 500 m³.s⁻¹ avec des pointes pouvant aller jusqu'à 4 000 m³.s⁻¹ hors crues. Son débit moyen est d'environ 1 700 m³.s⁻¹ mesuré à Beaucaire, ce qui en fait le second fleuve de Méditerranée après le Nil en terme de débit. Le Rhône ne se jette pas directement dans le Golfe de Fos (Figure 1), mais une partie de son panache peut y être entraîné plus ou moins loin et jusqu'au fond de l'Anse de Carteau suivant les conditions

météorologiques. La plupart des mesures et des modélisations montrent que l'intrusion du Rhône est extrêmement forte par vent de sud-ouest, mais aussi très significative par vent de sud-est qui est l'un des vents dominants dans la région. Ces intrusions ont un impact très important sur la salinité des eaux du Golfe de Fos, mais aussi sur les matières en suspension, les apports en nutriments, ou encore sur la contamination chimique des eaux et des sédiments [Ulses et al. 2005; Pinazo et al. 2013]. Le fleuve traverse en effet des zones habitées et industrielles importantes, notamment au niveau de Lyon, et a pu faire l'objet d'interdiction de pêche en raison de sa contamination en PCB par exemple.

- L'Etang de Berre et le canal de Caronte

Le Canal de Caronte constitue la seconde entrée d'eau non marine dans le Golfe de Fos en terme de débit, estimé en moyenne à environ $260 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ lorsqu'il est dirigé vers le golfe [Ulses et al. 2005]. Le débit est toutefois très variable et s'oriente suivant les marées vers l'Etang de Berre avec un débit plus faible que lorsqu'il est dirigé vers le Golfe de Fos. En moyenne sur l'année, le canal apporte au Golfe de Fos les eaux de l'Etang de Berre avec un débit de 100 à $200 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, dont la salinité varie entre 13 et 31 dans les 6 premiers mètres, et atteint jusqu'à 36 au fond [Martin et al. 2013]. Les eaux salées du fond sont toutefois peu mobiles [GIPREB 2012]. L'Etang est alimenté en eau douce par la centrale hydroélectrique de Saint Chamas, qui apporte également de grandes quantités de limons provenant de la Durance, ainsi que par les rivières Touloubre et Arc. Les eaux de l'Etang de Berre sont aussi soumises à une pression anthropique élevée, provenant de la centrale hydroélectrique, de la présence de deux sites pétrochimiques importants (Berre, La Mède) et des stations d'épuration du pourtour de l'étang.

- Les principaux canaux

Enfin, plusieurs canaux se jettent dans le golfe, dont la très grande majorité en terme de débit se déverse par l'intermédiaire de la Darse 1 du GPMM (Figure 1). Le plus ancien, le Canal du Vigueirat dont le débit est évalué à $3,6 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, prend sa source très en amont à Tarascon et se jette dans le canal d'Arles à Fos en amont du barrage anti-sel. Il possède aussi un débouché par l'ancien canal en Darse 1. Ce canal a un bassin versant conséquent, puisqu'il prend naissance au nord des Alpilles, qu'il contourne par l'ouest, et reçoit de nombreux effluents, permettant l'évacuation d'une grande partie des eaux de pluie de cette zone [Cottard et al. 2007]. Le canal de navigation du Rhône à Fos relie directement le Rhône à la Darse 1 du GPMM en rejoignant le canal d'Arles à Fos (ancien canal de navigation) quelques km en amont de la darse. Le débit du canal d'Arles à Fos est estimé à environ $8,5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, et constitue un apport de $22 \text{ t} \cdot \text{j}^{-1}$ de matières en suspension (MES) [Dao 2011]. Enfin, le canal de Fos à Bouc débouche dans la partie sud de la Darse 1, avec un débit estimé à $5,4 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ et constitue un apport de $2 \text{ t} \cdot \text{j}^{-1}$ de MES [Dao 2011]. Ce canal de navigation, qui relie la Darse 1 au canal de Caronte, a la particularité de voir ses eaux salées. Il constitue notamment l'exutoire d'une partie des eaux provenant du complexe sidérurgique ArcelorMittal, de la raffinerie Esso, de la station d'épuration (STEP) de Fos-sur-Mer, ou encore des eaux utilisées par la cimenterie Kerneos. Pour conclure, il reste difficile de connaître avec précision les débits des différents canaux qui se jettent dans le Golfe de Fos. Il a toutefois été estimé que l'ensemble des canaux qui constituent un apport d'eau douce (Vigueirat, Arles à Fos, Rhône à Fos) et se jettent en Darse 1 pourraient entraîner un débit variant entre 12 et $92 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ au total [Ulses et al. 2005].

On peut également noter qu'il existe des émergences de la nappe de Crau dans le nord du golfe au large du Cavaou, très difficiles à estimer en terme de débit et qui ont pu être favorisées lors du creusement des voies de navigation du GPMM [Cottard et al. 2007], ainsi que la présence du Canal Saint-Louis et d'autres liaisons entre Rhône et Golfe de Fos au niveau de l'Anse de Carteau, avec probablement des débits relativement faibles ou intermittents selon la saison.

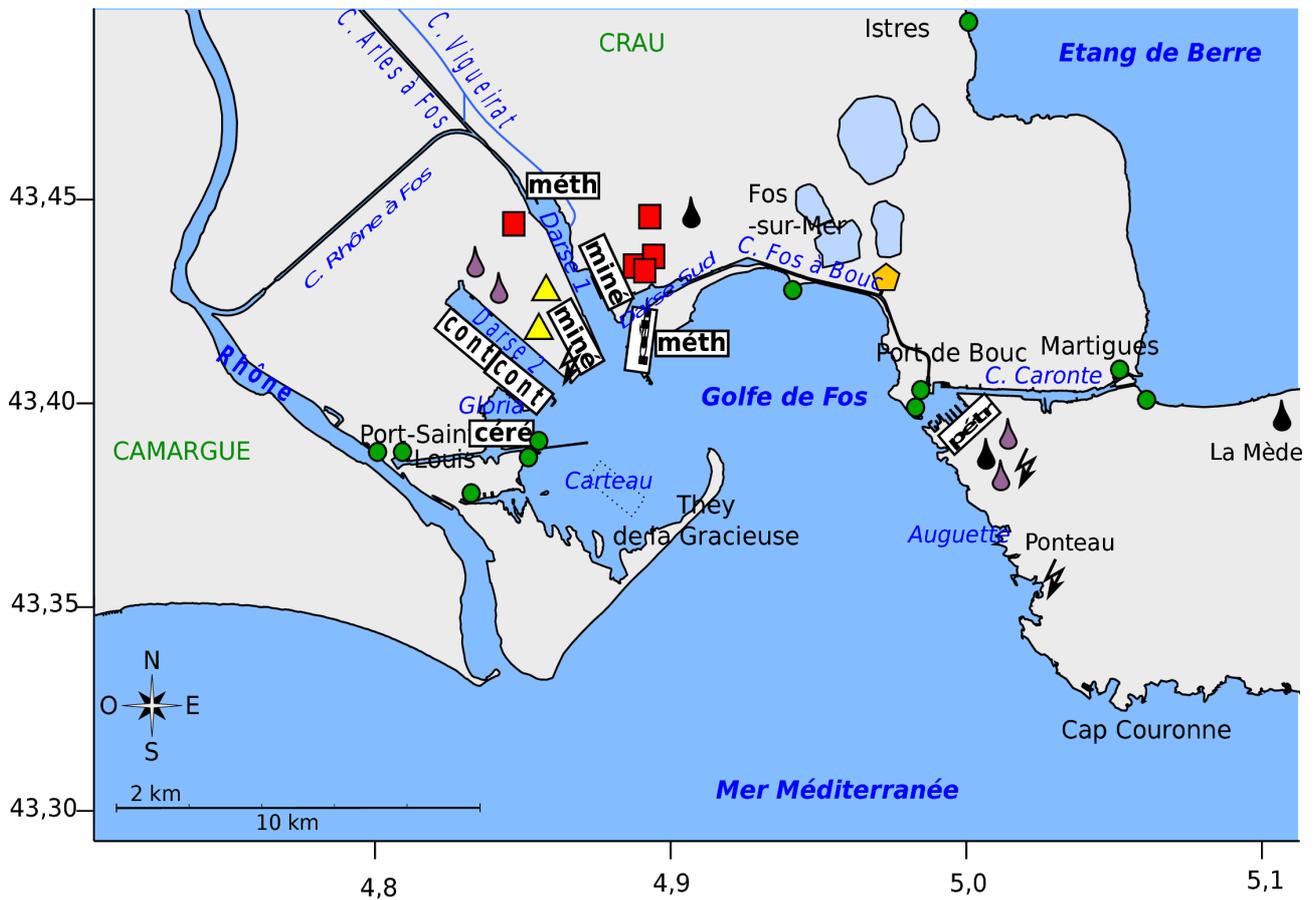
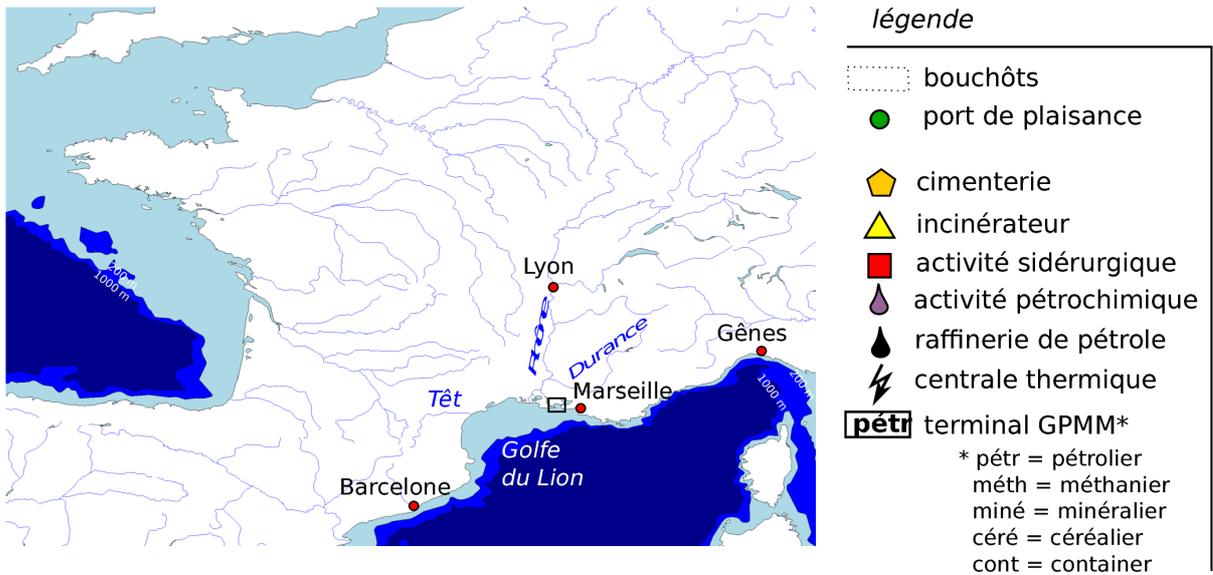


Figure 1. Localisation de la zone d'étude, et des principales activités industrielles et portuaires dans le Golfe de Fos.

III- CONTAMINATION CHIMIQUE DANS LE GOLFE DE FOS

1. Rejets industriels et urbains

Le Grand Port Maritime de Marseille-Fos (GPMM) occupe une très grande partie des côtes du Golfe de Fos, dont les contours ont été redessinés lors de la création de la zone industrialo-portuaire (ZIP). Il a donc un impact majeur sur l'ensemble du golfe, d'autant plus qu'il abrite un grand nombre d'industries lourdes. La présence des villes qui le bordent contribuent également aux rejets des activités humaines dans ce milieu, par les stations d'épuration des eaux usées (STEU), le ruissellement, ou encore la présence de plusieurs ports de plaisance.

- GPMM

Le GPMM est le deuxième port de Méditerranée en terme de trafic total et le 3^{ème} port pétrolier mondial. Cette activité portuaire entraîne plus de 20 escales par jour sur l'ensemble du domaine portuaire (bassins est à Marseille, et ouest à Fos et Lavéra), et engendre une circulation maritime particulièrement dense en navires à fort tonnage dans le golfe [GPMM 2014]. Il faut également noter le dragage régulier des chenaux de navigation et des darses, sans parler du bouleversement qu'a entraîné, il y a 50 ans, la création du site portuaire. Le trafic maritime concerne un large éventail d'activités commerciales telles que céréales, conteneurs, vrac, minerais, gaz naturel, produits pétroliers (Figure 1). En revanche la grande majorité du transport passager a lieu en rade de Marseille à environ 50 km à l'est.

- Industries

A cette activité portuaire est associée une très forte présence industrielle (voir Figure 1). Nombre de ces sites industriels possèdent leurs propres systèmes d'épuration d'eau, qui est rejetée après traitement dans les eaux du golfe, par l'intermédiaire des darses ou des canaux. Les rejets les plus importants en terme de volume sont listés dans le Tableau 1. Même s'il faut garder à l'esprit que les chiffres fournis sont des estimations déclarées pour des régimes maximaux de fonctionnement, ces autorisations totalisent plus de 1 500 millions de m³.an⁻¹, soit 20 fois le débit mesuré à la station d'épuration de Marseille (émissaire de Cortiou – 1,5 million d'équivalent habitants – 70 millions de m³ en 2012). C'est également supérieur au volume annuel apporté par la centrale de St Chamas dans l'Étang de Berre en 2012 (1 058 millions de m³ [Mayot et al. 2013]) notamment en terme de matières en suspension (MES) qui dépassent 1 100 000 de t.an⁻¹ (60 000 t.an⁻¹ par St Chamas) dont plus de la moitié sont rejetées par Naphtachimie dans l'Anse d'Auguette.

Les principaux contributeurs en terme de volume sont les centrales électriques et les terminaux méthaniers qui pompent de l'eau de mer pour respectivement refroidir ou réchauffer les installations. Les eaux sont ensuite rejetées à une température plus chaudes qu'à l'entrée (ΔT autorisé jusqu'à +6 à +8 °C) ou au contraire plus froide (ΔT autorisé jusqu'à -5 °C), respectivement [Dao 2011]. Ces eaux subissent des procédés de chloration de l'eau de mer afin d'éviter la prolifération de biofilm, moules et autres organismes dans les canalisations. Ces procédés sont connus pour entraîner la formation de sous-produits de chloration dans les rejets.

Ce sont également plus de 46 t d'hydrocarbures et presque 7 t de composés phénoliques qui sont rejetés en mer chaque année, par les usines pétrochimiques et sidérurgiques. Ces mêmes activités sont responsables de la majorité des rejets de métaux dans le Golfe de Fos. La plus grande partie de ces émissaires sont dirigés dans les Darse 1 et Darse Sud ainsi qu'au niveau de l'Anse d'Auguette (voir Figure 1). Ce dernier site est potentiellement concerné par le rejet de grands volumes d'eaux contenant des sous-produits de chloration, mais réunit également des rejets d'eaux chargées en composés organiques et métalliques (Tableau 1). On peut également préciser qu'environ 20 kg.an⁻¹ de mercure (Hg) sont libérés en mer sur la côte martégale entre le Canal de Caronte et l'Anse d'Auguette [Ulses et al. 2005].

Tableau 1. Liste des volumes de rejets autorisés supérieurs à 500 000 m³.an⁻¹ dans le Golfe de Fos, industriels (maximas autorisés, éléments fournis par l'industriel pour l'ERS/Z de Lavéra) et urbains (mesures à l'entrée des STEU).

Les émissaires sont listés d'ouest (fond blanc) au centre et à l'est (fond gris plus foncé). MES : matières en suspension ; Hydr : hydrocarbures ; Phen : phénols ; SPC : sous-produits de chloration.

Industries*	Type rejet	Lieu	Débit maxi (m ³ .an ⁻¹)	MES (kg.an ⁻¹)	Hydr/Phen (kg.an ⁻¹)	Cd/Hg/Pb (kg.an ⁻¹)	autres	
KemOne	Roubine	Darse 2	1 400 000	13 000	-/-	-/-/-	spéciaux	^a
KemOne	Roubine	Darse 2	800 000	25 000	-/-	-/-/-	CCl ₂ , Co	^a
Lyondell	Effluent	Darse 2	1 000 000	16 000	640/30	-/1/-	Cl, SO ₄	^a
Elengy-Cavaou	Regazéific.	Darse 4	264 000 000	-	-/-	-/-/-	Cl, SPC	^c
Elengy-Tonkin	Regazéific.	Darse 1	134 000 000	-	-/-	-/-/-	Cl, SPC	^c
Ascometal	Rejets darse	Darse 1	500 000	11 000	450/-	5/-/130	métaux	^a
Combigolfe	Refroidiss.	Darse 1	438 000 000	-	-/-	-/-/-	Cl, SPC	^c
ArcelorMittal	Acierie et laguneB	Darse 1	2 300 000	38 000	380/180	-/-/30	métaux, CN	^a
ArcelorMittal	Rejet principal	Darse Sud	6 900 000	49 000	3 200/195	-/-/140	métaux, CN	^a
Cycofos	Refroidiss.	Darse Sud	368 000 000	-	-/-	-/-/-	Cl, SPC	^c
Esso	Combiné	C.FosBouc	7 000 000	59 000	28 000/620	-/-/10	As, Ni, Cu	^a
SPSE	Rejet direct	Milieu nat.	500 000	3 000	27/-	-/-/-		^a
Biocar	Rejets canal	C. Caronte	500 000	19 000	4 700/40	-/-/-		^b
Ineos	Rejet station	mer	3 100 000	67 000	6 300/5 600	-/-/49	NH ₄	^b
KemOne	Électrolyse et Chloé	mer	1 900 000	28 000	-/-	-/20/-	Cu, Cl, organoCl	^b
Naphtachimie	Station bio	Auguette	2 400 000	68 000	2 800/60	12/1/34	métaux, organoCl	^b
Naphtachimie	Refroidiss.	Auguette	276 000 000	722 000	-/-	-/-	?	^b
EDF	Refroi/orage	Laurons	121 500 000	-	-/-	-/-/1	Cu, Zn	^b
TOTAUX INDUSTRIE			1 629 800 000	1 118 000	46 500/6 725	17/22/394		
Communes	Type rejet	Lieu	Débit (m ³ .an ⁻¹)	MES (kg.an ⁻¹)	Hydr/Phen (kg.an ⁻¹)	Cd/Hg/Pb (kg.an ⁻¹)	autres	
Port-St-Louis**	STEU coll	Rhône	400 000	-	-/-	-/-/-		^d
Istres	STEU coll	Darse 1	2 400 000	-	-/-	-/-/-		^d
Fos-sur-Mer	STEU coll	C.FosBouc	1 600 000	-	-/-	-/-/-		^d
Martigues	STEU coll	C. Caronte	4 300 000	-	-/-	-/-/-		^d
TOTAUX STEP COLL			8 300 000					

^a [BURGEAP 2008] ; ^b [BURGEAP 2010] ; ^c [Dao 2011]

^d <http://assainissement.developpement-durable.gouv.fr/> - données 2012 des débits entrants

* maxima autorisés

** non comptabilisée dans les totaux des apports de STEU collectives, car émissaire vers le Rhône
- non renseigné ou non détecté

- Agglomérations urbaines

Quatre communes bordent le Golfe de Fos, qui compte également une dizaine de ports de plaisance (Figure 1). Les stations d'épuration des eaux usées (STEU) urbaines de Fos-sur-Mer ($1\,600\,000\text{ m}^3\cdot\text{an}^{-1}$) et Istres ($2\,400\,000\text{ m}^3\cdot\text{an}^{-1}$) se jettent respectivement dans le canal de Fos à Bouc et en Darse 1. De plus, la STEU de Martigues ($4\,300\,000\text{ m}^3\cdot\text{an}^{-1}$) est évacuée dans le canal de Caronte, et on estime que 85 % des eaux sont dirigées vers le Golfe de Fos. Comme le montre le Tableau 1, cela totalise environ 8 millions $\text{m}^3\cdot\text{an}^{-1}$, un volume largement inférieur à la somme des rejets industriels. Même si cela ne concerne qu'une faible minorité des habitations, il convient de noter que certains quartiers de la ville de Port-Saint-Louis-du-Rhône ne sont pas raccordés à la STEU et voient leurs déchets évacués dans la Darse 3 (Bassin Gloria) ou dans l'Anse de Carteau sans traitement particulier par l'intermédiaire des fosses sceptiques. On peut enfin rappeler à titre de comparaison que la STEU de la ville de Marseille évacue ses rejets par la calanque de Cortiou avec un débit moyen de $70\,000\,000\text{ m}^3\cdot\text{an}^{-1}$ [Pinazo et al. 2013].

2. Contaminants chimiques dans les eaux et les sédiments

La connaissance des niveaux de contamination des eaux et des sédiments du Golfe de Fos est peu documentée en ce qui concerne les eaux, et se retrouve de manière très disparate pour les sédiments. Elle repose principalement sur les suivis des réseaux de surveillance de l'IFREMER (RNO/ROCCH et REPHY) et du REPOM, ainsi que sur les mesures imposées à certains industriels et les résultats de l'étude AIGRETTE [Cottard et al. 2007; Bataille et al. 2009; Salquèbre et al. 2009; IFREMER 2012]. Les réseaux de surveillance présentent des résultats sur un faible nombre de sites et les eaux ne sont pas analysées directement. Les données issues des exploitants industriels s'intègrent dans le suivi environnemental de leurs activités et ne concernent donc pas le golfe dans son ensemble mais sont généralement concentrées autour des contaminants directement liés à leur activité ou autour d'une zone géographique restreinte. Enfin, les données de l'étude AIGRETTE restent, malgré un effort d'intégration de la zone géographique, relativement limitées (peu de points de mesures, zone géographique restreinte) et constituent un état des lieux très ponctuel en 2009.

Les informations retirées de mesures de contaminants dans les eaux ou les sédiments sont pourtant déterminantes afin de mieux comprendre l'impact des activités humaines et des apports du Rhône sur l'écosystème du Golfe de Fos. Très généralement, les niveaux de contaminants chimiques dans les eaux traduisent des pollutions actuelles. Dans l'eau, il est important de rappeler la présence de deux phases géochimiques, particulaire et dissoute, qui sont souvent considérées séparément étant donné leurs caractéristiques et donc leurs propriétés très différentes, sans oublier la matière vivante très présente. Dans les sédiments, on considère de manière générale que la surface indique des dépôts récents, et plus on analyse en profondeur, plus on remonte dans le temps. Par conséquent, et contrairement aux sols continentaux, les roches sous-jacentes ne sont pas considérées comme des sources potentielles de contaminants métalliques dans les sédiments.

a) Éléments métalliques

Les seules données connues à ce jour de mesures dans l'eau de mer proviennent du suivi environnemental de centre de traitement multifilaire Everé, comprenant une unité d'incinération d'ordures ménagères (UIOM). Peu de résultats sont toutefois exploitables, hormis quelques valeurs de cadmium (Cd) dans les eaux de surface mesurées généralement en dessous de $0,1\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ à l'exception de 3 points début 2010 ($0,2$ à $0,8\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ en Darse 1 et Anse de Carteau). On ne peut que déplorer l'abandon en 2013 de ce suivi pour des raisons dites de pertinence des interprétations [EVERE 2013].

En ce qui concerne les sédiments, le réseau REPOM (Réseau National de Surveillance des Ports Maritimes, suivi par le centre d'études techniques maritimes et fluviales CETMEF) présente plusieurs points de suivi dans le Golfe de Fos (annuels et pluriannuels selon les secteurs, résultats 1997-2006). Il indique notamment des dépassements du niveau N2 relatif aux activités de dragage dans le secteur de Port-de-Bouc pour le plomb ($\text{Pb} > 200\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), le cuivre ($\text{Cu} > 90\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) et le mercure ($\text{Hg} > 0,8\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Ces deux derniers

éléments dépassent également le niveau N1 ($N1 = 0,5 \times N2$) ou N2 dans les secteurs de Fos, du GPMM et de Port-Saint-Louis-du-Rhône. Enfin, on note également la présence de tributylétain (TBT) en quantités supérieures au niveau N1 ($0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$) ou même N2 ($0,4 \text{ mg.kg}^{-1}$) dans plusieurs sites du golfe [Bataille et al. 2009].

Il existe aussi, au travers des suivis des installations classées pour l'environnement (ICPE) ainsi que du projet AIGRETTE, une quantité de données importante mais disparate. Les teneurs relevées dans les sédiments du Golfe de Fos sont, pour la plupart des métaux, nettement plus élevées dans les darses, notamment dans la Darse 1, que dans l'Anse de Carteau qui présente les valeurs les plus basses. C'est le cas notamment pour l'aluminium (Al, $50-60 \text{ g.kg}^{-1}$ et $35-50 \text{ g.kg}^{-1}$ respectivement), le cuivre (Cu, $20-25 \text{ mg.kg}^{-1}$ et $5-20 \text{ mg.kg}^{-1}$ respectivement), le nickel (Ni, $30-40 \text{ mg.kg}^{-1}$ et $5-30 \text{ mg.kg}^{-1}$ respectivement), le zinc (Zn, $100-120 \text{ mg.kg}^{-1}$ et $30-40 \text{ mg.kg}^{-1}$ respectivement), l'arsenic (As, $15-20 \text{ mg.kg}^{-1}$ et $1-10 \text{ mg.kg}^{-1}$ respectivement), le plomb (Pb, $30-40 \text{ mg.kg}^{-1}$ et $10-20 \text{ mg.kg}^{-1}$ respectivement). Ce dernier présente aussi des teneurs élevées dans le canal Saint-Louis (Port-Saint-Louis-du-Rhône), jusqu'à 40 mg.kg^{-1} , pouvant s'expliquer par la présence de nombreux anciens sites de dépôts pétroliers dans la zone. Les valeurs plus élevées dans les darses et notamment la Darse 1 s'expliquent très probablement par les rejets industriels qu'elle accueille (Tableau 1) et en particulier le complexe sidérurgique ArcelorMittal, l'aciérie Ascometal, ou encore le terminal minéralier CarFos. Les niveaux de chrome (Cr) y sont d'ailleurs particulièrement élevés, jusqu'à 90 mg.kg^{-1} , alors que l'étude AIGRETTE a relevé 10 mg.kg^{-1} environ dans l'Anse de Carteau. Des observations analogues peuvent être faites pour le cadmium (Cd, inférieur à $0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$) et le mercure (Hg, $< 0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ et $0,1-0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ respectivement) [Salquèbre et al. 2009]. Cependant, l'étude AIGRETTE a souligné des niveaux plus élevés en Hg dans la Darse 3 ($0,7 \text{ mg.kg}^{-1}$) et surtout au bout de la Gracieuse ($1,9 \text{ mg.kg}^{-1}$) [Salquèbre et al. 2009]. Enfin l'étude AIGRETTE fournit également des données sur d'autres métaux, par exemple le vanadium (V, $10-15 \text{ mg.kg}^{-1}$), l'étain (Sn, $1,1-1,5 \text{ mg.kg}^{-1}$) ou encore le cobalt (Co, $2-4 \text{ mg.kg}^{-1}$).

A titre indicatif, les résultats du REPOM et de la campagne METROC sur les sédiments de la rade de Marseille présentent les taux parmi les plus élevés de France, quel que soit le polluant considéré, et sont nettement supérieurs à ce qui est trouvé dans le Golfe de Fos en ce qui concerne As, Cd, Cu, Hg, Pb et Zn (notamment dans les bassins est du GPMM). En revanche, les teneurs en Cr sont analogues, et celles en Ni et Al inférieures, aux données du Golfe de Fos [Sauzade et al. 2007; Bataille et al. 2009].

b) Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

De récents travaux du MIO font état de mesures de HAP et d'hydrocarbures dans l'eau au niveau de Port-de-Bouc, et se trouvent être la seule source de connaissances sur les niveaux de HAP dans l'eau de mer du Golfe de Fos [Guigüe et al. 2011; Guigüe et al. 2014]. Cette étude révèle des niveaux très variables en hydrocarbures, allant de $0,2$ à $14 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ au total dans la phase particulaire et de $0,1$ à $38 \text{ } \mu\text{g.L}^{-1}$ dans la phase dissoute. Il en est de même concernant les HAP dont les concentrations varient entre 2 et 24 ng.L^{-1} dans la phase particulaire et entre 8 et 217 ng.L^{-1} en phase dissoute. Les hydrocarbures à chaîne courte ainsi que les HAP à 2 ou 3 cycles prédominent dans la phase dissoute, suggérant une forte contribution des sources anthropiques. On peut également noter que ces niveaux en phase dissoute sont plus élevés que dans les prélèvements en baie de Marseille. Au contraire, les hydrocarbures en phase particulaire sont généralement moins concentrés qu'à Marseille et une contribution naturelle significative ne peut être exclue [Guigüe et al. 2011; Guigüe et al. 2014].

Les données du REPOM dans les sédiments indiquent des dépassements du seuil N2 (1 à 5 mg.kg^{-1}) pour l'ensemble des 6 HAP recherchés sur les secteurs de Port-Saint-Louis-du-Rhône et Port-de-Bouc (à l'exception de 2 HAP compris entre les seuils N1 et N2 à Port-de-Bouc). La zone de Fos et du GPMM semble moins touchée et ne dépasse que rarement le seuil N1 pour certains HAP [Bataille et al. 2009]. A titre indicatif, la campagne METROC de 2004 a permis de mesurer des niveaux supérieurs à 1 mg.kg^{-1} dans environ la moitié des prélèvements de sédiments effectués en rade de Marseille, avec quelques sites présentant des teneurs jusqu'à 18 mg.kg^{-1} , notamment dans les bassins est du GPMM [Sauzade et al. 2007].

Le projet AIGRETTE a permis de montrer des teneurs relativement homogènes dans l'ensemble des sédiments du Golfe de Fos comme dans les darses avec des valeurs en HAP totaux (16 composés listés par l'USEPA) comprises entre 0,2 et 2 mg.kg⁻¹. Il est noté que les HAP présents sont principalement des composés constitués de 4 et 5 cycles aromatiques (notamment benzo(a)pyrène, pyrène et fluoranthène) et que cette distribution se retrouve dans les analyses de sédiments des canaux qui se jettent dans le golfe [Salquèbre et al. 2009]. On peut noter que des mesures faites à la demande de ArcelorMittal par le cabinet Ramade en Darse 1 du GPMM a recensé des niveaux nettement plus élevés (9 mg.kg⁻¹) et au contraire constitués de HAP à 2 et 3 cycles [Ramade 2011].

Il semble donc, d'après ces mesures dans les sédiments, que les secteurs les plus touchés par la présence de HAP se situent autour de Port-de-Bouc et de Port-Saint-Louis-du-Rhône. Toutefois, les connaissances très limitées sur les teneurs en HAP dans l'eau rendent difficile de préciser l'impact réel ou encore l'origine de ces composés.

Le MIO a réalisé en 2013 quelques prélèvements d'eau de mer au droit des quais des terminaux céréaliers à Port-Saint-Louis sans toutefois détecter de HAP. Cependant, la technique utilisée (Fluorescence X) se heurte à des limites de détection relativement élevées [Ferretto et al. 2014].

c) Polychlorobiphenyles (PCB)

Dans une récente étude conduite par le MIO et l'IFREMER (MASSILIA, Modélisation de la Baie de Marseille, influence des apports anthropiques de la métropole sur l'écosystème marin), une modélisation basée sur un grand nombre de paramètres géochimiques, météorologiques et hydrodynamiques a permis d'estimer les apports en PCB sur une zone allant de la Camargue aux Calanques [Pinazo et al. 2013]. Les résultats sont à prendre avec précaution, car le nombre de paramètres et les phénomènes pouvant entrer en jeu sont très nombreux, complexes et pas toujours bien appréhendés. Il existe également un grand manque de données mesurées pour confronter les résultats, et il faut aussi noter que l'étude est centrée sur la rade de Marseille. Quoi qu'il en soit, il en ressort que les conditions météo par vent de sud apportent une grande quantité de PCB dans l'ouest du Golfe de Fos, et dans une moindre mesure les conditions d'intrusion du panache du Rhône dans l'est. Les apports sont principalement particuliers, et particulièrement accentués lors des conditions dites « extrêmes ». Les conditions extrêmes de vent de sud-est peuvent, par exemple, aller jusqu'à apporter une concentration supérieure à 1 µg.L⁻¹ dans les eaux de surface de l'Anse de Carteau. On note également des apports plus limités par mistral, plutôt concentrés sur la partie est du golfe [Pinazo et al. 2013].

Les seules mesures récentes dans les eaux du golfe concernent les PCB-DL (PCB de type dioxine) et ont été réalisées dans le cadre du plan de suivi environnemental du CTM Everé. Celles-ci montrent des niveaux répartis de manière relativement homogène dans l'ouest du golfe, et comprises entre 0,4 et 0,6 ng.L⁻¹ avec parfois des pics comme en novembre 2010 en sortie de Darse 1 (68 ng.L⁻¹) [EVERE 2013].

Dans les sédiments, le REPOM ne recense pas de valeurs supérieures au niveau N1 (25 à 50 µg.kg⁻¹ selon le congénère) sur la période 1997-2006 dans le Golfe de Fos, soit très nettement en dessous des niveaux relevés en rade de Marseille qui figure, là encore, comme une zone particulièrement touchée au niveau national avec parfois plus de 2000 µg.kg⁻¹ [Sauzade et al. 2007; Bataille et al. 2009]. L'étude AIGRETTE semble confirmer ce résultat, observant toutefois un niveau supérieur au bout de la Gracieuse pouvant s'expliquer par l'influence du Rhône [Salquèbre et al. 2009]. Enfin, le suivi de l'UIOM Everé montre des niveaux en PCB totaux compris entre 5 et 7 µg.kg⁻¹. Il indique des niveaux légèrement plus élevés dans l'Anse de Carteau et au niveau de la Digue SaintLouis (12 à 19 µg.kg⁻¹), ainsi qu'en Darse 1 (21 à 24 µg.kg⁻¹). Les teneurs mesurées en PCB-DL sont comprises entre 100 et 2000 ng_{TEQ}.kg⁻¹, avec des valeurs supérieures dans l'Anse de Carteau et la Darse 1 (2000-5000 ng_{TEQ}.kg⁻¹) [EVERE 2013].

Le croisement de ces différents résultats semble indiquer que l'Anse de Carteau et la Darse 1 sont les plus impactées par les PCB, mais il demeure malgré tout très difficile de confirmer l'éventualité d'une origine locale ou bien d'apports du Rhône.

d) Dioxines et furanes (PCDD/F), pesticides et phénols

Dans l'eau de mer, seul le suivi environnemental du centre de traitement des ordures ménagères EveRé fournit des données sur les niveaux de concentrations en dioxines et furanes (PCDD/F). Les concentrations sont relativement homogènes dans le Golfe de Fos, avec des niveaux compris entre 10 et 20 pg.L^{-1} . Ils sont légèrement plus élevés en sortie de Darse 1, et on peut noter un pic ponctuel en 2011 au large du môle industriel (286 pg.L^{-1}) et un en juin 2010 en Darse 2 au large de l'UOIM (environ 80 pg.L^{-1}) [EVERE 2013].

Dans les sédiments, ce même suivi environnemental du CTM EveRé montre les niveaux les plus bas dans le fond de l'Anse de Carteau (environ 100 $\text{ng}_{\text{TEQ}}.\text{kg}^{-1}$) et des niveaux autour de 500 $\text{ng}_{\text{TEQ}}.\text{kg}^{-1}$ dans le reste du golfe. Certains sites de l'Anse de Carteau montrent toutefois des teneurs plus élevées (environ 1000 $\text{ng}_{\text{TEQ}}.\text{kg}^{-1}$) et on trouve les niveaux les plus élevés en Darse 1 (1000 à 3000 $\text{ng}_{\text{TEQ}}.\text{kg}^{-1}$) [EVERE 2013]. Ces dernières sont cohérentes avec les mesures réalisées lors de l'étude AIGRETTE qui montre des valeurs de l'ordre de 1000 $\text{ng}_{\text{TEQ}}.\text{kg}^{-1}$, avec une très nette prédominance des congénères de type dioxines par rapport aux furanes (90 % environ) [Salquèbre et al. 2009].

Parmi les autres composés étudiés pendant l'étude AIGRETTE, on peut noter qu'aucun phtalate n'a été détecté dans les sédiments, et qu'en revanche certains phénols et le p-crésol ont pu être mis en évidence en Darse 3.

Enfin, le DDT et plusieurs de ses congénères ont pu être détectés notamment au niveau du They de la Gracieuse pouvant indiquer des apports du Rhône.

Le MIO a réalisé quelques analyses par fluorescence X à la recherche de pesticides au droit des quais des terminaux céréaliers à Port-Saint-Louis-du-Rhône sans pouvoir mettre en évidence la présence de pesticides. Il faut toutefois rappeler que, comme dans le cas des HAP, ces mesures se heurtent à des limites de détections élevées, et à leur spécificité vis-à-vis du caractère fluorescent des pesticides éventuellement présents. Or, de nombreux pesticides ne présentent pas cette propriété particulière [Ferretto et al. 2014].

e) Contamination chimique des canaux et de l'Étang de Berre

La contamination et l'état général des canaux sillonnant les environs du Golfe de Fos représentent un intérêt important car leurs eaux se déversent directement dans le golfe, notamment par la Darse 1. On peut noter que leurs eaux peuvent être salées (canal Saint-Louis, canal de Fos à Bouc, canal de Caronte), saumâtres (bras mort du Laget, étangs du Caban et de l'Oiseau) ou bien douces (roubines, tranchées drainantes, canal du Vigueirat, autres canaux plus en amont). Les connaissances sont relativement faibles concernant les canaux proches du golfe et généralement disparates car elles proviennent principalement de suivis d'ICPE. L'étude AIGRETTE a permis de souligner ces problèmes, de rassembler les données existantes et d'y ajouter quelques points pouvant être utilisés comme points zéro. On peut y trouver des mesures de salinité, de nitrates et de phosphates en plus des polluants chimiques [Salquèbre et al. 2009].

Le manque de connaissance est, là encore particulièrement vrai pour le compartiment eau. Les mesures dans l'eau de l'étude AIGRETTE ont indiqué la présence de métaux principalement dans le canal de Fos à Bouc, avec notamment 0,15 $\mu\text{g.L}^{-1}$ en Hg et 0,05 mg.L^{-1} en Sn. On note également des niveaux de manganèse (Mn) compris entre 0,2 et 0,3 mg.L^{-1} dans les eaux du bras mort du Laget, attribués à une incidence industrielle. Les HAP sont retrouvés à des quantités limitées dans les prélèvements de l'étude AIGRETTE, et surtout présents dans les eaux du canal de Fos à Bouc. Enfin, certains produits chlorés (chloroforme et dérivés) ont été principalement détectés dans la tranchée drainante amont de la ZIP (jusqu'à 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le 1,1,2-trichloroethane) et dans une moindre mesure dans sa partie avale et dans le canal de Fos à Bouc [Salquèbre et al. 2009].

La littérature sur les sédiments des canaux d'Arles à Fos et du Vigueirat indiquent des niveaux d'hydrocarbures totaux élevés (jusqu'à 100 mg.kg^{-1}), des traces de HAP et des valeurs anormalement élevées en Ni, Hg, Cu et certains pesticides pouvant éventuellement être attribués au résultat de pollutions accidentelles, ou encore un niveau élevé en Cr (45 mg.kg^{-1}) dans le marais du Tonkin [Cottard et al. 2007].

Les prélèvements réalisés au cours de l'étude AIGRETTE ont confirmé la contamination élevée des sédiments du canal de Fos à Bouc en métaux (Cd : 1,5 mg.kg⁻¹, Cu : 190 mg.kg⁻¹, Pb : 130 mg.kg⁻¹, Mo : 18 mg.kg⁻¹, Hg : 2,5 mg.kg⁻¹, Sn : 26 mg.kg⁻¹). Le Cd est également présent à des niveaux élevés dans la tranchée drainante amont de la ZIP (0,7 mg.kg⁻¹) et dans le canal Saint-Louis (0,3 mg.kg⁻¹). L'étude indique également des niveaux de HAP dominés par les congénères à 4 et 5 cycles comme dans le Golfe de Fos, avec les plus hautes concentrations mesurées dans les canaux de Fos à Bouc et de Saint-Louis (HAP totaux : 8 et 5 mg.kg⁻¹, respectivement). On retrouve aussi un niveau notable de HAP dans la tranchée drainante amont de la ZIP (4,5 mg.kg⁻¹ au total), mais en revanche des niveaux très bas dans le Bras mort du Laget et l'étang de l'Oiseau [Salquèbre et al. 2009].

Ces observations montrent que les canaux sont des sources potentielles de divers polluants chimiques dans le Golfe de Fos, d'autant plus qu'ils sont nombreux à le relier au Rhône ou à l'Étang de Berre. Toutefois, par manque de connaissance, il demeure très difficile d'en estimer l'impact.

L'étude AIGRETTE indique également des niveaux de contamination élevés en HAP (benzo(a)pyrène : jusqu'à 300 µg.kg⁻¹, fluoranthène : 360 µg.kg⁻¹) ainsi qu'en Cd (de l'ordre de 1 mg.kg⁻¹) dans les sédiments du bassin de la Touloubre, rivière qui prend sa source à Aix-en-Provence et se jette dans l'Étang de Berre. On trouve en revanche très peu de données concernant le canal de Caronte qui relie l'Étang de Berre au Golfe de Fos [Salquèbre et al. 2009].

L'Étang de Berre est quant à lui suivi par le GIPREB (Groupement d'intérêt public pour la réhabilitation de l'étang de Berre), qui s'intéresse, entre autres, aux niveaux de micropolluants notamment dans ses sédiments. L'état des connaissances concernant les éléments métalliques est compilé dans le travail de Rigaud et al. [2013]. Il y est montré que si la situation s'est améliorée ces dernières années, les sédiments présentent toujours une certaine contamination, notamment quelques cm sous la surface. Cela est particulièrement vrai pour la zone sud-ouest de l'étang, au niveau de l'exutoire des eaux vers le canal de Caronte et donc le Golfe de Fos. On y trouve les niveaux les plus concentrés en Cr (> 100 mg.kg⁻¹) et en Cu (> 30 mg.kg⁻¹), des teneurs importantes en Hg (0,5 mg.kg⁻¹), en Pb (40 mg.kg⁻¹) ou en Cd dont la concentration peut atteindre jusqu'à 6 mg.kg⁻¹ entre 10 et 20 cm de profondeur dans les sédiments [Rigaud et al. 2013].

3. Contamination des organismes vivants

La mesure de la contamination des organismes vivants dans le milieu marin est essentielle à plusieurs points de vue. Elle permet d'avoir une vision intégrée dans le temps de la contamination chimique ainsi que dans la chaîne alimentaire. Selon les espèces et les organes considérés, l'intégration dans les organismes peut varier de quelques jours à plusieurs mois, alors que des mesures dans l'eau sont le reflet d'un instant ponctuel sur un point géographique donné. Selon l'espèce, l'empreinte de la contamination peut refléter un lieu géographique limité, ou bien très étendu si celle-ci est amenée à se déplacer sur de longues distances. Enfin, la position dans la chaîne alimentaire peut rendre compte d'une bioaccumulation qui augmente au fil de celle-ci, et dépend également des espèces consommées.

D'autre part, l'intérêt de mesurer la contamination des organismes vivants est naturellement sanitaire car elle permet d'avoir une évaluation du risque rencontré par l'homme vis-à-vis des espèces qu'il consomme. C'est donc un élément central du suivi de la contamination chimique du milieu marin.

a) Éléments métalliques

Les résultats qui ont pu être collectés concernant des mesures de contaminants métalliques dans le Golfe de Fos ont été rassemblés dans le Tableau 2. Le golfe bénéficie notamment de 4 points de suivi du réseau d'observation de la contamination chimique (ROCCH) de l'IFREMER, avec des mesures dans les moules à Carteau, Fos, et au Cap Couronne ainsi qu'un point de suivi récemment mis en place non loin du golfe, au niveau de Beauduc sur l'analyse de tellines [Claisse et al. 2007]. Autrement, il faut principalement compter sur le suivi du CTM Everé sur les moules avec une dizaine de points répartis dans le golfe depuis 2005 [Ancel et al. 2010]. Il faut toutefois noter que le protocole suivi par les bureaux d'études mandatés par Everé se rapprochent de celui édité par la DGAL (Direction Générale de l'Alimentation, Ministère chargé de

l'agriculture, de l'alimentation et de la pêche) sur des échantillons de moules sauvages, alors que celui de l'IFREMER est théoriquement mieux contrôlé car il met en œuvre des mouillages dédiés équipés de cages à moules. De nombreux paramètres sont ainsi contrôlés comme la profondeur ou la quantité initiale d'individus [Claisse et al. 2007]. On note également quelques études menées par des chercheurs universitaires, mais qui restent sporadiques dans le Golfe de Fos, et toujours sur des moules sauvages [Augier et al. 1994; Zorita et al. 2007]. Si le nombre de données concernant les moules s'avère relativement élevé, les autres espèces sont très rarement étudiées dans le golfe. On note simplement des mesures très complètes mais ponctuelles (1992) sur les oursins [Augier et al. 1994], et l'analyse de poissons dans le cadre du suivi du CTM Everé en 2009 qui n'ont malheureusement pas été reconduites pour des raisons très discutables de manque de pertinence dans les interprétations [Ancel et al. 2010].

Les niveaux mesurés dans les moules sont relativement cohérents d'une étude à l'autre, ce qui semble indiquer une contamination constante depuis plusieurs décennies, à l'exception du plomb qui semble augmenter dans la chair de moules entre l'étude menée par Augier *et al.* en 1992 [Augier et al. 1994] et les mesures réalisées depuis 2005 [Claisse et al. 2007; Zorita et al. 2007]. Cette augmentation des niveaux de Pb dans les moules semble généralisée sur l'ensemble du golfe, avec des valeurs maximales rencontrées sur la côte est et la zone de Fos et du GPMM alors que la partie ouest semble légèrement moins touchée (Tableau 2). La même disparité géographique est observée dans le cas des oursins par Augier *et al.* en 1992 (Tableau 2). Les résultats du réseau ROCCH de l'IFREMER, qui utilise une méthodologie reproduite et éprouvée depuis 30 ans sur Fos-Saint-Gervais et Cap Couronne, sont cependant en contradiction avec ces observations de tendances temporelles [Ancel et al. 2010]. Ils indiquent une stabilisation du Pb dans la chair des moules depuis 10 ans, et une baisse par rapport aux années 90 [IFREMER 2012].

Les moules prélevées sur la côte est du Golfe de Fos, et notamment les alentours de Port-de-Bouc, présentent également les plus fortes teneurs rencontrées en Cd, Hg et Zn. On retrouve également des valeurs élevées dans la chair de moules prélevées dans les darses du GPMM, mais l'Anse de Carteau semble à nouveau relativement moins touchée en ce qui concerne ces éléments. Les mesures réalisées dans les oursins en 1992 présentent aussi la même disparité géographique (Tableau 2).

D'autres métaux non représentés dans le Tableau 2 ont également été analysés dans le cadre du RNO/ROCCH et du suivi de l'UIOM Everé, notamment Ni, V, Ag et Al. Les niveaux de Ni sont relativement homogènes dans le golfe, généralement compris entre 1 et 5 mg.kg⁻¹. Dans les poissons analysés par l'UIOM, Ni reste inférieur aux limites de détection en 2009 (< 1 mg.kg⁻¹) [Claisse et al. 2007; Ancel et al. 2010]. L'argent (Ag) et le vanadium (V) mesurés par le RNO sont retrouvés à des teneurs inférieures ou proches de la médiane nationale sur la période 2003-07 (0,03 mg.kg⁻¹ et 1,4 à 2,3 mg.kg⁻¹, respectivement) [Claisse et al. 2007]. Enfin, l'aluminium (Al) suivi par l'UIOM présente des niveaux très variables (entre 30 et 900 mg.kg⁻¹) qui ne semblent pas montrer de distribution liée à une zone particulière du golfe [EVERE 2013].

Enfin, il est intéressant de noter que contrairement aux valeurs rencontrées dans les sédiments, les niveaux en Pb et Hg dans la chair de moules est sensiblement plus élevée dans le Golfe de Fos comparé à la rade de Marseille. Cela pourrait indiquer une contamination plus historique en rade de Marseille, alors qu'elle serait actuelle dans le Golfe de Fos. Il manque toutefois un suivi intégré sur l'ensemble de la ligne de côte Rhône-Calanques afin de vérifier ce type d'hypothèse. D'ailleurs, le réseau ROCCH/RNO montre à l'inverse des niveaux toujours supérieurs en Pb aujourd'hui en rade de Marseille (environ 5 mg.kg⁻¹) par rapport au Golfe de Fos [IFREMER 2012].

b) HAP, PCB et pesticides

Les mesures des contaminants organiques sont moins nombreuses que pour les éléments métalliques, et c'est encore pour les moules qu'on trouve le plus d'informations. D'autant plus que, depuis 2008 et le transfert du réseau ROCCH auprès des agences de l'eau, l'IFREMER ne réalise de surveillance qu'au niveau des 3 métaux réglementés et discutés précédemment (Cd, Hg et Pb). Les autres métaux suivis jusqu'en 2007 dans le cadre du RNO (Réseau National d'Observation de la Qualité du Milieu Marin, devenu ROCCH en 2008), comme les mesures de contaminants organiques (HAP, PCB, pesticides) ne sont donc plus documentées par l'IFREMER et ne sont pas disponibles pour le moment [IFREMER 2012]. Les autres sources

bibliographiques se résument donc principalement au suivi du CTM EveRé et à une étude ponctuelle menée par des chercheurs espagnols en 2003 [Zorita et al. 2007]. Les résultats de ces mesures sont résumés dans le Tableau 3.

Tableau 2. Compilation des principaux résultats de mesures en éléments métalliques et arsenic dans des organismes vivants du Golfe de Fos (en mg.kg⁻¹ de poids sec).

Les couleurs se rapportent à la zone géographique considérée du Golfe de Fos, partie ouest (blanc), zone centrale (gris clair), partie est (gris), rade de Marseille (turquoise), France entière (jaune) et normes européennes (rouge).

espèce	zone	période	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Zn	source
BIVALVES										
moule	Carteau	2001-2011		0,6	1,0	6	0,2	2,0	139	ROCCH
		2005-2012	8-34	0,2-0,7	0,5-11	4-12	0,1-0,2	0,6-1,9	80-240	EveRé13
		1992		0-0		5-6	0,1-0,1	0-0	236-312	Augier
	Saint-Louis	2005-2012	12-17	0,3-0,9	1-2	5-9	0,1-0,2	0,8-1,6	140-220	EveRé13
	Darses ZIP	2005-2012	9-19	0,2-0,9	0,5-14	3-10	0-0,2	0,5-4,7	80-270	EveRé13
		2003		0,5	3,3	9	0,1	3,4	153	Zorita
		1992		0-0,5		5-8	0-0,3	0-2,4	198-384	Augier
	Saint-Gervais	1980-2011		1,0	1,2	6	0,3	4,0	130	ROCCH
		1992		0-0,9		5-27	0,2-0,2	0-3,3	335-425	Augier
	Port-de-Bouc	2003		0,4	1,7	7	0,3	4,0	135	Zorita
		1992		0-0,9		5-10	0,2-0,7	1,0-1,6	185-594	Augier
	Couronne	1983-2011		1,2	1,0	6	0,3	4,0	197	ROCCH
		1992		0,5-0,7		6-7	0,1-0,1	0-0	310-367	Augier
	Marseille	2004		0,6-1,1			0,1-0,1	0,9-2,1		METROC
	France	2010		0,2-3,9*			0,1-0,2*	0,1-3,6*		DGAL
telline	Beauduc	2009-2011		0,10			0,10	0,6		ROCCH
bivalve	norme aliment	2011		5,0*			2,5*	7,5*		CE
CRUSTACES										
oursin**	Carteau	1992		0-0		1-12	0-0,2	0-0	18-283	Augier
	Darses ZIP	1992		0-2,3		1-25	0-0,3	0-12,7	10-534	Augier
	Port-de-Bouc	1992		0-0		1-20	0-1,4	0-8,2	6-795	Augier

Tableau 2. Compilation des principaux résultats de mesures en éléments métalliques et arsenic dans des organismes vivants du Golfe de Fos (en mg.kg⁻¹ de poids sec).

Les couleurs se rapportent à la zone géographique considérée du Golfe de Fos, partie ouest (blanc), zone centrale (gris clair), partie est (gris), rade de Marseille (turquoise), France entière (jaune) et normes européennes (rouge).

espèce	zone	période	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Zn	source
	Couronne	1992		0-0,9		1-13	0-0,4	0-3,4	7-403	Augier
crustacé	France	2010		0-8,8*			0,1-1,3*	0-0,2*		DGAL
crustacé	norme aliment	2011		2,5*			2,5*	2,5*		CE
POISSONS										
sole	Golfe de Fos	2009	40,5*	0*	0*	0*	0,1*	0*	22	Everé10
saupe	Golfe de Fos	2009	1,0*	0*	0*	1,5*	0*	0,5*	50	Everé10
loup	Golfe de Fos	2009	3,0*	0*	0*	1,0*	1,0*	2,0*	21	Everé10
poisson	France	2010		0-0,3*			0,1-18*	0-0,8*		DGAL
poisson	norme aliment	2011		0,25*			2,5*	1,5*		CE

* concentrations rapportées au poids sec en considérant une teneur en eau de 80 %

** pour les oursins, selon les organes [Augier et al. 1994].

0 : non détecté ou < 0,05 mg.kg⁻¹

cellule non renseignée : pas de mesures.

Détails des références

Augier : valeurs minimales et maximales, campagne ponctuelle de prélèvements en 2004. [Augier et al. 1994].

CE : valeurs limites pour l'alimentation [EU 2006; EU 2011a].

DGAL : valeurs minimales et maximales des résultats de contrôles sanitaires en France en 2010 [DGAL 2011].

EveRé13 : valeurs minimales et maximales sur la période de suivi 2005-2012 [EVERE 2013].

EveRé10 : valeurs moyennes de campagne ponctuelle de prélèvements, état zéro en 2009 [Ancel et al. 2010].

METROC : valeurs minimales et maximales, campagne ponctuelle METROC en 2004 [Sauzade et al. 2007].

ROCCH : valeurs médianes sur la dernière décennie de mesures ROCCH de l'IFREMER [IFREMER 2012], les valeurs en italique pour Cr, Cu et Zn sont issues du RNO sur la période 2003-2007 [Claisse et al. 2007].

Zorita : valeurs moyennes de la campagne ponctuelle de prélèvements en 2003 [Zorita et al. 2007].

Comme pour les métaux, il est assez paradoxal de trouver des niveaux plus élevés, notamment en HAP, dans les moules du Golfe de Fos par rapport à celles de la rade de Marseille qui présentaient des valeurs très nettement plus fortes dans les sédiments. Cela va dans le sens de l'hypothèse d'une contamination historique en rade de Marseille et qu'on retrouve encore dans les sédiments. En revanche elle serait aujourd'hui limitée expliquant des niveaux plus bas dans les moules, alors qu'elle reste actuelle dans le

Golfe de Fos. La campagne METROC montre ainsi des valeurs en HAP au moins 3 fois plus basses que Zorita *et al.* ou encore des niveaux globalement plus bas en PCB [Sauzade *et al.* 2007; Zorita *et al.* 2007].

Au sein du Golfe de Fos, la distribution des contaminants organiques semble également en opposition avec celle des contaminants métalliques. Le RNO révèle par exemple des niveaux 3 fois plus élevés dans l'Anse de Carteau par rapport aux moules prélevées au Cap Couronne. On peut faire le même constat pour les PCB, notamment le CB153 suivi par l'IFREMER [Claisse *et al.* 2007]. Le suivi du CTM EveRé fait des observations similaires avec des valeurs moyennes plus élevées à Port-Saint-Louis-du-Rhône et dans l'Anse de Carteau que dans les darses du GPMM à Fos, notamment pour les PCDD/F et les PCB-DL [EVERE 2013].

Enfin, l'accumulation des contaminants chimiques dans les poissons du Golfe de Fos a été très peu étudiée. Le point zéro du suivi environnemental du CTM indique toutefois des valeurs significatives pour les PCB-DL notamment, avec des valeurs plus élevées dans leurs échantillons de loup et de saupe par rapport aux soles [Ancel *et al.* 2010].

Les disparités géographiques dans les mesures de contaminants organiques peuvent s'expliquer par l'intrusion des eaux du Rhône dans le Golfe de Fos, dont la contamination en PCB notamment est probablement significative. Toutefois, l'absence de données intégrées au sein d'une même étude sur toute la zone interdit à priori d'interpréter de manière définitive ces résultats et des sources plus locales comme les rejets de la ZIP, l'impact de la proximité avec la zone urbaine de Marseille ou de l'Etang de Berre ne doivent pas être exclues. Enfin, il existe une réelle absence de données de bioaccumulation en contaminants organiques dans d'autres espèces, notamment poissons et crustacés dans le Golfe de Fos, à laquelle s'ajoute l'abandon du suivi des poissons par le centre de traitement et d'incinération des ordures ménagères. Le peu de données existantes ne permet aucune interprétation, tant le nombre d'échantillons est faible ou encore la variabilité inter-espèces importante.

Tableau 3. Principaux résultats de mesures en composés organiques dans des organismes vivants du Golfe de Fos (en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids sec, sauf $\Sigma\text{PCB-DL}$ et PCDD/F en $\text{ng.kg}^{-1}_{\text{ITEQ-OMS}}$ de poids sec).

ΣPCB_i = somme PCB indicateurs ; CB 153 = PCB congénère 153 ; $\Sigma\text{PCB-DL}$ = somme 12 PCB type dioxine liste OMS ; PCDD/F = somme des dioxines et furanes liste OMS ; ΣHAP_{16} = somme 16 $\text{HAP}_{\text{USEPA}}$; FIA = HAP fluoranthène ; ΣDDT = DDT+DDD+DDE

zone	période	SPCB _i	CB 153	SPCB-DL	PCDD/F	SHAP ₁₆	FIA	SDDT	Lindane	source
MOULES										
Carteau	2003-07		35				49	18	0,5	RNO
	2005-12	60-82		2,2-14,5	0,8-2,4					EveRé13
Saint-Louis	2005-12	258		4,0-13,3	1,0-2,9					EveRé13
Darses ZIP	2005-12	71-115		1,1-12,2	0,5-3,9					EveRé13
	2003	110				308				Zorita
Saint-Gervais	2003-07		45				30	18	0,2	RNO
Port-de-bouc	2003	182				312				Zorita
Couronne	2003-07		20				5	10	0,3	RNO
Marseille	2004		10-42		0,9-1,6	25-106	1-3	3-21		METROC
France	2003-07		17	0-15,3 ^{*,**}	0-6,9 ^{*,**}		16	5	0,4	RNO
norme aliment	2011	375 [*]		32,5 [*]	17,5 [*]		50 (BaP) [*]			CE
POISSONS										
Golfe (sole)	2009			0,5 [*]	0,001 [*]					Everé10
Golfe (saupe)	2009			2,5 [*]	0,136 [*]					Everé10
Golfe (loup)	2009			4,8 [*]	0,056 [*]					Everé10
France	2010			0-43,4 [*]	0-11,5 [*]		0-3 (BaP) [*]			DGAL
norme aliment	2011	375 [*]		32,5 [*]	17,5 [*]		10 (BaP) [*]			CE

* concentrations rapportées au poids sec en considérant une teneur en eau de 80% ; ** source DGAL

0 : non détecté ou < 0,05 mg.kg^{-1} ; cellule non renseignée : pas de mesures

CE : valeurs limites pour l'alimentation [EU 2006; EU 2011b,a].

DGAL : valeurs minimales et maximales des résultats de contrôles sanitaires en France en 2010 [DGAL 2011].

EveRé13 : valeurs minimales et maximales sur la période de suivi 2005-2012 [EVERE 2013].

EveRé10 : valeurs moyennes de campagne ponctuelle de prélèvements, état zéro en 2009 [Ancel et al. 2010].

METROC : valeurs minimales et maximales, campagne ponctuelle METROC en 2004 [Sauzade et al. 2007].

RNO : valeurs médianes issues du RNO sur la période 2003-2007 [Claisse et al. 2007].

Zorita : valeurs moyennes de la campagne ponctuelle de prélèvements en 2003 [Zorita et al. 2007].

IV- MÉTHODOLOGIE

1. Choix et description de l'espèce étudiée

a) Critères de choix de l'espèce

Le choix de l'espèce considérée pour l'évaluation de la contamination du milieu marin dans le Golfe de Fos a été réalisé conformément aux objectifs énoncés pour l'étude, en concertation avec les usagers du golfe (Société Nautique de Port-de-Bouc SNPB, pêcheurs locaux) et des spécialistes du domaine (Institut Méditerranéen d'Océanologie, MIO Aix-Marseille Université). Afin de caractériser l'imprégnation du milieu marin par les contaminants chimiques, les critères de choix ont notamment porté sur les paramètres suivants :

- Présence de l'espèce dans le Golfe de Fos, toute l'année.
- Sédentarité de l'espèce, permettant d'identifier l'origine locale des contaminations.
- Potentiel d'accumulation fort, par un niveau trophique et une espérance de vie élevés.
- Possibilité de limiter ou de maîtriser les facteurs extérieurs pouvant influencer sur l'accumulation des polluants (sexe, âge...).
- Caractéristiques physiologiques (taille, poids...) permettant le prélèvement d'échantillons homogènes et en quantités suffisantes (minimum 15 g de poids sec, ou 100 g bruts).

Suivant les avantages présentés par l'espèce, le choix s'est finalement porté sur le congre. Ce poisson est de plus une espèce comestible, mais relativement peu consommée autour du Golfe de Fos et la pêche commerciale n'y est pas pratiquée (en France, celle-ci est principalement localisée en Manche).

b) Description du congre commun (*Conger conger*, Linnaeus 1758)

Le congre est un poisson anguilliforme (photo Figure 2) qui mesure communément entre 80 et 150 cm pour un poids de 1 à 10 kg (jusqu'à 300 cm de long et plus de 40 kg), de couleur grise sur le dessus et blanche sur le dessous, et disposant d'une mâchoire dentée puissante [IFREMER 2004; Fishbase 2014].

Il est présent en atlantique nord-est de l'Islande jusqu'au Sénégal, et dans l'ensemble de la Mer Méditerranée, et peuple à la fois les côtes rocheuses et sableuses. Cependant, des différences de répartition peuvent apparaître selon le stade de développement. Le cycle de vie du congre européen reste mal connu, mais serait comparable à celui des autres anguilliformes (anguilles par exemple). Le congre semble prendre naissance dans les grands fonds et migrer vers les côtes lors de son stade larvaire. Il entame alors une phase de sédentarité plus ou moins longue, qui peut durer jusqu'à 20 ans. Les individus devenus matures migrent enfin vers leur lieu de reproduction, dans la zone mésopélagique jusqu'à plusieurs milliers de mètres de profondeur, avant de mourir. Les lieux de reproduction identifiés jusqu'à présent se situent au large du Maroc et des Açores, ainsi qu'au sud-est de la Sardaigne, mais l'existence d'autres zones reste probable [Cau & Manconi 1984; Flores-Hernandez 1990; Correia et al. 2011].



Figure 2. Spécimen de congre commun (*Conger conger*) pêché à Port de Bouc, le 28 juin 2012.

Le congre est un poisson carnassier, et son régime alimentaire est constitué, pendant sa phase de sédentarité (entre le stade larvaire et la maturité sexuelle), préférentiellement de petits poissons et de crustacés mais aussi occasionnellement de mollusques et de polychètes [Flores-Hernandez 1990; Abi-ayad et al. 2011; Anastasopoulou et al. 2013].

Le congre présente un dimorphisme sexuel lié à la taille, les individus mâles dépassent rarement 100 cm de longueur alors que les femelles peuvent dépasser 200 cm [Cau & Manconi 1983; Flores-Hernandez 1990]. La distribution bathymétrique des individus mâles semble exclusivement réservée aux profondeurs en dessous de 400 m selon Cau and Manconi [1983], toutefois de rares individus ont pu être rencontrés jusqu'à de faibles profondeurs (moins de 30 m) en Bretagne notamment [Flores-Hernandez 1990]. Les femelles sont en revanche présentes à toutes les profondeurs et notamment le long des côtes.

Le congre commun répond donc bien à l'ensemble des critères de choix évoqués, il reste sédentaire pendant la plus grande partie de sa vie, et se situe assez haut dans la chaîne alimentaire. D'après la littérature, le prélèvement d'individus dans le Golfe de Fos devrait conduire exclusivement à la pêche de poissons femelles immatures, limitant ainsi l'influence du sexe et de la ponte dans l'accumulation des contaminants chimiques dans leurs tissus. La taille et le poids attendus pour ces poissons permettront également des analyses individuelles des muscles et de s'affranchir des approximations liées à la constitution de « pools » (mélanges de plusieurs individus). Il sera ainsi possible de relier individuellement les concentrations en polluants à la physiologie des poissons pêchés, et de mieux appréhender les variations inter-individuelles. La relation entre taille et âge décrite par plusieurs études [Flores-Hernandez 1990; Sbaihi et al. 2001; Correia et al. 2002a; O'Sullivan et al. 2003; Filiz & Bilge 2004; Correia et al. 2009] pourra également fournir l'âge approximatif des individus pêchés, et donc leur durée d'exposition aux polluants.

2. Prélèvement des individus

Les prélèvements de congres ont été réalisés entre le 2 juillet et le 8 octobre 2012 avec les volontaires de l'observation citoyenne de l'environnement (VOCE), en utilisant la technique de pêche au palangre. On peut noter que plusieurs tentatives de pêche à l'aide d'une nasse en osier se sont révélées infructueuses, ce qui a conduit à l'utilisation exclusive de palangres. Une à deux lignes lestées et équipées de 30 à 50 hameçons (appâts : sardines, allaches) étaient déposées par les pêcheurs VOCE en soirée sur une ou plusieurs des stations pré-sélectionnées et relevées le lendemain matin entre 8h et 11h. Les prélèvements ont été effectués par 4 à 12 m de fond, et la température de l'eau était comprise entre 20 et 24 °C.

Les prélèvements ont été arrêtés une fois l'objectif atteint de 15 individus de taille supérieure à 1 m. De plus, les 8 individus pêchés et présentant des tailles comprises entre 0,7 et 1 m ont également été conservés, soit un total de 23 individus répartis sur 14 stations. Si l'ensemble des poissons pêchés correspond à des individus dits immatures (à priori tous femelles), les premiers (taille > 1 m) seront nommés adultes et les seconds (taille < 1 m) juvéniles afin de distinguer ces 2 groupes. Il est intéressant de noter que seuls des congres communs ont été capturés, aucune autre espèce n'a été relevée. Seuls 3 individus de congres de taille inférieure à 70 cm ont été retrouvés, ce qui est conforme à ce qu'ont observé d'autres auteurs pour la pêche au palangre [Flores-Hernandez 1990; O'Sullivan et al. 2003]. Les prises des 15 adultes sont bien réparties sur tout le pourtour nord du Golfe de Fos comme on peut le voir sur la Figure 3. En revanche, c'est au centre du complexe portuaire (stations A, G, J, L) qu'ont été pêchés 6 des 8 juvéniles, les deux autres provenant du canal Saint-Louis (station K) et des abords de Lavéra (station E). Un juvénile a aussi été pêché en station N, toutefois la présence d'un hameçon dans son œsophage a clairement modifié sa physiologie et nous a conduit à l'écartier de l'étude.

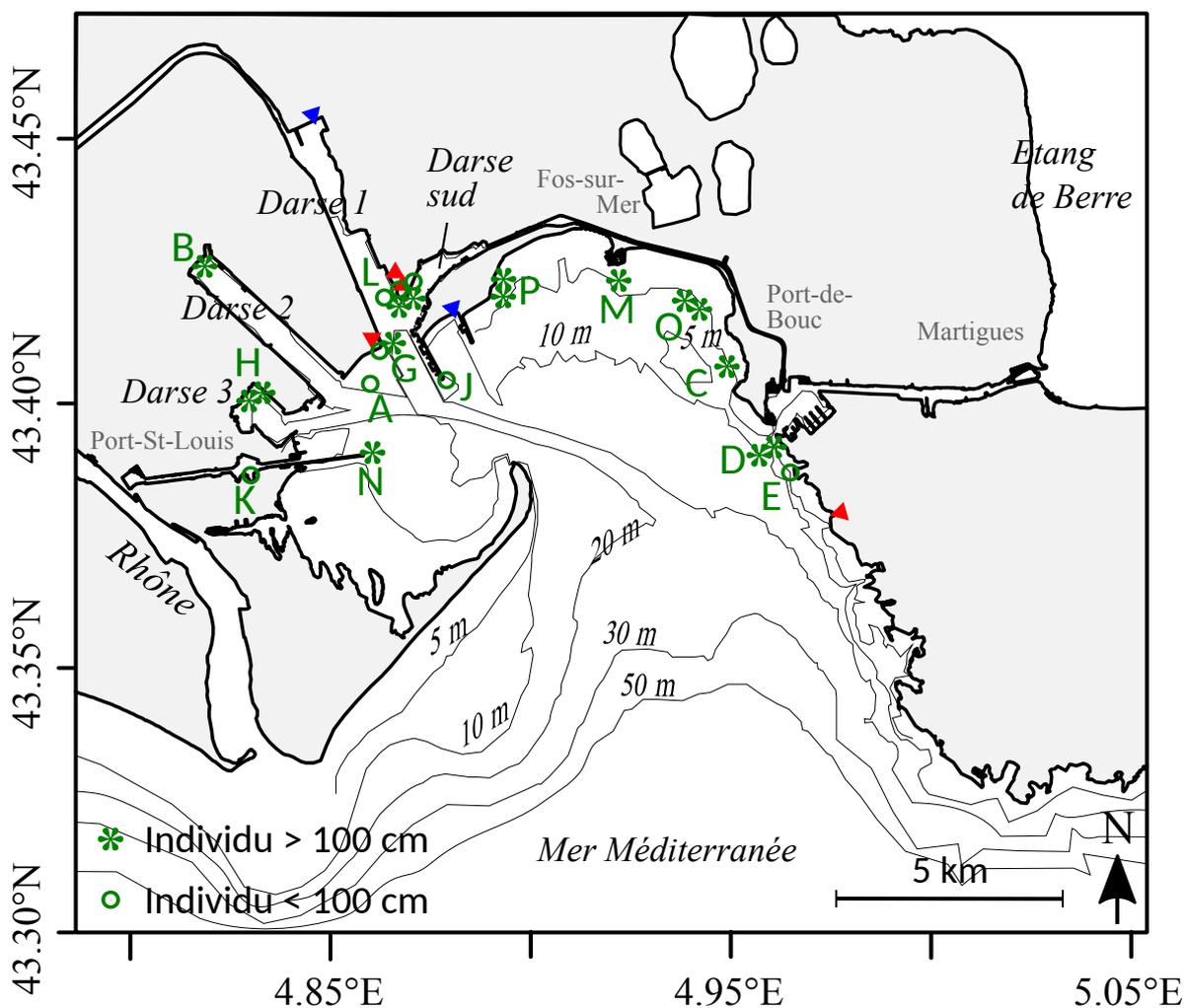


Figure 3. Position et codes des stations, ainsi que le nombre d'individus pêchés selon leur classe de taille (les triangles bleus et rouges représentent les rejets d'eaux chlorées froids et chauds, respectivement).

Les poissons étaient gardés en vie jusqu'à l'arrivée à quai (moins d'une heure après les prises), pesés et mesurés, puis la procédure de prélèvement des tissus était mise en place.

3. Préparation des échantillons

Après discussions sur l'objectif de l'étude, il a été convenu avec les volontaires VOCE, les usagers du Golfe de Fos (Société Nautique de Port-de-bouc SNPB, pêcheurs locaux) et les spécialistes du domaine (Institut Méditerranéen d'Océanologie, MIO Aix-Marseille Université) de réaliser les analyses sur les tissus musculaires des poissons (filets). Ceux-ci ont l'avantage d'exprimer une imprégnation aux polluants sur une période relativement longue (plusieurs mois) et d'être la partie la plus consommée par les populations. En revanche, il faut noter que les muscles sont généralement peu gras et présentent la plupart du temps une moindre accumulation aux contaminants organiques que des organes tels que le foie.

Les poissons ont d'abord été éviscérés, et les muscles ont été découpés à l'aide de scalpels stériles en acier inoxydable. Les deux filets (masses supérieures droite et gauche, 100 à 400 g au total) ont été prélevés et conditionnés séparément, l'un dans du papier aluminium destiné aux analyses de dioxines et furanes (PCDD/F) et aux sous-produits de chloration (SPC), l'autre dans un sachet en plastique pour les analyses de

métaux, hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et polychlorobiphényles (PCB). Ces prélèvements ont été immédiatement congelés et conservés à -30 °C à l'Institut Écocitoyen.

Les échantillons bruts destinés à l'analyse des PCDD/F et des SPC ont été envoyés en glacière aux laboratoires Wessling (Saint-Quentin-Fallavier, Isère).

Les échantillons destinés à l'analyse des métaux, HAP et PCB ont d'abord été lyophilisés à -55 °C à la Station Marine d'Endoume. Ils ont été pesés avant et après lyophilisation, afin de mesurer la teneur en eau dans les échantillons. Une petite fraction (3x1 mg par échantillon) a été réduite en poudre dans un mortier en agate puis conditionnée dans des microcapsules en étain pour la mesure des isotopes stables du carbone ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) et de l'azote ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$). La plus grosse partie a été broyée à l'aide d'un broyeur à billes (Retsch MM400 : 27 Hz pendant 3 min pour 500 mg sec à chaque passage) équipé de godets revêtus d'agate et de billes en agate, jusqu'à obtention de 10 à 20 g d'une poudre fine et homogène. Les tissus conjonctifs qui séparent les couches de fibres musculaires ne peuvent être broyés par cette méthode et ont donc été écartés manuellement des échantillons afin de garantir l'homogénéité de l'échantillon. La poudre a finalement été placée dans des flacons en verre à l'abri de la lumière et rapidement acheminés au laboratoire d'analyses (Laboratoire d'Analyses Chimiques de la Faculté de Pharmacie de La Timone).

4. Analyses

a) Isotopes stables du carbone ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$) et de l'azote ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$)

Les isotopes stables du carbone et de l'azote fournissent des informations essentielles permettant d'identifier le niveau trophique des poissons analysés dans la chaîne alimentaire et de dévoiler une certaine ségrégation géographique des individus. Les analyses ont été confiées au laboratoire Littoral Environnement et Sociétés (LIENSs - UMR 7266, Université de La Rochelle) et ont porté sur des triplicats de chaque échantillon. Les analyses ont été effectuées sur un spectromètre de masse de rapports isotopiques en flux continu (Delta V Advantage, Thermo Scientific) couplé à un analyseur élémentaire (Flash EA 1112, Thermo Scientific). Elles consistent d'abord en une oxydation à haute température produisant du CO_2 , du N_2 et H_2O . L'eau est piégée afin que seuls le CO_2 et le N_2 atteignent le spectromètre de masse qui les détermine.

Les résultats seront exprimés selon la notation classique « δ », relative au N_2 atmosphérique pour l'azote et à un matériau fossile de référence (Vienna - Pee Dee B) pour le carbone. La valeur d'un ratio isotopique est calculée de la manière suivante,

$$\delta X = \left(\frac{R_{\text{échantillon}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 10^3 \quad (\text{eq. 1})$$

où, $X = ^{13}\text{C}$ ou ^{15}N , et R le ratio isotopique $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ou $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, respectivement.

La précision analytique correspondante est inférieure à 0,1 ‰ pour le $\delta^{13}\text{C}$ et le $\delta^{15}\text{N}$, selon la détermination par analyses répétées d'un standard interne d'acétanilide.

b) Éléments métalliques et métalloïdes

Au total, 17 métaux et métalloïdes ont été analysés dans les muscles de congres préalablement lyophilisés et broyés, au Laboratoire d'Analyses Chimiques de la Faculté de Pharmacie de la Timone à Marseille.

Entre 200 et 500 mg d'échantillon sec sont mis en solution dans de l'acide nitrique. La minéralisation est réalisée à l'aide d'un système micro-ondes, après ajout d'un standard interne. L'échantillon est ensuite dilué et analysé par ICP/MS (spectrométrie de masse avec détection par plasma induit par couplage). Pour les éléments Cd, Hg, As, Pb, Cr, Co, Cu, Mn, Mo, Ni, Sn, Ag, Tl, Sb, les limites de quantification sont de $5 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ MS et la précision de 5 %. Pour les éléments Fe, Al et Zn, les limites de quantification sont de $10 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ MS et la précision de 10 %. Ces précisions sont calculées d'après des mesures réalisées régulièrement et vérifiées, et la technique d'analyse des métaux est réputée stable dans le temps. Cela permet de ne pas répéter les analyses comme cela est nécessaire pour les HAP ou PCB par exemple.

c) Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

L'analyse des HAP a porté sur les 16 composés définis comme prioritaires par l'agence américaine de l'environnement (USEPA, voir Sarrazin et al. [2006]), au Laboratoire de Chimie Analytique de la Faculté de Pharmacie de La Timone. Les échantillons (2 g) lyophilisés et broyés subissent une extraction par de l'acétone dans une cuve à ultrasons, et de l'eau ultrapure est ensuite ajoutée jusqu'à obtenir un mélange acétone/eau à 40 % (v/v). Cet extrait est ensuite purifié sur cartouche C-18 (Bond Elut C18) [Sun et al. 1998]. Les HAP sont ainsi retenus sur la cartouche, au contraire des impuretés extraites dans un premier temps. Les HAP sont ensuite récupérés par de l'acétone et du méthanol.

L'extrait purifié est alors analysé par chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC, modèle Waters Alliance) reliée à un détecteur UV (Waters 2487) et un détecteur à fluorescence (Waters 2475). La HPLC est équipée d'une colonne C-18 (Waters PAH C18 5 μ m 4,6 x 250 mm), dans laquelle la phase liquide injectée est constituée d'eau et d'acétonitrile à un débit de 1 mL.min⁻¹. Au cours de l'analyse, la part d'acétonitrile augmente selon un gradient linéaire passant de 35 % à 100 % (v/v) sur une durée de 25 min. Cette teneur est maintenue jusqu'à la fin de l'analyse, qui dure 35 min sans compter les phases de nettoyage. L'acénaphthylène et l'indéno(1, 2, 3, cd)pyrène sont détectés par UV et les 14 autres HAP par fluorescence. Cette méthode d'analyse est validée suivant la norme AFNOR XP T 90-210 et s'appuie sur les travaux de Sarrazin et al. [2006]. Des étalons et des blancs sont analysés régulièrement au cours des analyses pour s'assurer de la qualité des résultats.

Pour 1 à 2 g de matière sèche initiale, les limites de détection de la méthode sont de 0,15 μ g.kg MS pour le naphthalène (Nap), le phénanthrène (Phe), le chrysène (Chr) et l'indéno(1,2,3, cd)pyrène (Ipy) et de 0,50 μ g.kg⁻¹ MS pour les 12 autres HAP.

d) Polychlorobiphényles (PCB) et pesticides

Au total, 42 congénères de PCB ont été analysés, dont les 6 indicateurs et les 12 PCB-DL, ainsi que 13 pesticides et métabolites, au Laboratoire de Chimie Analytique de la Faculté de Pharmacie de La Timone. Les muscles de congre (1 g environ) préalablement lyophilisés et broyés sont extraits sur système Soxhlet par de l'hexane pendant au moins 16 h. La solution obtenue est concentrée puis purifiée par décantation avec 5 mL d'acide sulfurique. La phase acide est écartée et l'opération renouvelée autant que nécessaire. La phase organique recueillie est filtrée sur du sulfate de sodium anhydre et concentrée à 2 mL sous flux d'azote.

Celle-ci est d'abord passée sur une colonne remplie d'alumine (alumine basique activée par chauffage à 200 °C pendant 2 h) en goutte à goutte et éluée par de l'hexane. L'éluat obtenu, nommé ici fraction A, contient la plupart des PCB hormis 8 des 12 PCB-DL (CB77, CB81, CB169, CB114, CB123, CB157, CB167 et CB189).

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

La fraction A (PCB et 4 PCB-DL), à laquelle les étalons internes Mirex et OCN sont ajoutés, est analysée par chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée à un détecteur à capture d'électrons (ECD). Le chromatographe (modèle HP 6890) est équipé d'une colonne DB5 (J&W) et le programme de température passe de 60 à 160 °C à une vitesse de 10 °C.min⁻¹, puis à 280 °C à une vitesse de 2 °C.min⁻¹. Cette dernière température est alors maintenue pendant 10 min supplémentaires, portant la durée totale d'analyse à 80 min. Des blancs d'extraction et d'analyses sont effectués régulièrement pour s'assurer de la fiabilité des résultats et l'étalonnage est vérifié avant chaque série d'échantillons. Les résultats sont également confirmés par détection par spectrométrie de masse.

La fraction B (8 PCB-DL et pesticides) est analysée par GC couplée à un spectromètre de masse (MS). L'appareil (Agilent Technologies 6890N) est équipé d'une colonne DB5 (J&W) et le programme de température démarre à 50 °C pendant 1 min, passe de 50 à 100 °C à une vitesse de 25 °C.min⁻¹, puis de 100

à 280 °C.min⁻¹ à une vitesse de 5 °C.min⁻¹. Cette dernière température est maintenue pendant 10 min supplémentaires portant la durée totale d'analyse à 51 min. Le détecteur MS balaye les masses allant de m/z 50 à 550, et son bon fonctionnement est vérifié quotidiennement.

Un échantillon de référence est également analysé afin de contrôler la conformité des résultats obtenus lors de ces analyses.

e) Dioxines, furanes (PCDD/F) et sous-produits de chloration (SPC)

Les PCDD/F et les SPC ont été analysés par les laboratoires Wessling. Environ 100 g de muscle de congre bruts et congelés ont été envoyés dans des glacières hermétiques afin de s'assurer que la température des échantillons ne dépasse pas 0 °C.

Les PCDD/F ont été analysés suivant la méthode de l'agence américaine de protection de l'environnement, EPA 1613 [Telliard 1994]. Celle-ci est basée sur une digestion de la chair de poisson par de l'acide chlorhydrique (HCl) dans un mélange de solvants chlorure de méthylène et hexane (1/1, v/v). L'extrait organique est évaporé à sec, et la teneur en matière grasse de l'échantillon est déterminée. Après ajout des standards internes, et d'éventuelles étapes de purification sur cartouche, les échantillons sont injectés en chromatographie en phase gazeuse haute résolution couplée à un spectromètre de masse haute résolution (HRGC/HRMS). La limite de détection pour 1 g de matière sèche est estimée à 0,12 ng.kg⁻¹_{TEQ/OMS-1997}.

Trois familles de SPC ont été recherchées dans les muscles de congres : les trihalométhanés (THM), les acides haloacétiques (HAA) et les halophénols (HP) qui présentent les potentiels de bioaccumulation les plus élevés selon la littérature [Khalanski & Jenner 2012]. Ils représentent 4 trihalométhanés, 6 acides haloacétiques et 4 halophénols, dont le détail est listé par Boudjellaba [2014]. Les trihalométhanés ont été analysés par GC/MS suivant la méthode normée ISO 10301, avec une limite de détection estimée à 1 µg.kg⁻¹ MS (matière sèche). Les échantillons ont été lyophilisés puis extraits avec une solution faiblement basique de tétraméthylammonium hydroxyde. Après centrifugation, de l'acétonitrile froid est ajouté afin de précipiter les protéines. Le mélange est à nouveau centrifugé et du n-hexane est ajouté. La phase aqueuse est conservée pour l'analyse. D'une part, les HAA sont dérivés par alkylation avec du diazométhane (méthode basée sur la norme allemande DIN 38407-F25), puis analysés par GC/MS. D'autre part, les halophénols subissent une dérivation par acétylation avec de l'acide acétique anhydre (méthode basée sur la norme EN 12673) et sont ensuite analysés par GC/MS.

5. Analyses statistiques et logiciels

L'exploitation et l'interprétation des données ont été pratiquées au moyen du logiciel R [R Core Team 2015] pour l'ensemble des analyses statistiques présentées. Ces dernières ont toutes été effectuées pour un intervalle de confiance de 0,95 (sauf indication contraire). Les graphiques réalisés sous R ont généralement été finalisés au moyen du logiciel de dessin vectoriel Inkscape (www.inkscape.org/fr). Le tableur utilisé pour l'organisation des données et le traitement de texte employé pour la rédaction de ce rapport proviennent du pack LibreOffice (The Document Foundation, www.libreoffice.org).

V- PARAMÈTRES PHYSIOLOGIQUES

1. Condition et relation taille-poids

Avant toute chose, il est important de rappeler que, d'après leur taille et leur distribution géographique sur la ligne côtière (voir chapitre IV- 1. b), l'ensemble des individus échantillonnés sont des femelles juvéniles. Par commodité, on distinguera deux catégories que l'on nommera de manière informelle « jeunes » (taille < 100 cm) et « adultes » (taille > 100 cm). Enfin, les individus de taille inférieure à 70 cm ont été écartés de même qu'un individu de 87 cm présentant un hameçon ancien dans l'œsophage. L'ensemble des paramètres physiologiques (taille, poids, teneur en eau et matière grasse) sont détaillés en Annexe (Annexe 1. Résultats détaillés des paramètres physiologiques).

La totalité des 23 individus retenus pour l'étude présentait un bon état apparent. Aucune plaie particulière ou ulcère n'ont été observés, hormis quelques entailles généralement localisées au niveau de la queue et simplement imputables aux conditions de vie habituelles des congres.

Les 23 individus pêchés mesurent 70 à 140 cm pour un poids brut allant de 800 g à 5700 g. La relation entre la taille et le poids des individus permet de vérifier leur état de forme, elle est présentée sur la Figure 4. La régression non-linéaire permettant de tracer la courbe de croissance des congres pêchés dans le Golfe de

Fos, a été effectuée suivant le modèle classiquement utilisé :

$$m_B = a \cdot l_T^b \quad (\text{eq. 2})$$

où, m_B est le poids brut

et l_T la longueur totale

Il en ressort des valeurs de a et de b comparables à ce qui a été obtenu pour *Conger conger* sur les côtes européennes de l'Océan Atlantique (Sud-Bretagne, Portugal, Sud-Irlande) [Flores-Hernandez 1990; Sbaihi et al. 2001; O'Sullivan et al. 2003; Correia et al. 2009] et de Méditerranée (Mer Egée) [Filiz & Bilge 2004].

De même, l'indice de condition relative (K_c) a été calculé à partir des mesures de poids brut et de longueur totale selon l'équation suivante :

$$K_c = \frac{m_B}{a \cdot l_T^b} \quad (\text{eq. 3})$$

Les coefficients ont été calculés pour les 23 individus considérés, avec en moyenne $K_c = 0,97 \pm 0,09$ (K_c varie entre 0,69 et 1,28 selon l'individu). Ce résultat est également comparable à ceux des spécimens atlantiques, notamment de Sud-Irlande [O'Sullivan et al. 2003] et des côtes nord du Portugal [Correia et al. 2009].

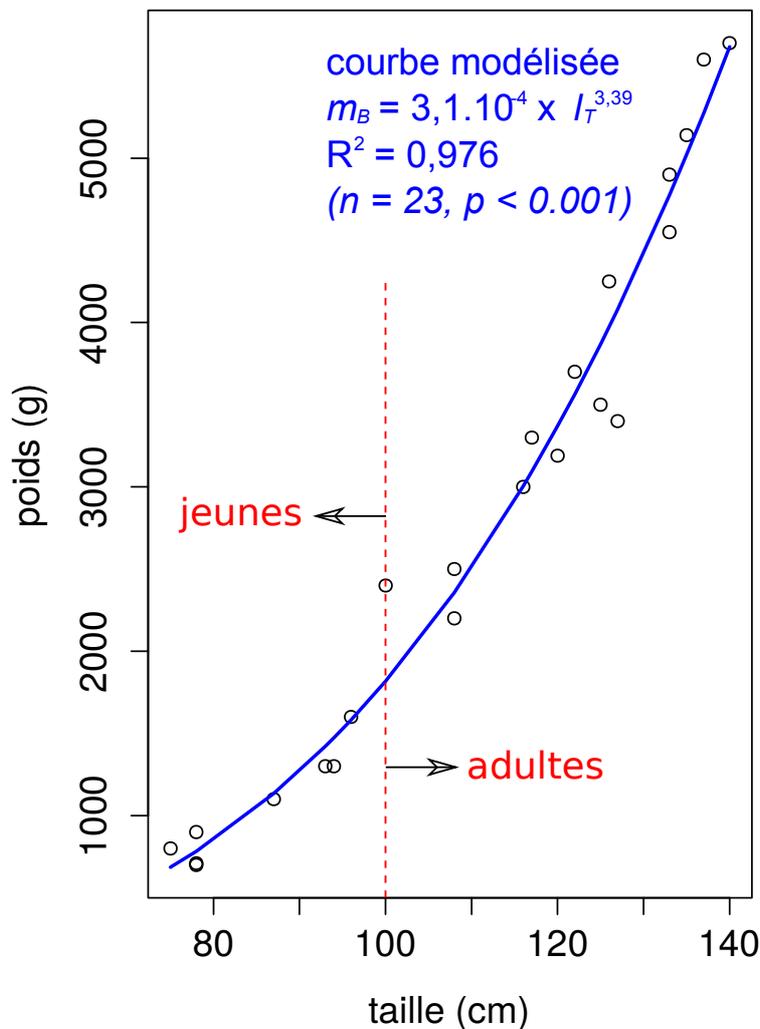


Figure 4. Relation taille-poids des 23 congres pêchés, et résultat de la régression non-linéaire (courbe modélisée avec m_B le poids brut, l_T la longueur totale).

La cohérence de ces résultats avec la littérature souligne donc que les 23 individus de *C. conger* pêchés dans le Golfe de Fos présentent une croissance normale et à priori une bonne condition de santé. De plus, la pertinence de la relation modélisée par la courbe de croissance ($R^2 = 0,976$) permet d'utiliser ces résultats afin d'estimer approximativement l'âge des individus .

2. Âge des individus

Généralement, l'âge des poissons, et notamment de *C. conger*, est déterminé avec une bonne précision en analysant leurs otolithes (os de l'oreille interne) et leurs vertèbres [Flores-Hernandez 1990; Sbaihi et al. 2001; O'Sullivan et al. 2003; Correia et al. 2009]. Les résultats obtenus permettent alors de retrouver une relation entre l'âge et la taille des individus. Pour cela, c'est le modèle de Von Bertalanffy qui est généralement appliqué, celui-ci a pour expression :

$$l_{Tt} = l_{\infty} (1 - e^{-k(t-t_0)}) \quad (\text{eq. 4})$$

où, l_{Tt} est la longueur totale d'un individu d'âge t ,

l_{∞} la longueur maximale hypothétique,

k le taux auquel l_{∞} est atteinte,

t l'âge de l'individu,

et t_0 l'âge hypothétique d'un individu de longueur nulle (facteur d'échelle)

Les analyses microscopiques des otolithes et des vertèbres n'ont pas été effectuées dans la présente étude. Toutefois, étant donné la bonne cohérence entre les mesures de taille et de poids avec celles présentées par la littérature, l'âge des individus peut être déterminé approximativement en utilisant les valeurs moyennes des paramètres de croissance l_{∞} , k et t_0 décrits dans la littérature. Ainsi, on calcule qu'en moyenne ces paramètres donnent $l_{\infty} = 255$ cm ; $k = 0,058$ an⁻¹ ; $t_0 = -1,67$ an, selon les observations microscopiques des otolithes réalisées par Flores-Hernandez [1990], O'Sullivan et al. [2003] et Correia et al. [2009]. L'âge des individus peut alors être déduit en appliquant la relation de Von Bertalanffy avec ces valeurs.

On calcule donc que l'âge des congres pêchés ici est compris entre 4 et 6 ans pour les individus mesurant moins de 100 cm, alors que les individus qualifiés d'adultes (taille supérieure à 100 cm) ont un âge allant de 7 à 12 ans. Cela fournit une information importante sur la durée d'exposition aux contaminants chimiques, à laquelle il faut retirer la phase larvaire de *C. conger* estimée à 2 ans environ [Correia et al. 2002b]. Si cela représente une part importante de la vie des individus jeunes (< 100 cm), cela constitue moins de 30% de la vie des plus petits individus dits adultes (> 100 cm). On peut ainsi admettre qu'ils ont passé une large majorité de leur vie (70-75 % au minimum, soit 5 à 10 ans) dans le Golfe de Fos, considérant qu'ils sont aussi sédentaires à ce stade de leur cycle de vie. Leur exposition aux éventuels contaminants et les concentrations mesurées dans leurs chairs résulteront donc d'une exposition locale (Golfe de Fos) d'une durée de 5 à 10 ans. Ainsi, la taille des poissons pourra être utilisée comme approximation de leur durée de vie et donc d'exposition.

3. Position dans la chaîne alimentaire

Dans le cadre de ce travail, la position des congres dans la chaîne alimentaire (ou niveau trophique) a été étudiée par leur taux d'enrichissement en isotopes stables de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$ en ‰) et du carbone ($\delta^{13}\text{C}$ en ‰). En effet, à chaque niveau trophique, on observe un enrichissement du ratio isotopique $\delta^{15}\text{N}$ d'environ 3 à 4 ‰ et du rapport isotopique $\delta^{13}\text{C}$ d'environ 1 ‰. La représentation de $\delta^{15}\text{N}$ en fonction de $\delta^{13}\text{C}$ permet ainsi de vérifier la position d'un individu ou d'une espèce par exemple dans le réseau trophique d'un écosystème. Il faut noter que ces rapports isotopiques peuvent varier en fonction des sources de matière organique, notamment le $\delta^{13}\text{C}$, de plusieurs ‰ selon la localisation vis-à-vis d'apports en eau douce en particulier (situation hauturière, côtière, embouchure...). Le détail des résultats individuels figure en Annexe (Annexe 1. Résultats détaillés des paramètres physiologiques).

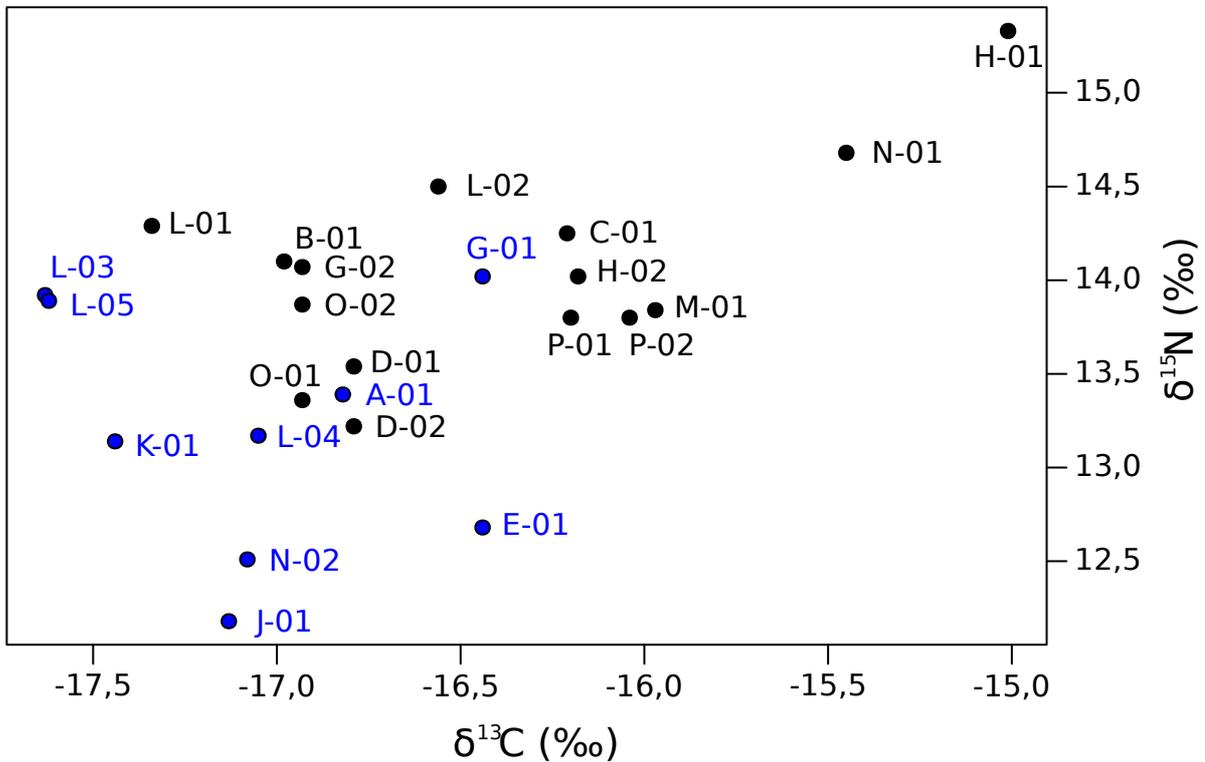


Figure 5. Rapports isotopiques individuels des 23 individus de congre commun. Les individus « jeunes » (taille < 100 cm) sont représentés en bleu, les « adultes » (100 à 140 cm) en noir.

En moyenne, les 23 individus de *C. conger* présentent les rapports isotopiques $\delta^{13}\text{C} = -16,6 \pm 0,5$ et $\delta^{15}\text{N} = 13,8 \pm 0,5$. Ces valeurs les placent au sommet du réseau trophique dans un environnement tel que le Golfe de Fos, comme en témoigne les résultats d'une récente étude conduite en rade de Marseille où le loup (*Dicentrarchus labrax*, Linnaeus 1758) domine la chaîne alimentaire d'un écosystème reconstitué et montre des rapports isotopiques comparables d'environ $\delta^{13}\text{C} = -18,2$ et $\delta^{15}\text{N} = 13,9$ [Cresson 2013]. A titre de comparaison, les serrans (*Serranus cabrilla*, Linnaeus 1758) présentent des valeurs d'environ $\delta^{13}\text{C} = -18,3$ et $\delta^{15}\text{N} = 10,0$ et se positionnent donc à un niveau trophique en dessous du loup ou du congre d'après les rapports isotopiques $\delta^{15}\text{N}$.

Les valeurs individuelles de $\delta^{15}\text{N}$ en fonction du $\delta^{13}\text{C}$ sont représentées sur la Figure 5. Celle-ci montre une légère augmentation des rapports isotopiques entre les individus « jeunes » et « adultes », pour le $\delta^{15}\text{N}$ représentatif du niveau trophique qui passe de $13,3 \pm 0,5$ ‰ en moyenne à $14,0 \pm 0,4$ ‰, respectivement. Cela suggère que les individus « adultes » se nourrissent de proies issues en moyenne d'un niveau trophique plus élevé que les « jeunes ».

De plus, l'analyse de la variation des rapports isotopiques en fonction des paramètres physiologiques (taille, poids) montre des relations significatives et positives, notamment avec la taille ($R^2 > 0,34$ et $p < 0,005$ pour la régression non-linéaire). Cela confirme l'augmentation du niveau trophique des congres avec la taille, le poids et donc l'âge des poissons. Les relations entre la taille des poissons et le rapport isotopique $\delta^{15}\text{N}$ répondent mieux au modèle puissance ($y = a \cdot x^b$) qu'au modèle linéaire (Figure 6), indiquant une possible stabilisation du niveau trophique avec la taille et donc l'âge des individus.

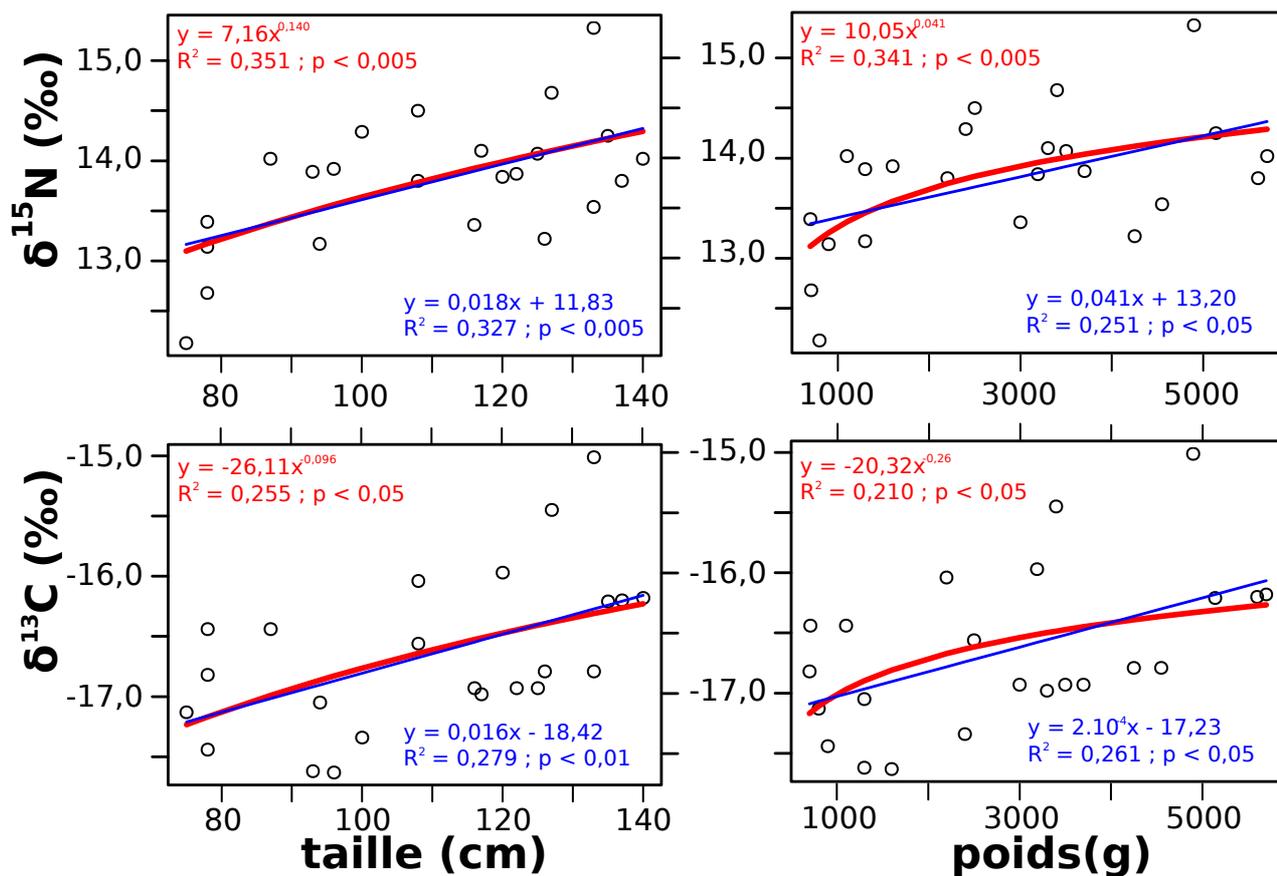


Figure 6. Relations entre les rapports isotopiques $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{13}\text{C}$ (‰), la taille (cm) et le poids (g) des congres prélevés dans le Golfe de Fos. En bleu, résultats et droites de régression linéaire ; en rouge, résultats et courbes de régression non-linéaire.

4. Discrimination géographique

De la même manière que précédemment, les rapports isotopiques de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) et du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) peuvent montrer des variations spatiales ou des variations selon l'origine de la matière organique. Cela permet de discriminer des stocks de poissons selon leur localisation. Ainsi, le rapport isotopique $\delta^{13}\text{C}$ est de manière générale plus faible dans les poissons pêchés à proximité des côtes et des sources d'eaux douces, qui ont aussi un $\delta^{13}\text{C}$ plus faible. D'autre part, le rapport $\delta^{15}\text{N}$ peut montrer des différences significatives selon la localisation, ce qui permet d'affiner la séparation géographique des stocks de poissons en fonction de leur origine [Cresson 2013].

Trois zones distinctes ont été supposées dans le cadre de ce travail au sein du Golfe de Fos, dont une zone Ouest et une zone Est, délimitées par une ligne nord-sud reliant la pointe de la Gracieuse au port de plaisance de Fos - Saint-Gervais. La troisième zone correspond aux sites de pêches situés à l'intérieur des darses 1, 2 et 3. Elles sont constituées d'un nombre comparable d'échantillons (9, 7 et 8 pour les zones Ouest, Est et Darses, respectivement), ce qui permet de les comparer sur de mêmes bases statistiques. Pour l'analyse des rapports isotopiques en fonction de la localisation géographique, les résultats en $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{13}\text{C}$ ont d'abord été corrigés de l'influence de la taille, par l'analyse de la covariance. Les valeurs en $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{13}\text{C}$ ont alors pu être ajustées afin d'isoler l'effet géographique.

La Figure 7 montre les résultats de cette analyse, avec un isolement des individus provenant des darses, notamment par des niveaux de $\delta^{15}\text{N}$ significativement plus élevés qu'ailleurs dans le golfe ($p < 0.001$), quelle que soit la taille des poissons. Il existe également une distinction selon les paramètres isotopiques des zones Ouest et Est du golfe, mais de manière moins nette.

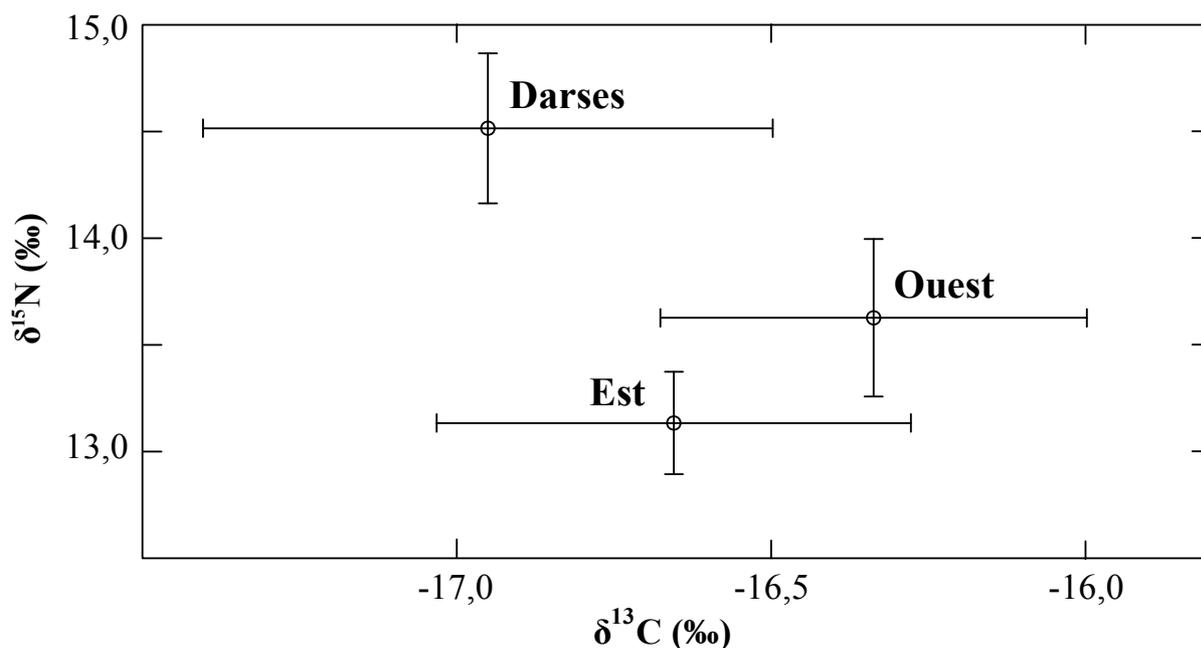


Figure 7. Valeurs moyennes des rapports isotopiques $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{13}\text{C}$ (‰) après correction de l'effet de la taille (ajustement par analyse de covariance). Les barres indiquent les intervalles de confiance à 95 %. Les zones différenciées regroupent les stations de la manière suivante :

Darses = stations B, H, L (n = 8 individus)

Ouest = stations G, N, P, A, J, K (n = 9 individus)

Est = stations C, D, M, O, E (n = 7 individus)

Ces distinctions géographiques selon les paramètres isotopiques seront mises en relation avec les niveaux mesurés pour les divers contaminants analysés ici afin de vérifier, entre autres, la corrélation des teneurs en contaminants en fonction de la position géographique et du niveau trophique.

5. Teneur en eau et matière grasse

La teneur en eau est variable entre les espèces, au sein d'une même espèce ou entre le type de tissus étudié. Celle-ci n'a a priori aucun lien avec les concentrations en polluants mesurées. Par conséquent, et à des fins de comparaison entre tissus ou espèces, il peut être préférable de se référer au poids sec du tissu analysé. Pour cela, la teneur en eau est déterminée par la différence entre la pesée des muscles à l'état brut et après séchage (ici, obtenu par lyophilisation). La teneur en eau moyenne pour les muscles de congres considérés ici est de $74,6 \pm 2,4$ % (min. 68,9 % ; max. 78,4 %). Elle est particulièrement homogène, et ne présente aucune corrélation particulière avec la taille ou l'âge des poissons ($p > 0,1$) ni avec leur localisation ($p > 0,05$).

Si les concentrations en métaux et métalloïdes se réfèrent généralement au poids sec, les contaminants organiques peuvent être exprimés par rapport à la teneur en matière grasse des tissus analysés. Les polluants organiques, tels que les hydrocarbures, HAP, PCB, dioxines/furanes et la plupart des pesticides, sont en effet pour la grande majorité hydrophobes. Par conséquent, ils sont souvent fixés préférentiellement par les tissus gras et pour faciliter les comparaisons, il peut être intéressant de se référer à la masse de matières grasses. Dans les filets de congres analysés ici, la quantité de matière grasse est très faible et variable, comprise entre 0,06 % et 1,12 % du poids sec, soit une moyenne de $0,43 \pm 0,30$ %. Ces variations n'ont cependant aucun lien avec la taille ou la localisation des individus ($p > 0,1$). Quoiqu'il en soit, ces teneurs particulièrement faibles en matières grasses pourront avoir un effet négatif sur la fixation des polluants organiques recherchés.

VI- ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES ET MÉTALLOÏDES

1. Concentrations dans les muscles de congre du Golfe de Fos

Parmi les 17 métaux et métalloïdes recherchés, 7 n'ont été détectés dans aucun poisson, dont 2 sont réglementés, le plomb (Pb) et le cadmium (Cd). Les autres métaux non détectés sont le cobalt (Co), l'argent (Ag), l'étain (Sn), l'antimoine (Sb) et le thallium (Tl). L'ensemble des résultats sont détaillés en Annexe (Annexe 2. Résultats détaillés pour les métaux) pour chacun des 23 individus analysés.

Les moyennes obtenues pour l'ensemble des métaux et métalloïdes détectés sont indiquées dans le Tableau 4, avec les valeurs minimales et maximales. Celles-ci diffèrent d'un facteur de l'ordre de 10 pour l'ensemble des ETMM, les éléments les plus concentrés étant dans l'ordre décroissant, As > Fe > Zn > Cu > Cr > Hg > Ni > Mn > Al > Mo. Le Tableau 4 met également en relief ces données par rapport aux résultats obtenus pour *Conger conger* dans la littérature en Europe. Les résultats dans le Golfe de Fos sont comparables à ceux obtenus par l'IFREMER [Cossa & Magueresse 2007] en Manche et en Atlantique pour Hg et As, légèrement inférieurs pour Zn, mais très supérieurs pour Cu. Pour ce dernier élément, la valeur minimale obtenue à Fos est même plus élevée que la valeur maximale mesurée par IFREMER. Enfin, rappelons que Pb n'a pas été détecté ici alors que l'IFREMER rapporte des teneurs comprises entre 0,03 et 0,29 mg.kg⁻¹ poids sec. En ce qui concerne Cd et Sn, on peut remarquer que la limite de détection de la méthode d'analyse employée ici (0,05 mg.kg⁻¹ poids sec) ne permet pas de les mesurer aux teneurs relevées par l'IFREMER qui sont presque toutes inférieures. On ne peut donc pas en conclure que l'exposition à ces derniers est plus faible que pour les poissons pêchés en Bretagne par l'IFREMER.

Le mercure (Hg) est l'un des éléments les plus étudiés dans l'environnement marin. Il est très majoritairement présent sous sa forme toxique (méthylmercure, MeHg) qui possède une forte propension à s'accumuler le long de la chaîne alimentaire (phénomène appelé « biomagnification »), ce qui le rend particulièrement dangereux vis-à-vis de la faune marine [Scheuhammer et al. 2007]. Si les concentrations relevées à Fos sont très comparables aux résultats de l'IFREMER, elles sont également proches de celles d'un site de la mer Adriatique défini comme impacté par la présence d'une décharge sous-marine d'armes chimiques. Les concentrations relevées dans un site considéré de référence sur les côtes siciliennes sont proches des minimas observés dans le Golfe de Fos et en Bretagne pour des congres de 96 ± 20 cm [Della Torre et al. 2010]. Cela montre bien que les niveaux relevés à Fos indiquent une contamination du Golfe de Fos par Hg. Les concentrations restent toutefois très inférieures à d'autres mesures également réalisées en Adriatique [Storelli & Barone 2013], pour des congres pêchés en 2010 et pourtant nettement plus petits, 60 ± 15 cm contre 110 ± 21 cm à Fos. Or, ces différences de taille peuvent avoir un impact sur les concentrations. De plus, dans le cas de Hg, Cresson et al. [2014] ont montré une influence de la profondeur de vie des poissons échantillonnés sur leur imprégnation en Hg. La biodisponibilité de Hg est liée à sa forme MeHg qui est mieux assimilée par les organismes marins, et la proportion de Hg sous cette forme chimique serait en effet maximale dans la zone dite « thermohalocline ». Celle-ci se situe en moyenne autour de -250 m en Méditerranée, mais sa profondeur peut varier d'une région à une autre. Une hypothèse pour expliquer les niveaux très supérieurs relevés par Storelli et al. [2013] pourrait donc être que les poissons pêchés dans le cadre de ces travaux devaient provenir majoritairement de cette zone « thermohalocline ».

Tableau 4. Concentrations moyennes, minimales et maximales (mg.kg⁻¹ poids sec), en ETMM relevées dans les muscles de congres du Golfe de Fos (tailles 110 ± 21 cm) comparées avec celles d'autres études portant sur les tissus musculaires de congre en Europe.

éléments	Golfe de Fos (IECP)		Manche & Atlantique*		Adriatique / Sicile**	Adriatique***	
	moy	min-max	moy	min-max	impacté / référence	moy	min-max
Hg	1,46	0,54 - 5,33	1,72	0,59 - 4,17	1,53 / 0,57	4,56	2,28-7,92
Cd	nd	< 0,05	0,008	0,002 - 0,025		0,44	0,32-0,48
Pb	nd	< 0,05	0,10	0,03 - 0,29		0,52	0,36-0,80
Zn	12,6	5,20 - 31,0	28,9	17,8 - 51,3			
Cu	10,1	1,68 - 30,0	0,69	0,41 - 1,20			
As	72,8	22,0 - 251	130	28,4 - 210	146 / 40		
Sn	nd	< 0,05	0,04	0,002 - 0,17			
Fe	14,7	2,30 - 38,3					
Al	0,52	< 0,15 - 1,12					
Mn	0,87	0,23 - 2,13					
Cr	2,71	0,35 - 7,42					
Ni	0,84	< 0,05 - 2,92					
Mo	0,21	< 0,05 - 0,44					

* Moyennes de sites en Bretagne-nord et Bretagne-sud (tailles 114 ± 20 cm et 98 ± 17 cm)[Cossa & Magueresse 2007]

** Moyennes d'un site impacté et d'un site pris comme référence. Tailles de 96 ± 20 cm [Della Torre et al. 2010]

*** Résultats rapportés à la matière sèche considérant 75 % d'eau. Tailles de 60 ± 15 cm [Storelli et al. 2013]

nd : non-détecté

Cela montre donc l'importance de connaître précisément un maximum de paramètres physiologiques et écologiques des poissons pêchés, qui peuvent avoir une influence très importante sur les concentrations en contaminants relevées. Ajouté à la problématique de comparer les différentes études, cela permet de mieux comprendre les mécanismes impliqués et contribuer ainsi à protéger plus efficacement les espèces marines et les consommateurs.

Enfin, les seules mesures de contaminants chimiques dans des chairs de poissons provenant du Golfe de Fos émanent du programme de surveillance 2010 du centre de traitement et d'incinération d'ordures ménagères Everé. Cependant, elles portent sur l'analyse de poissons entiers correspondant à 3 individus d'espèces différentes (sole, saupe, loup), conduisant à des résultats peu représentatifs et difficile à comparer de manière pertinente. Quoi qu'il en soit, les niveaux relevés dans les congres sont très largement supérieurs à ce qui avait été rapporté par la société Everé (Tableau 2), pour 5 des 7 métaux et métalloïdes analysés (Hg, As, Cr, Cu, Zn). Dans les deux cas, Cd n'a pas été détecté. En revanche, les teneurs en Pb varient entre 0 et 2 mg.kg⁻¹ selon l'espèce alors que cet élément n'a pas été détecté dans les congres.

Les concentrations en éléments métalliques avaient été mesurées en 2005 lors d'une étude portant sur les anguilles (*Anguilla anguilla*) de l'Étang de Vaccarès en Camargue [Ribeiro et al. 2005], avec des niveaux très supérieurs en Al et Zn (facteur 100 et 5, respectivement) ainsi que Pb (détecté dans les anguilles à hauteur

de 0,2 à 0,8 mg.kg⁻¹). En revanche les teneurs en Cu et As y sont 30 fois moins élevées que dans les congres étudiés ici, Mo 5 fois inférieur, Hg et Mn 3 fois inférieur. Les éléments Fe, Cr et Ni sont du même ordre de grandeur dans les deux cas.

Pour conclure, les résultats indiquent une exposition forte à plusieurs éléments métalliques, notamment Hg, As et Cu pour lesquels il existe des données comparables pour l'espèce *Conger conger*. Au contraire, l'absence de détection de Pb semble indiquer une faible imprégnation de cet élément dans les muscles de congres. Toutefois il a été montré que Pb s'accumule peu au fil de la chaîne alimentaire étant donc peu biomagnifié [Cossa et al. 1993]. Au regard des données sur les anguilles de Camargue, on peut aussi supposer d'éventuelles contaminations élevées en Mo et Mn.

2. Corrélations entre éléments métalliques et métalloïdes

L'étude des corrélations entre métaux et métalloïdes a pour objectif de mettre en valeur des comportements analogues entre certains éléments. Une bonne corrélation entre plusieurs éléments peut indiquer une origine commune et des propriétés physico-chimiques et biologiques proches. Au contraire, l'absence de corrélation indique qu'au moins une de ces hypothèses n'est pas respectée.

La Figure 8 montre les relations de corrélation significatives ($R > 0,6$ et $p < 0,005$, matérialisées par les lignes vertes) entre les différents éléments détectés dans les muscles des congres du Golfe de Fos pêchés au cours de cette étude. Elle permet d'identifier deux groupes : l'un rassemble Cr, Ni et Mo, l'autre Cu, Zn, As et Hg. De plus, le chrome (Cr) présente des corrélations significatives avec les éléments Fe, Al et Mn, mais ces derniers ne sont pas corrélés avec d'autres éléments.

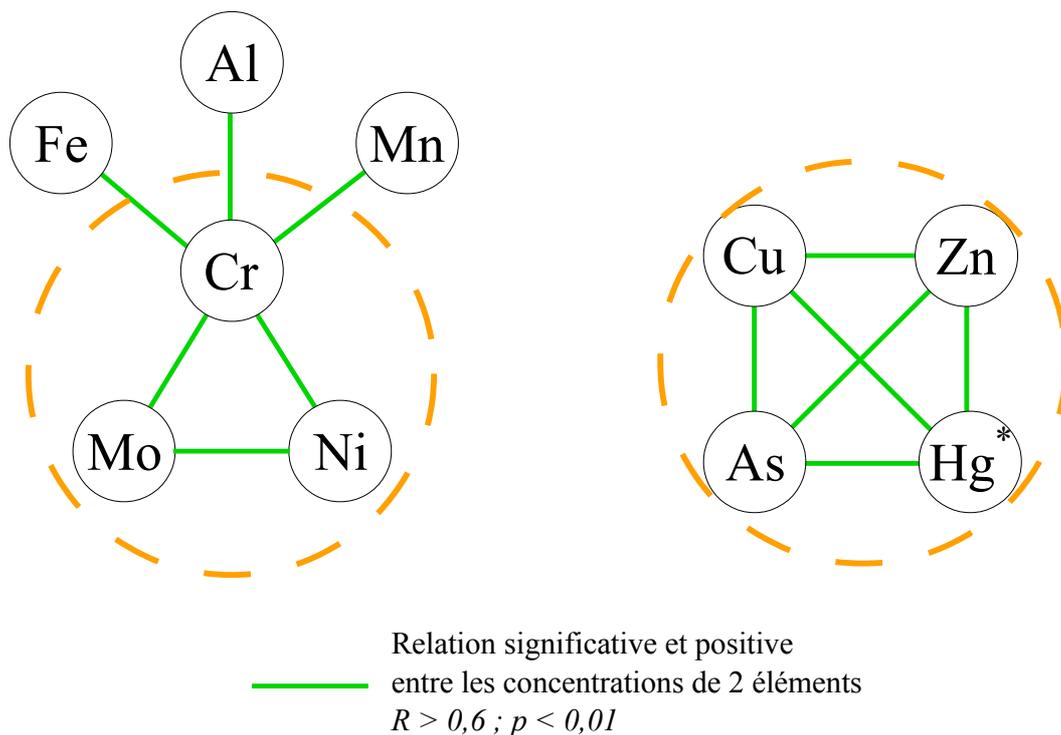


Figure 8. Relations significatives entre les teneurs des différents éléments métalliques et métalloïdes mesurés dans les muscles de congre du Golfe de Fos (indiquées par des segments verts pour $R > 0,6$ et $p < 0,01$). Les cercles pointillés orange indiquent deux groupes qui se dégagent (relations significatives entre chacun des éléments du groupe).

* Pour Hg, les corrélations ont été calculées en excluant la valeur extrême (5,33 mg.kg⁻¹ poids sec, voir Fig. 9).

3. Bioaccumulation

La bioaccumulation des contaminants métalliques dans les chairs de poissons peut relever de différents phénomènes, notamment par l'alimentation et, dans une moindre mesure, par absorption directe du contaminant présent dans les eaux par le poisson. Par la suite, on observe une accumulation dans les tissus avec le temps et donc l'âge de l'individu. La bioaccumulation dépend également de l'élimination des contaminants par le métabolisme de l'organisme, qui peut varier selon les composés et l'âge des individus par exemple.

On observe souvent une accumulation des contaminants liée à la biomagnification, qui représente le phénomène d'accumulation graduelle avec le niveau dans la chaîne alimentaire. Celle-ci augmente avec le niveau trophique du poisson, et peut donc varier avec l'espèce et l'âge de l'individu. Toutefois, d'autres explications peuvent apparaître prépondérantes, comme par exemple la proximité des espèces benthiques avec des sédiments contaminés.

Dans le cas des congres étudiés ici, on ne trouve aucune corrélation significative avec la taille ou le rapport isotopique lié au réseau trophique $\delta^{15}\text{N}$, excepté pour Al qui présente avec la taille un coefficient de corrélation $R = -0,74$ ($p < 0,001$) qui traduit donc une relation négative, c'est-à-dire une baisse de la concentration en Al avec la taille des individus.

La relation négative entre Al et la taille des poissons peut s'expliquer par un effet prépondérant du métabolisme des individus sur la concentration en Al dans les muscles de congres. Le métabolisme est plus important chez les individus jeunes et il diminue avec l'âge, ce qui peut induire une baisse de la concentration en métaux comme l'ont montré Canli and Atli [2003].

Aucun effet de bioconcentration ni de biomagnification n'est mis en évidence ici, quel que soit l'élément métallique considéré. L'absence de corrélation avec la croissance des individus suggère une exposition constante et une accumulation en métaux et métalloïdes par les congres stabilisée après 2 ans d'exposition maximum (temps de présence maximum des plus jeunes individus dans le Golfe de Fos), qui implique un équilibre avec le milieu et une durée d'intégration inférieure à 2 ans par les tissus musculaires pour ces éléments.

4. Variabilité géographique

Outre l'impact que les paramètres décrits précédemment peuvent avoir sur l'imprégnation aux contaminants, la variabilité géographique est un élément majeur pouvant permettre d'expliquer les observations, en particulier en zone polluée. La Figure 9 montre les distributions des concentrations pour l'ensemble des métaux et métalloïdes détectés ici, selon les zones géographiques définies précédemment d'après l'étude des rapports isotopiques $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{13}\text{C}$ (voir chapitre V- 4). On distingue un groupe d'éléments qui présente des niveaux nettement plus élevés dans la zone « Est » du Golfe de Fos, qui correspondent à l'un des deux groupes définis par l'étude des corrélations, à savoir Cu, Zn, As et Hg. Au contraire, les éléments de l'autre groupe constitué par Ni, Mo et Cr présentent des concentrations plus fortes dans les muscles des individus pêchés en zone « Ouest » du golfe. Enfin, la zone « Darses » est systématiquement caractérisée par des niveaux intermédiaires entre les individus des zones « Est » et « Ouest », à l'exception de l'élément Mn.

Il semble donc que la variabilité géographique soit le paramètre prépondérant pour expliquer les différences de contamination en métaux et métalloïdes dans les muscles de congres du Golfe de Fos. Dans le cas du mercure, la présence des cellules d'électrolyse au mercure sur le site de Lavéra entraîne les plus importants rejets de cet élément de la région dans le milieu marin [BURGEAP 2010]. La cartographie des concentrations dans les muscles de congres localise bien cette source prépondérante (Figure 10). Cette distribution géographique du mercure avait également été observée il y a une vingtaine d'années dans les moules et les oursins par Augier et al. [1994]. Comme le mercure, les éléments Zn et Cu avaient montré des niveaux supérieurs dans la partie Est du Golfe de Fos dans les moules et les oursins [Augier et al. 1994], mais aussi dans les sédiments [Bataille et al. 2009]. De même, Mo présente ses valeurs les plus élevées dans

les congres des stations B et G, soit les plus proches de Lyondell-Fos, seule unité connue pour utiliser et rejeter des quantités notables de cet élément sur la zone.

5. Réglementation

La réglementation européenne sur les denrées alimentaires porte sur trois ETMM, dont les seuils [EU 2006; EU 2011a] sont :

- plomb (Pb) : 0,30 mg.kg⁻¹ à l'état brut (soit 1,2 mg.kg⁻¹ poids sec)
- cadmium (Cd) : 0,05 mg.kg⁻¹ (soit 0,2 mg.kg⁻¹ poids sec)
- mercure (Hg) : 0,50 mg.kg⁻¹ (soit 2,0 mg.kg⁻¹ poids sec)

Comme cela a été constaté précédemment, Pb et Cd n'ont pas été détectés dans les muscles des congres pêchés ici, et ne dépassent donc pas les valeurs seuils dictées par la réglementation européenne. Cela n'est toutefois pas notable étant donné que Cd est connu pour être peu accumulé dans les poissons de manière

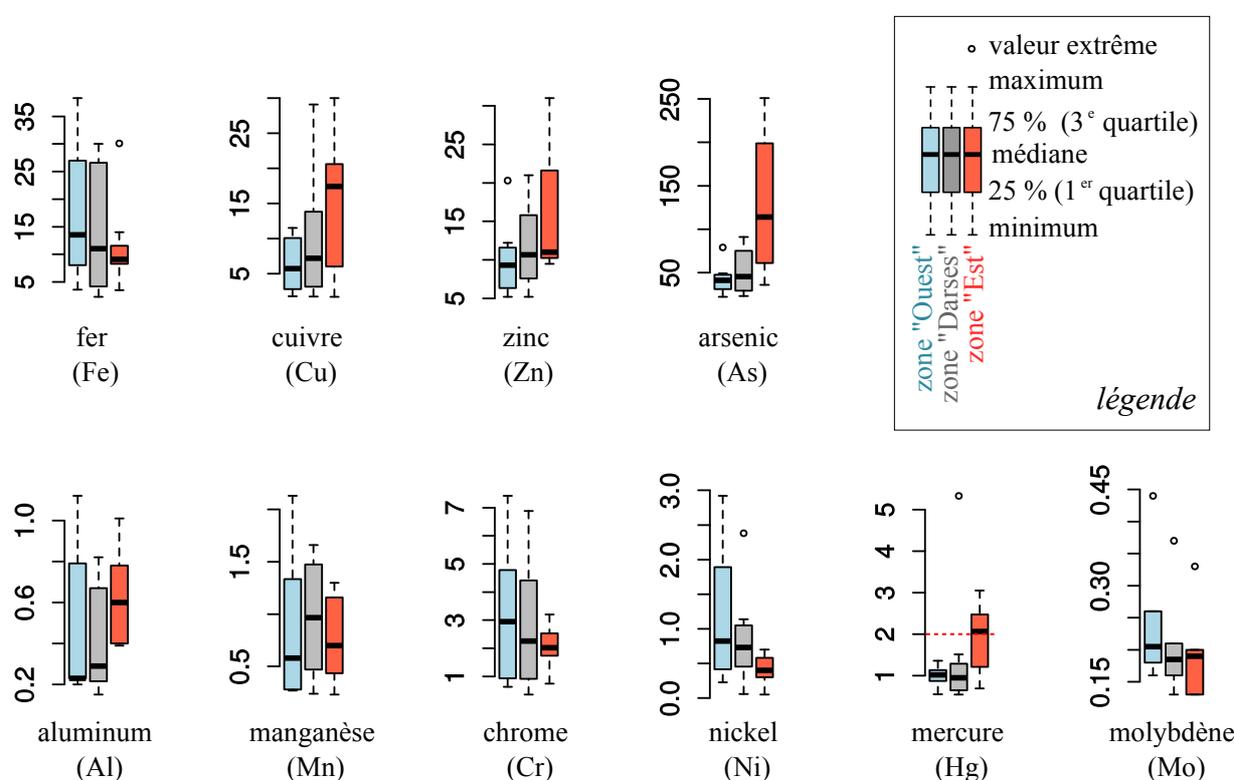


Figure 9. Distribution des concentrations en métaux et métalloïdes (exprimées en mg.kg⁻¹ poids sec) dans les muscles de congres selon la zone de pêche dans le Golfe de Fos. Les pointillés rouges dans le cas du mercure indiquent la limite réglementaire pour la consommation humaine (rapportée au poids sec en considérant une teneur en eau de 75 %)

générale, et donc rarement détecté [Ribeiro et al. 2005], comme Pb dans une moindre mesure [Cossa et al. 1993].

Dans le cas du mercure en revanche, 5 des 23 poissons échantillonnés (soit 22 %) présentent des teneurs qui dépassent la valeur réglementaire pour l'alimentation humaine. Parmi eux, 4 ont été pêchés dans le secteur est du golfe, plus particulièrement autour de Lavéra et Port-de-Bouc. De plus, il est généralement admis que le mercure s'accumule principalement sous sa forme la plus toxique (méthyl-mercure, Me-Hg) dans les tissus de poissons [Cresson et al. 2014]. L'ensemble des individus pêchés autour du canal de

Caronte (Lavéra - Port-de-Bouc) présentent des teneurs élevées dont la plupart au-dessus du seuil réglementaire, la consommation de congres issus de ce secteur devrait donc être évitée.

6. Risque sanitaire lié au mercure

Le risque sanitaire lié à la consommation d'un aliment contaminé peut être calculé en estimant la quantité d'un polluant apportée par la consommation de cet aliment, comparée à une quantité théoriquement tolérable fournie par les agences de sécurité alimentaire européenne (EFSA, Agence Européenne de la Sécurité Alimentaire) et mondiale (OMS, Organisation Mondiale de la Santé).

La quantité estimée de contaminant apportée par la consommation d'un aliment peut se baser sur la concentration mesurée dans l'aliment et les habitudes de consommation compilées par l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) ou l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (ANSES, anciennement AFSSA). Celle dernière établit qu'en France, un habitant consomme en moyenne 26,2 g de poisson par jour, soit 1,5 portion de poisson par semaine [AFSSA 2009].

Il a été choisi ici d'établir le risque maximum lié à la consommation de congre due à son imprégnation en mercure (Hg), c'est-à-dire dans la zone où cet élément est le plus concentré. Cela concerne l'ensemble des 3 stations (C, D et E, voir Figure 3) autour de Port-de-Bouc et Lavéra. En moyenne, la concentration en Hg dans les 4 poissons pêchés dans ces stations est de 0,57 mg.kg⁻¹ de poids brut, et dépasse donc la réglementation européenne. On calcule ainsi que l'apport hebdomadaire estimé en mercure est de :

1,5 µg.kg⁻¹ poids corporel par semaine (µg.kg⁻¹pc.sem⁻¹) pour une personne moyenne pesant 70 kg.

Or, l'apport hebdomadaire tolérable en Hg fixé par l'OMS [JECFA 2016] est de :

4,0 µg.kg⁻¹pc.sem⁻¹ pour une personne moyenne pesant 70 kg.

On peut donc en déduire que la consommation supposée de congre (26,2 g par jour) apporte en moyenne 37,5 % de l'apport hebdomadaire tolérable en Hg. Il est important de préciser ici l'importance de la spéciation chimique des éléments métalliques, d'autant que le mercure se présente généralement dans les tissus musculaires de poissons sous sa forme plus toxique, méthylmercure (Me-Hg) [Cossa & Magueresse 2007; Cresson et al. 2014]. Or, l'apport hebdomadaire tolérable en Me-Hg est seulement de 1,6 µg.kg⁻¹pc.sem⁻¹ pour une personne moyenne pesant 70 kg. La consommation estimée des congres pêchés autour de l'entrée du canal de Caronte dans le golfe (26,2 g par jour) apporterait donc, à elle seule, la quasi totalité de la quantité tolérable en Me-Hg. Si cela amène à considérer autant que possible, à l'avenir, la spéciation des éléments pour lesquels elle a une influence importante sur la toxicité (mercure et arsenic notamment), cela confirmera également le risque sanitaire lié à la consommation des congres dans le Golfe de Fos. Il est donc préférable d'éviter la consommation régulière de ces poissons, en particulier lorsqu'ils sont pêchés dans la zone est du golfe, comme le recommandent Storelli et al. [2013] avec des valeurs en apport hebdomadaire de Hg comparables pour le congre pêché en Adriatique.

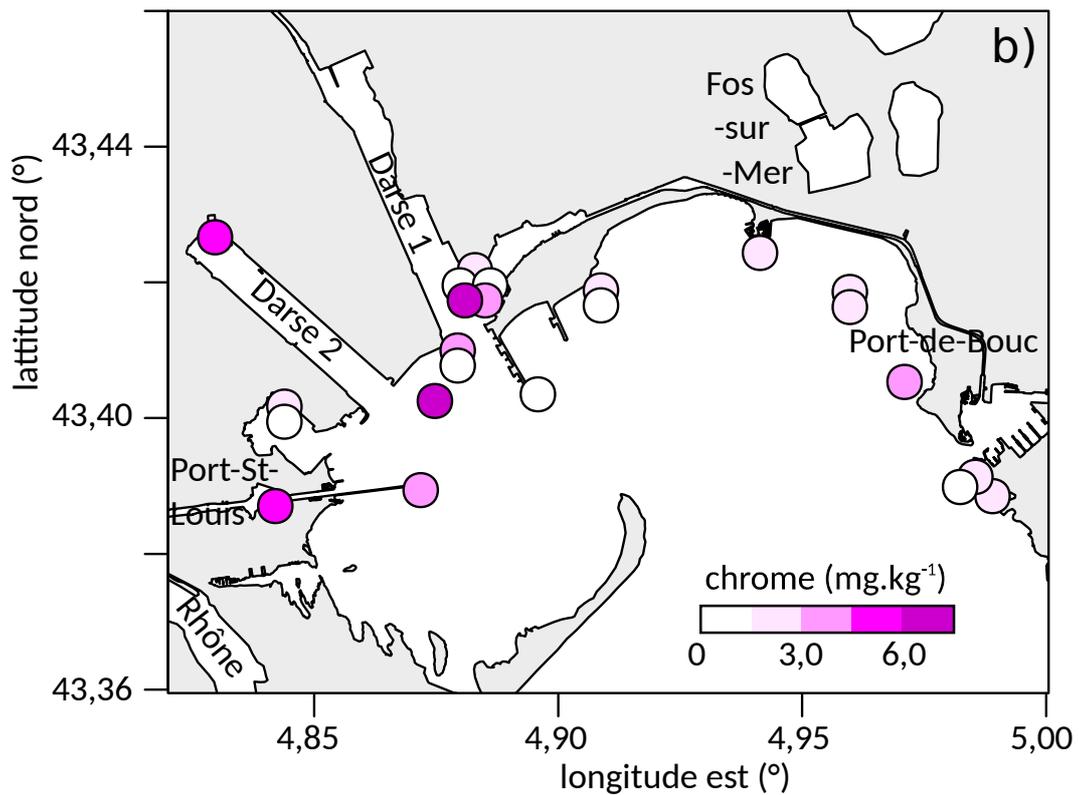
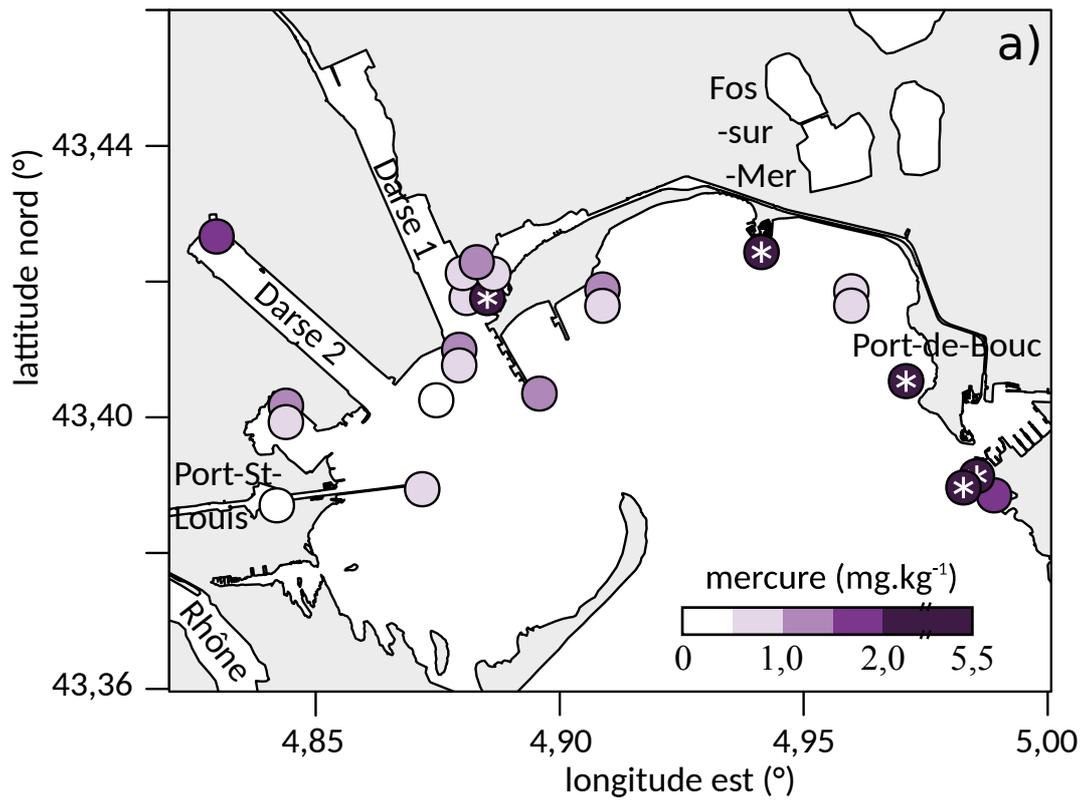


Figure 10. Concentrations (mg.kg^{-1} de poids sec) dans les muscles de congres selon leur localisation dans le Golfe de Fos a) en mercure (Hg) et b) en chrome (Cr).

Les « * » marquent un dépassement du seuil réglementaire en mercure.

VII- HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES

1. Concentrations en HAP dans les muscles de congres

Les analyses en hydrocarbures aromatiques polycycliques ont porté sur la liste des 16 congénères prioritaires définis par l'USEPA ([Sarrazin et al. 2006]). En ce qui concerne les individus adultes, elles ont été effectuées sur 2 à 3 réplicats, répétant toutes les étapes de préparation à compter de l'extraction à l'acétone des tissus séchés et broyés (voir chapitre IV- 4. c). Dans le cas des individus jeunes, les analyses ont été effectuées une seule fois. L'erreur relative calculée sur les teneurs totales en HAP pour les individus adultes est en moyenne de 5,5 % (comprise entre 0,7 % et 13 %). Sur les congénères pris individuellement, elle se monte à 24 % en moyenne (comprise entre 0 % et 78 %). Cela montre la très bonne reproductibilité de la méthode, sachant que la plus grande partie de l'erreur de mesure provient des étapes d'extraction et non de l'analyse à proprement parler.

Les concentrations totales en HAP sont corrélées positivement avec les teneurs en matières grasses, mais avec un niveau de confiance moyen ($R^2 = 0,31$; $p = 0,006$). Par conséquent, et par souci d'homogénéité avec les données de la littérature et les valeurs réglementaires, elles seront ici également discutées par rapport au poids brut.

Les teneurs totales en HAP mesurées dans les filets de congres du Golfe de Fos sont comprises entre 3,6 et 9,5 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids brut. Elles sont très comparables à celles relevées dans d'autres poissons de Méditerranée, par exemple : 1,5 à 12 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ dans des merlus prélevés en Catalogne [Moralada-Cibrián et al.

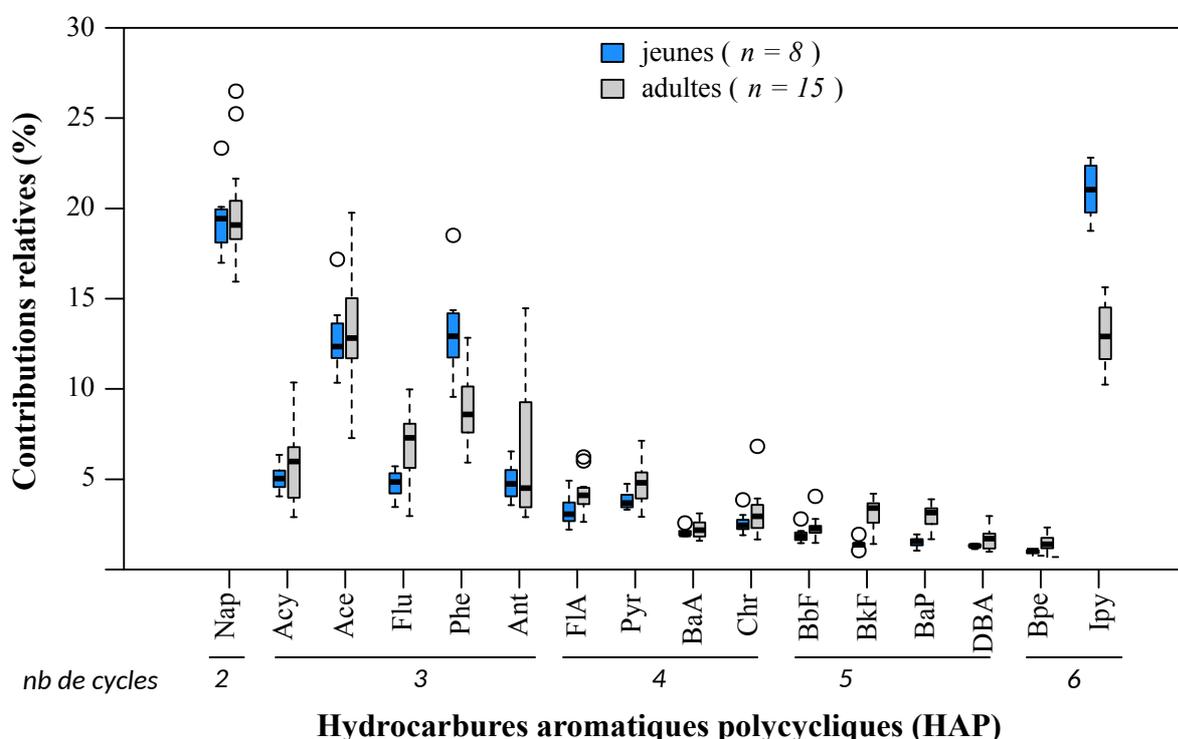


Figure 11. Répartition des 16 congénères de HAP analysés dans les filets de congres (exprimées en %) selon leur catégorie de taille : 8 jeunes (< 100 cm) ; 15 adultes (> 100 cm).

Abréviations : voir chapitre IV- 4. c.

Description des « boîtes à moustaches » ou « boxplots » : voir Figure 9

2015] ; 1 à 6 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ dans différentes espèces de poissons (merlu, rouget...) prélevées en mer Adriatique [Perugini et al. 2007]. Même si ces valeurs restent relativement élevées, elles ne témoignent pas d'une contamination particulière du Golfe de Fos aux HAP au travers de la chaîne alimentaire jusqu'au congre.

L'ensemble des 16 congénères a été détecté dans la totalité des échantillons, et le détail des concentrations mesurées figure en Annexe (Annexe 3. Résultats détaillés pour les HAP). Comme le montre la Figure 11, les HAP les plus représentés sont le naphthalène (Nap, 16 à 26 %, 20 % en moyenne) et l'indéno(1,2,3-*cd*)pyrène (Ipy, 10 à 23 %, 16 % en moyenne), suivis de l'acénaphthène (Ace, 13 % en moyenne) et du phénanthrène (Phe, 10 % en moyenne). A l'exception du niveau élevé en Ipy, la distribution moyenne des différents congénères de HAP est proche de ce qui a été mesuré en Méditerranée dans d'autres poissons [Baumard et al. 1998; Ribeiro et al. 2005; Perugini et al. 2007; Storelli & Barone 2013; Moraleda-Cibrián et al. 2015]. En effet, les HAP sont rapidement métabolisés dans les organismes (jusqu'à 99 % en 24 h après absorption). Les demi-vies des congénères Phe, fluorène (Flu), anthracène (Ant) et fluoranthène (FIA) sont par exemple estimées entre 6 et 9 jours [Meador et al. 1995]. Il est également reconnu que l'efficacité de la métabolisation des HAP dans le foie est plus élevée pour les HAP lourds. La domination des HAP à 2 et 3 cycles, en particulier du Nap, peut donc être le reflet d'une moindre efficacité de métabolisation entraînant une accumulation plus importante.

La domination des HAP légers, en particulier du naphthalène, est analogue à celle observée dans la phase dissoute de l'eau mesurée à Port-de-Bouc en 2011 par [Guigue et al. 2014]. Cela peut donc aussi expliquer la prépondérance des HAP légers tels que le naphthalène dans les muscles de congres.

Les fortes concentrations en Ipy restent toutefois difficiles à expliquer. Ce HAP à 6 cycles est majoritairement présent dans les sédiments ou en phase particulaire dans l'eau, pouvant impliquer une voie d'accumulation différente des HAP légers.

2. Bioaccumulation

Comme pour les métaux, la bioaccumulation des composés organiques résulte d'une accumulation des polluants dans les tissus au fil de la vie des individus, selon divers processus.

Or, les concentrations en HAP totaux dans les individus jeunes et adultes sont ici significativement différentes (test de Mann-Whitney : $p < 0,001$). Elles sont de $4,7 \pm 0,8 \mu\text{g.kg}^{-1}$ chez les individus de taille < 100 cm et nettement supérieures ($7,3 \pm 0,9 \mu\text{g.kg}^{-1}$) chez les individus de taille > 100 cm.

Les teneurs présentent une bonne corrélation avec la taille des individus, ce qui suggère une bioaccumulation des HAP avec le temps dans les filets de congres. La corrélation avec les rapports isotopiques $\delta^{15}\text{N}$ est en revanche nettement plus faible, comme le montre la Figure 12.

La plupart des études réalisées sur les HAP depuis les années 90 indiquent que leur accumulation dans les tissus musculaires des poissons est la composition de 3 phénomènes : la bioconcentration des composés dans l'eau notamment par les ouïes, l'accumulation par l'alimentation accentuée par effet de biomagnification, et la vitesse d'élimination ou de transformation des HAP par le métabolisme. La prépondérance des HAP légers y est en général interprétée comme le reflet de la plus faible cinétique de métabolisation de ces composés, mais aussi de leur meilleure biodisponibilité ($\log K_{ow}$ inférieurs et donc grossièrement solubilités supérieures) favorisant l'accumulation par les ouïes [Baumard et al. 1998; Perugini et al. 2007; Moraleda-Cibrián et al. 2015; Sun et al. 2016; Ke et al. 2017]. De plus, la forte contribution des HAP légers peut aussi indiquer une importante contribution des sources liées au pétrole [Ke et al. 2017].

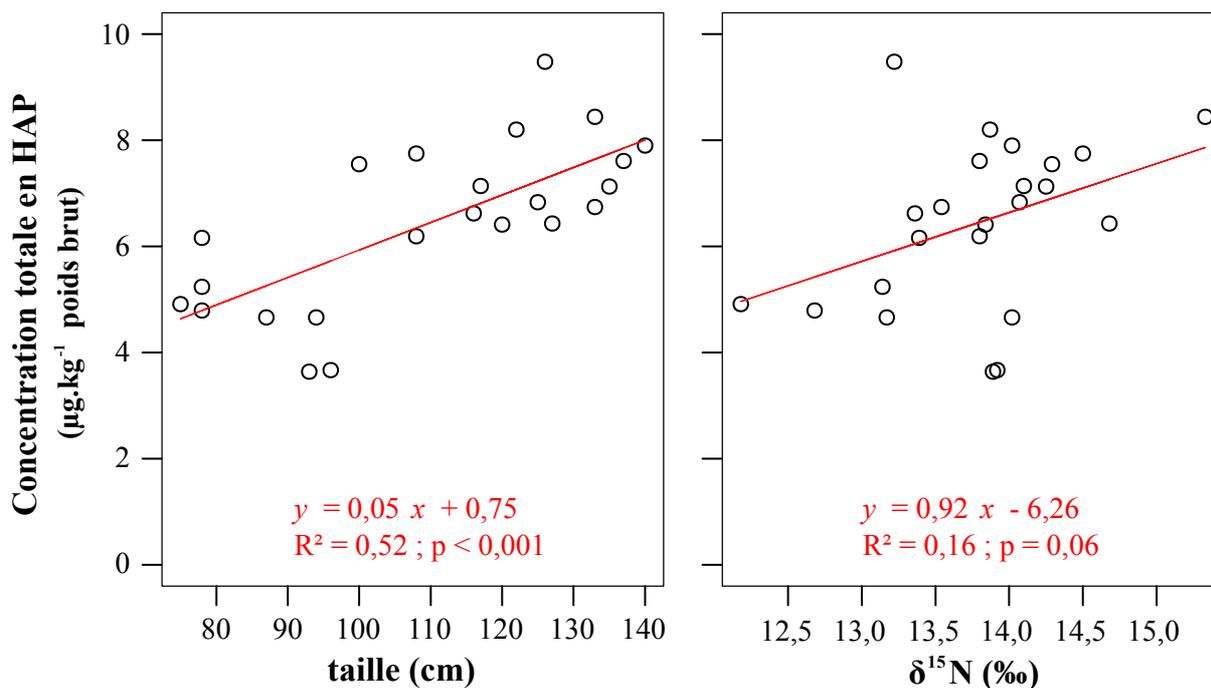


Figure 12. Evolution de la concentration en HAP totaux (exprimée en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids brut) et corrélations avec la taille des individus (cm) et les rapports isotopiques $\delta^{15}\text{N}$ (‰) mesurés dans les filets de congres.

A notre connaissance, il n'existe pas de travaux relatant l'analyse des HAP dans les poissons conjointement à la détermination des ratios isotopiques. Les résultats obtenus ici semblent ainsi confirmer ce qui est suggéré par la plupart des travaux effectués jusqu'ici sur l'accumulation des HAP dans les poissons, c'est-à-dire une composition de plusieurs phénomènes où l'incorporation des HAP de l'eau directement par les ouïes joue un rôle important, amplifié par la biomagnification au fil du réseau trophique [Baumard et al. 1998; Perugini et al. 2007; Moraleda-Cibrián et al. 2015; Sun et al. 2016; Ke et al. 2017].

Mais quelle que soit la voie d'accumulation, il semble que la vitesse de métabolisation, estimée en général à moins de 10 jours pour les HAP [Meador et al. 1995], joue un rôle majeur. La concentration en HAP en fonction de la taille des individus (Figure 12) isole nettement le groupe des individus de moins de 100 cm des autres, indiquant un changement relativement brutal à un moment de la vie du congre, vis-à-vis de ses habitudes de vie ou de son métabolisme. Dans le cas présent, seule l'alimentation peut éventuellement changer dans les habitudes du congre. Or, en l'absence de corrélation avec $\delta^{15}\text{N}$ et au vu de l'élimination rapide des HAP par l'organisme, l'hypothèse d'un métabolisme plus actif des congres plus jeunes semble privilégiée. Cela conduirait à une métabolisation plus rapide des HAP et ainsi une baisse de leur concentration dans les tissus plus rapidement que chez les plus âgés. A l'exception de l'py, ce sont d'ailleurs les congénères les plus lourds qui sont les mieux représentés chez les congres plus vieux.

Par ailleurs, la répartition des congénères est remarquablement stable au sein des catégories de congres établies précédemment (jeunes et adultes). Cela confirme que l'âge est le facteur principal influençant la bioaccumulation des HAP dans les congres et, ainsi, que cette espèce pourrait constituer un bioindicateur fiable de l'exposition aux HAP. Toutefois, compte tenu de la métabolisation rapide des HAP, il semblerait important d'étudier l'accumulation de ces composés et de leurs métabolites dans certains organes comme les ouïes, le foie, ou encore la bile de *C. conger* comme certains travaux l'ont déjà proposé pour d'autres espèces [Meador et al. 1995; Budzinski et al. 2004] afin de mieux comprendre et donc de pouvoir mieux expliquer les concentrations en HAP dans les congres du Golfe de Fos.

3. Distribution géographique

La distribution géographique des HAP dans les muscles de congres est représentée sur la Figure 13. Elle est homogène sur l'ensemble du Golfe de Fos. Cela est confirmé par l'absence de différence significative entre les individus pêchés en zones « ouest », « darses » et « est » (tests de Wilcoxon : $p > 0,1$). Les concentrations les plus élevées sont toutefois relevées autour de Port-de-Bouc et au fond des darses 2 et 3. De manière assez paradoxale, les concentrations les plus basses ont été mesurées dans les 3 individus jeunes pêchés à la jonction des darses 1 et Sud, soit dans une zone théoriquement très impactée par les hydrocarbures avec la proximité des terminaux pétroliers de Fos, deux terminaux minéraliers transitant une part importante de charbon, un vaste complexe sidérurgique, ou encore une raffinerie (voir Figure 1).

Concernant la répartition des congénères, aucune différence notable n'a également pu être révélée, confirmant que la localisation géographique au sein du golfe n'a pas d'influence sur l'accumulation des HAP dans les muscles de congres en HAP.

4. Réglementation

La réglementation européenne a fixé en 2006 un seuil pour l'alimentation à $2,0 \mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids brut pour la chair musculaire de poisson, portant uniquement sur la concentration en benzo(a)pyrène (BaP) [EU 2006].

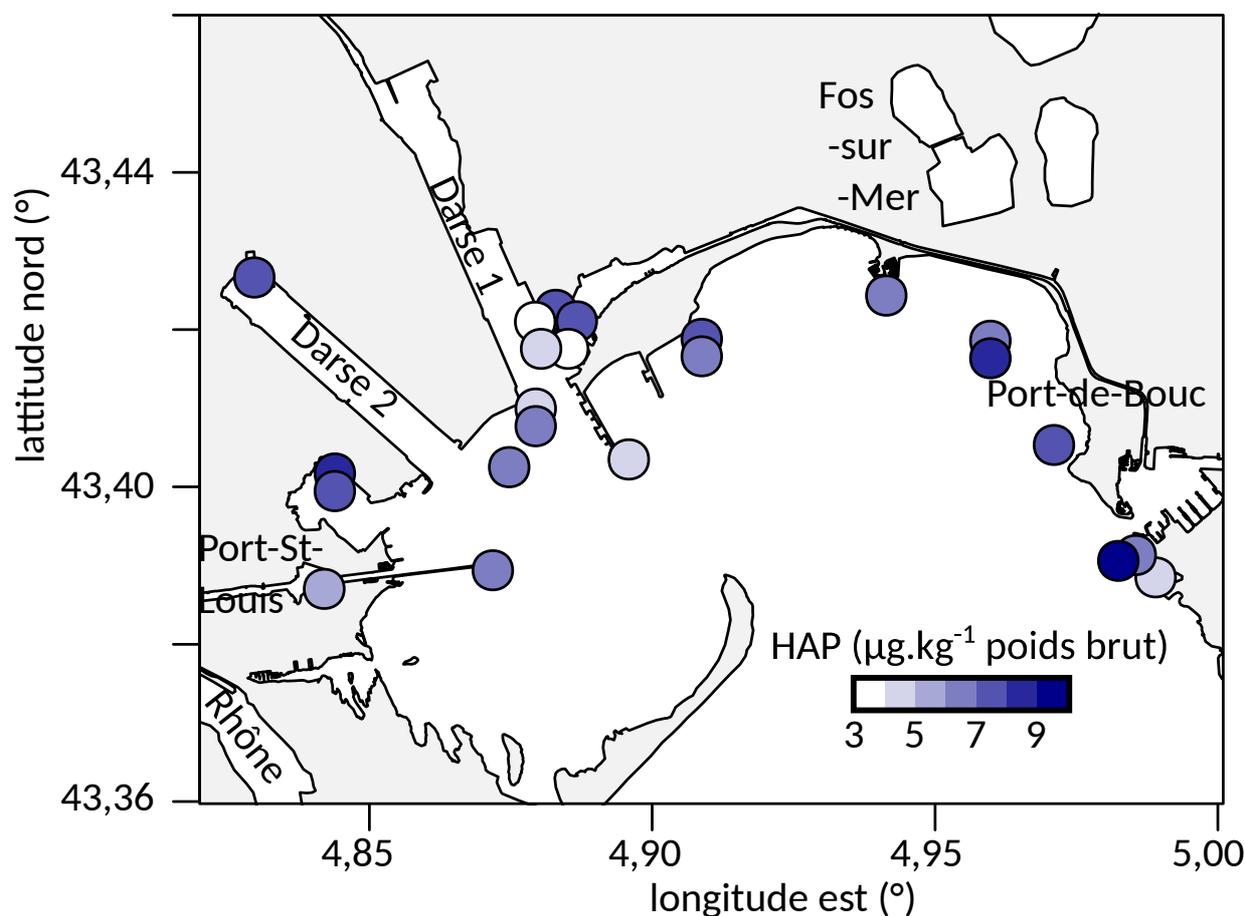


Figure 13. Concentrations en HAP totaux (exprimées en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids brut) dans les filets de congres selon leur localisation dans le Golfe de Fos.

Celui-ci étant considéré parmi les plus toxiques des HAP, il était alors censé refléter l'exposition

environnementale et la toxicité des HAP dans leur globalité. Ici, les concentrations en BaP dans les filets de congres oscillent entre 0,05 et 0,26 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids brut (0,17 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ en moyenne), soit nettement en dessous du seuil fixé en 2006. On peut noter que les concentrations en BaP sont très nettement plus élevées chez les individus adultes que chez les jeunes (en moyenne 0,22 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ et 0,07 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, respectivement), en revanche aucune discrimination géographique n'a pu être établie pour ce HAP en particulier.

Toutefois, en 2011, la Commission Européenne suit le nouvel avis émis par l'EFSA (Autorité Européenne de Sécurité des Aliments) qui conclut à l'inadéquation du BaP seul comme marqueur de la présence de HAP dans l'alimentation, mais oriente vers un système prenant en compte au moins 4 HAP. Cependant, en ce qui concerne la chair de poisson non fumé, la Commission s'appuie sur les nombreuses études ayant démontré la métabolisation rapide des HAP et le fait qu'ils ne s'accumulent pas dans la chair [Meador et al. 1995], et considère qu'une teneur maximale pour la chair de poisson frais n'a plus lieu d'être [EU 2011b].

Il convient de rappeler que si la pertinence de l'exposition humaine aux HAP au travers de la consommation de chair de poisson semble discutable, cela n'enlève rien à l'exposition des congres aux HAP dans leur milieu et les conséquences toxicologiques qui peuvent s'ensuivre pour ces poissons notamment. De même, il aurait pu être avisé de s'intéresser aux métabolites de HAP, peut-être plus à même de mesurer l'exposition du milieu marin et qui ont potentiellement une certaine toxicité pour l'homme.

5. Conclusions sur les HAP

Les concentrations en HAP mesurées dans les congres demeurent à des niveaux relativement limités et, quoi qu'il en soit, le risque toxique pour l'homme lié aux HAP seuls, via la consommation de filets de congres, semble limité.

Il ressort que les HAP mesurés dans les muscles de congres sont accumulés par plusieurs phénomènes (bioconcentration par les œufs, chaîne alimentaire). Toutefois, il est probable que la métabolisation des HAP soit le principal facteur qui contrôle les valeurs mesurées dans les muscles de congres.

D'autre part, la localisation géographique des congres n'a pas d'influence notable sur les teneurs totales en HAP et la distribution des 16 congénères étudiés. Cela peut s'expliquer par un milieu dans lequel les niveaux de HAP sont homogènes et, là encore, par la métabolisation rapide des HAP qui conduit à « lisser » l'accumulation. Or, la métabolisation des HAP ne varie pas nécessairement de manière linéaire avec l'exposition, et peut aussi fortement varier selon l'espèce, les conditions du milieu (...) ou l'âge, comme cela est suggéré ici.

Parmi les observations réalisées, la présence à un niveau relativement élevé de Ipy est assez singulière, ce composé figurant généralement à des niveaux très faibles, voire non détectables, dans le milieu marin. Cela peut, là encore, être le fruit d'une métabolisation particulièrement faible de ce composé par l'espèce *Conger conger*, ou bien refléter sa présence en quantités inhabituelles dans le Golfe de Fos.

Afin de mieux mesurer l'exposition du milieu marin aux HAP, la piste principalement examinée pour palier l'incidence de la métabolisation est l'étude des métabolites de HAP dans la bile des poissons [Escartin & Porte 1999; Budzinski et al. 2004; Ribeiro et al. 2005; Beyer et al. 2010; Fasulo et al. 2010]. C'est une voie à envisager pour de futurs travaux sur le sujet, même si la mesure des HAP dans les filets demeure une source d'information importante, que de nombreux travaux scientifiques poursuivent aujourd'hui, et permet de vérifier l'exposition potentielle des consommateurs. L'utilisation des deux approches de façon complémentaire paraît donc indiquée. D'autre part, l'étude d'autres organismes marins, reflétant différents milieux de vie au sein du Golfe de Fos et sur différents niveaux trophiques, permettrait également d'affiner la connaissance et les voies d'exposition aux HAP dans le golfe.

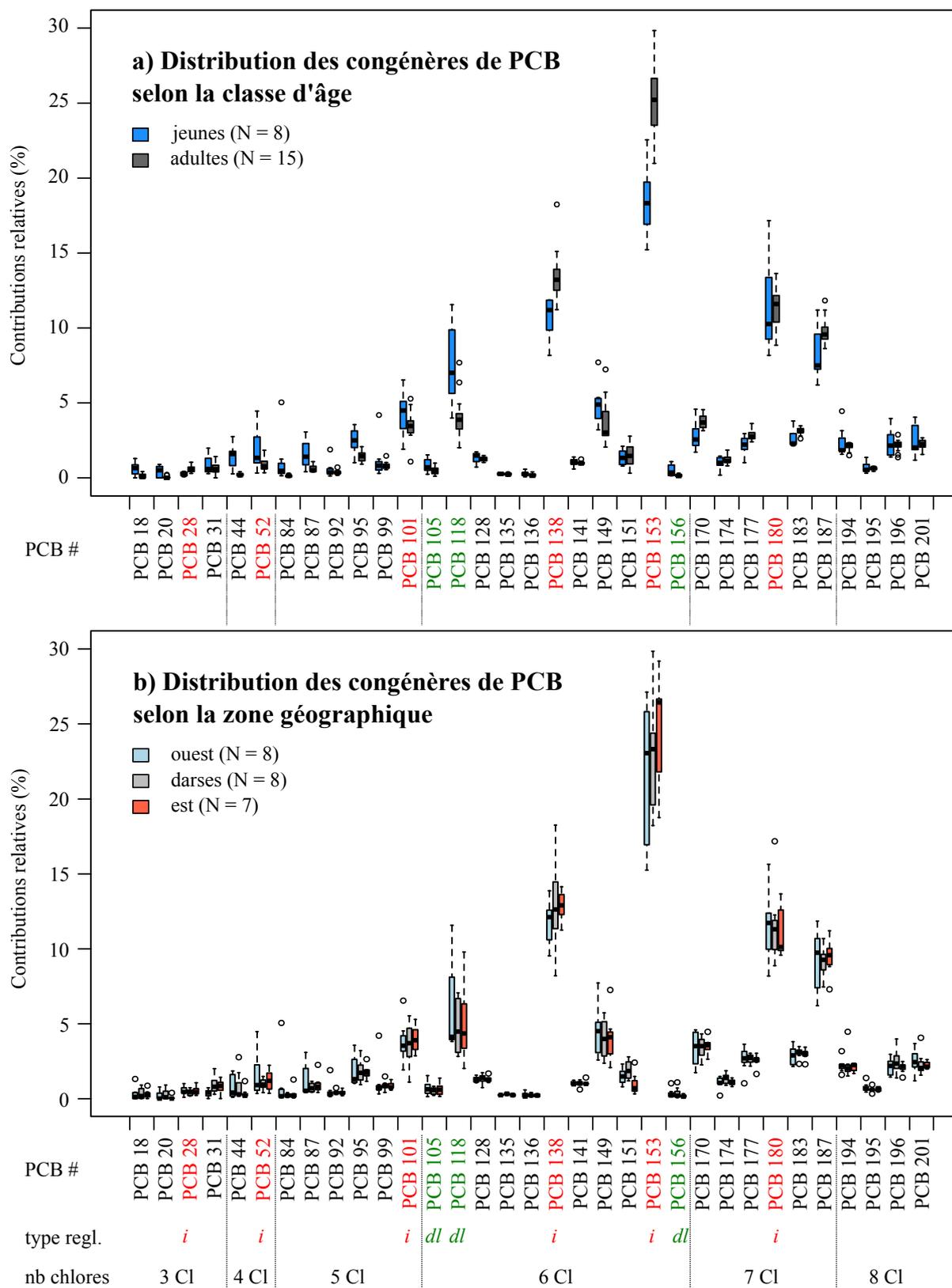


Figure 14. Distributions relatives des 33 congénères de PCB détectés (sur 42 recherchés) dans l'ensemble des congères prélevés dans le Golfe de Fos, a) selon la classe d'âge, b) selon leur localisation géographique.

Type regl : Définition réglementaire du type de PCB, « i » PCB indicateur et « dl » PCB dioxin-like (PCB-DL)

nb chlores : Nombre d'atomes de chlore porté par chaque congénère

Description des « boîtes à moustaches » ou « boxplots » : voir Figure 9.

VIII- POLYCHLOROBIPHENYLES, DIOXINES ET FURANES

1. Aspects généraux sur les résultats et concentrations en PCB totaux

Les analyses en PCB ont porté sur 42 congénères contenant 3 à 8 atomes de chlore (Cl), incluant entre autres les 6 PCB indicateurs, PCB_i (PCB 28, 52, 101, 138, 153 et 180) ainsi que les 12 PCB de type dioxine, PCB-DL (PCB 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, 189).

Chaque analyse a été répétée deux fois à partir de l'étape d'extraction des tissus séchés et broyés. Cette répétition de l'ensemble de la phase de préparation et d'analyse des échantillons permet de caractériser l'erreur de mesure sur la base des écarts-types calculés. Sur la somme des 42 PCB, l'écart-type moyen varie entre 0,3 et 26 % (11,5 % en moyenne), traduisant une très bonne fiabilité des résultats. Pris individuellement, les congénères présentent un écart-type moyen de 20,5 %, également synonyme d'une bonne précision des mesures.

Les teneurs totales en PCB varient entre 13,6 et 52,5 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids total (ou entre 2,6 et 24,3 mg.kg^{-1} de matière grasse), soit en moyenne 26,8 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids total (8,9 mg.kg^{-1} mat. gr.). Afin de comparer sur une base commune de congénères, on considère les PCB indicateurs qui comptent ici pour 7,2 à 28,7 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids total. Ces concentrations sont du même ordre de ce qui a été observé dans des congres prélevés le long des côtes italiennes, en mer Ionienne (10,2 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids total) [Storelli et al. 2012] et en Adriatique (14,1 à 23,1 mg.kg^{-1} poids total) [Storelli et al. 2003; Storelli et al. 2011], ou plus récemment dans des merlus au large de Barcelone [Moralada-Cibrián et al. 2015]. Ces niveaux, qui montrent une imprégnation importante des congres, restent toutefois dans la moyenne des concentrations observées dans la plupart des poissons étudiés en Méditerranée occidentale depuis une vingtaine d'années [Dierking et al. 2009].

Les concentrations totales en PCB (listées en annexe, Annexe 4. Résultats détaillés pour les PCB) montrent une forte corrélation avec la teneur en matière grasse des individus ($R = 0,71$; $p < 0,001$) confirmant la tendance de ces polluants organiques à s'accumuler préférentiellement dans la matière grasse des congres. On peut noter que les PCB-DL ne présentent au contraire aucune corrélation avec la teneur en matière grasse ($p > 0,5$), toutefois ils ne comptent que pour 6 % en moyenne de la totalité des PCB. C'est pourquoi les PCB-DL n'ont pas d'impact sur la corrélation des PCB totaux avec la matière grasse. Par conséquent, et afin de faciliter les comparaisons des résultats avec la littérature et la réglementation, les résultats seront généralement exprimés à la fois par rapport au poids total ainsi qu'à la matière grasse.

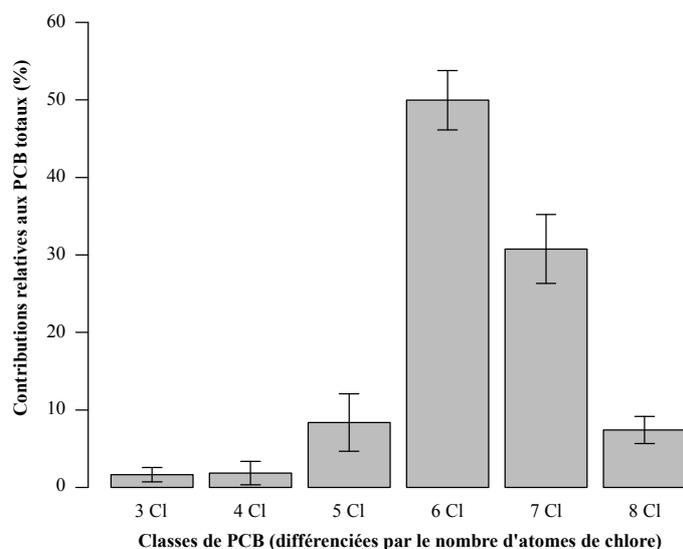


Figure 15. Contributions relatives des classes de PCB selon le nombre d'atomes de chlore qu'ils portent.

Les barres d'erreur indiquent les écarts-types (N = 23).

2. Profils des congénères de PCB

Parmi les 42 congénères recherchés, 9 n'ont jamais été détectés. Ces derniers (PCB 77, 81, 126, 169, 114, 123, 157, 167, 189) font tous partie des 12 PCB-DL, dont notamment les congénères PCB 126 et PCB 169 qui sont considérés comme les PCB-DL les plus toxiques. Les 33 autres congénères ont été détectés dans la totalité des échantillons, à l'exception des PCB 18 (détectés dans 17 des 23 échantillons), PCB 20 (10 sur 23) et PCB 31 (21 sur 23).

Les PCB dont le taux de chlore est élevé (hexa- et hepta-chlorés, 6-Cl et 7-Cl) sont les plus représentés, contribuant pour 81 % à l'ensemble des PCB (Figure 15). Cela indique que les filets de congres reflètent une imprégnation à des PCB peu dégradés, et dont la composition est proche de celle des mélanges commerciaux initiaux. Une distribution similaire a été observée dans la sole sur des sites proches (Marseille, Saintes-Marie-de-la-Mer), mais avec une prédominance des PCB penta- et hexa-chlorés (5- et 6-Cl), en 2009 [Dierking et al. 2009]. L'origine des PCB rencontrés dans les filets de congre et dans les soles de la région pourraient confirmer la persistance de la contamination aux PCB dans les sédiments du golfe et alentour.

Le congénère le plus représenté est le PCB 153, contribuant pour 23 % en moyenne (min 15 % - max 30 %) à l'ensemble des congénères. Il est suivi des PCB 138, PCB 180, PCB 187 et PCB 118 (12 %, 11 %, 9 % et 5 % en moyenne, respectivement), ce qui porte à environ 60 % la somme de ces 5 congénères parmi les 42 molécules recherchées, comme on peut le voir sur la Figure 14. Les autres congénères ont tous des contributions inférieures à 5 % chacun. En ce qui concerne ces 5 congénères prédominants, leur distribution est comparable à ce qui a été observé dans la sole à Marseille et aux Saintes-Marie-de-la-Mer [Dierking et al. 2009], et semble également proche des résultats obtenus dans les congres des côtes italiennes [Storelli et al. 2003; Storelli et al. 2012]. La distribution des congénères corrobore l'hypothèse de l'exposition à des PCB peu dégradés et issus principalement de matériel de type transformateurs électriques, fluides industriels et plastifiants, plutôt que des condensateurs pour lesquels les PCB employés possèdent en moyenne 3 ou 4 atomes de chlore seulement. Ce profil en PCB dans les congres suggère également qu'ils pourraient être issus des sédiments où la réactivité est lente, 6 ans en moyenne [Gouzy & Brignon 2011], constituant ainsi un réservoir de PCB. On ne peut toutefois écarter l'hypothèse qu'un apport de PCB par d'autres sources se poursuive aujourd'hui et contribue à l'exposition des congres.

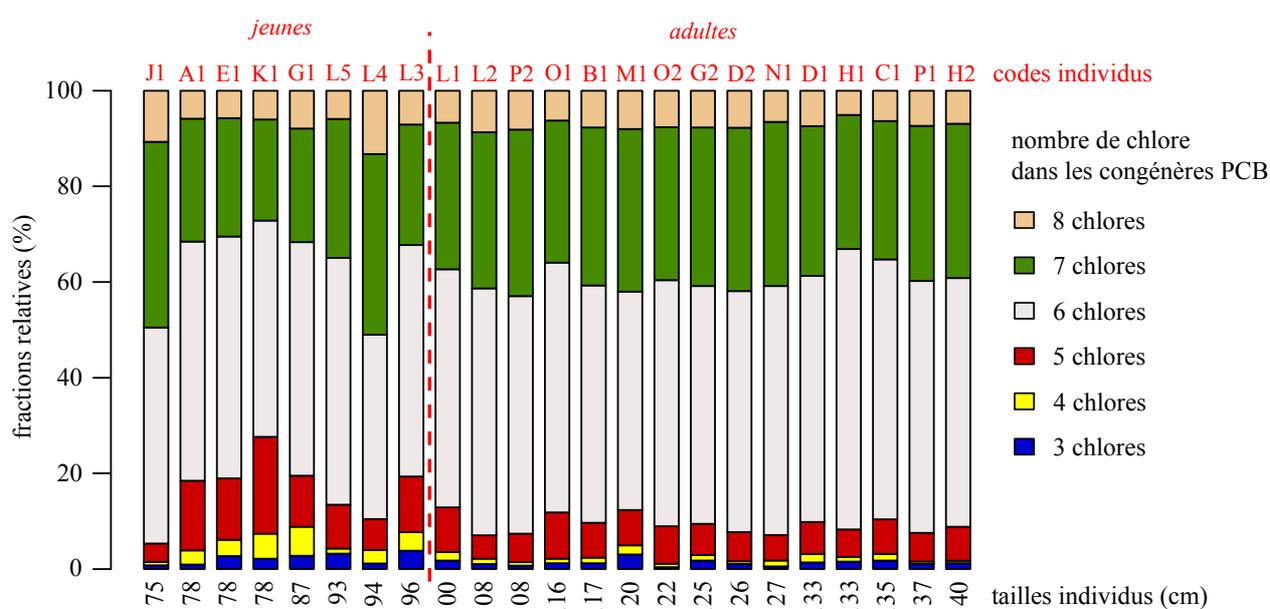


Figure 16. Distribution des classes de PCB (différenciées par leur nombre d'atomes de chlore) dans les filets de chacun des 23 individus.

3. Bioaccumulation

Les concentrations totales en PCB sont équivalentes chez les individus jeunes (taille < 100 cm) et adultes (> 100 cm), qu'elles soient exprimées par rapport au poids brut ou à la quantité de matières grasses (Mann-Whitney : $p > 0,5$). D'autre part, on ne trouve aucune corrélation entre l'imprégnation en PCB et la taille ou encore le rapport isotopique $\delta^{15}\text{N}$ caractéristique du niveau trophique ($p > 0,1$), que les concentrations soient rapportées au poids total ou à la matière grasse. Ces résultats indiquent une absence de phénomène de bioaccumulation des PCB par les congres dans les filets, que ce soit par effet de bioconcentration (accumulation avec l'âge) ou de biomagnification (accumulation *via* la chaîne alimentaire).

Malgré des concentrations moyennes en PCB totaux équivalentes chez les individus jeunes et adultes, on peut remarquer des différences significatives pour certains congénères, comme le montre la Figure 14a. Les proportions des congénères faiblement chlorés (PCB 18 à PCB 118, $p = 0,005$ pour ce dernier) sont presque systématiquement plus élevées chez les jeunes que chez les adultes. Par opposition, les congénères PCB 138 et PCB 153 sont nettement plus élevés chez les individus adultes ($p = 0,2$ et $p = 0,08$, respectivement). Les profils demeurent toutefois comparables, et il est ainsi difficile d'étayer une hypothèse robuste pour expliquer ces variations.

Ceci d'autant plus que la disparité dans les contributions des différents congénères est plus élevée chez les jeunes (Figure 16). Au contraire, les individus adultes présentent des répartitions pratiquement identiques. On peut donc considérer que la grande homogénéité dans les profils des individus adultes (taille > 100 cm) montre leur pertinence à être utilisés pour l'évaluation de l'exposition du milieu marin aux PCB.

4. Distribution géographique

Les concentrations totales en PCB dans les filets de congres sont similaires dans les trois zones définies dans le chapitre V- 4 (ouest, darses, est du Golfe de Fos), comme on peut le voir sur les représentations cartographiques de la Figure 17, quelle que soit l'unité employée (poids brut ou matière grasse : $p > 0,1$). La répartition des congénères est également équivalente dans les trois zones délimitées, comme le montre de manière assez remarquable la Figure 14b.

Cette distribution uniforme, au niveau des concentrations totales et de profils, est cohérente avec une origine principale liée aux apports du Rhône, dont le panache diffuse dans l'ensemble du Golfe de Fos, y déposant d'importantes quantités de particules et de PCB associés, comme le montrent les modélisations de Pinazo et al. [2013] pour le PCB 153 dans différentes conditions météorologiques. Il est toutefois impossible de connaître les parts respectives des dépôts récents et plus anciens dans l'imprégnation des congres. L'homogénéité des profils et des concentrations, en l'absence apparente de phénomènes de bioaccumulation dans les muscles de congres, pourrait privilégier une accumulation des PCB par l'alimentation de proies vivant sur le fond.

Quoi qu'il en soit, la teneur en matière grasse est le paramètre le plus influent sur les concentrations en PCB, suggérant l'analyse de tissus gras pour mieux cibler les PCB.

5. PCB dioxin-like (PCB-DL), dioxines et furanes

Malgré la présence de plusieurs industries émettrices de dioxines et furanes dans l'atmosphère sur le pourtour du Golfe de Fos, aucun composé de ce groupe n'a été détecté dans les filets de congre. Les dioxines/furanes (PCDD/F) sont généralement peu représentés dans les organismes marins, avec des concentrations largement inférieures aux PCB dioxin-like (PCB-DL). Dans des congres prélevés en mer Adriatique, ils sont 100 fois moins concentrés que les PCB-DL [Storelli et al. 2011], et ils n'ont pas été détectés dans des anguilles d'un étang côtier italien [Burroni et al. 2009].

Parmi les 12 PCB coplanaires, réglementés comme PCB de type « dioxine » (PCB dioxin-like, PCB-DL), seuls 3 congénères ont été détectés. Le PCB 118 est le plus représenté, largement au dessus des PCB 105 et PCB

156. Cette représentation des 3 congénères est proche de celles relevées par plusieurs études conduites sur les côtes italiennes [Storelli et al. 2003; Storelli et al. 2011; Storelli et al. 2012]. Ces 3 PCB-DL ne figurent pas parmi les plus toxiques et conduisent à un équivalent toxique (ITEQ-OMS 2005) de $0,05 \text{ ng.kg}^{-1}_{\text{TEQ-OMS2005}}$ en moyenne (min - max : $0,02 - 0,10 \text{ ng.kg}^{-1}_{\text{TEQ-OMS2005}}$). Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles retrouvées dans les filets de congros des côtes italiennes ces dernières années [Storelli et al. 2003; Storelli et al. 2011; Storelli et al. 2012].

6. Réglementation

La réglementation européenne concernant les denrées alimentaires [EU 2011c] fixe des valeurs limites dans la chair musculaire de poisson pour les PCB indicateurs ($75 \mu\text{g.kg}^{-1}$ poids brut) et les PCB-DL ($6,5 \text{ ng.kg}^{-1}_{\text{TEQ-OMS2005}}$ pour la somme des PCB-DL et des dioxines/furanes PCDD/F).

Les concentrations en PCB indicateurs varient ici entre $7,2$ et $28,7 \mu\text{g.kg}^{-1}$ poids brut ($14,2 \mu\text{g.kg}^{-1}$ poids brut en moyenne), et sont donc toutes inférieures à la réglementation. Comme indiqué précédemment, les valeurs équivalentes toxiques en PCB-DL sont faibles (min : $0,02$ - max : $0,10 \text{ ng.kg}^{-1}_{\text{TEQ-OMS2005}}$) et largement inférieures au seuil réglementaire, d'autant que les PCDD/F n'ont pas été détectés.

Les PCB indicateurs constituent $52,5 \pm 4,1 \%$ en moyenne des PCB totaux mesurés dans les congros, en accord avec l'hypothèse du texte réglementaire [EU 2011c]. Les PCB-DL représentent eux, seulement $6,2 \pm 2,5 \%$ des PCB totaux. On peut noter des différences significatives dans ces contributions relatives entre individus jeunes et adultes ($p < 0,001$). Les PCB indicateurs constituent une part plus importante des PCB totaux chez les adultes que les jeunes ($55,2 \%$ et $47,3 \%$ en moyenne, respectivement), inversement les PCB-DL sont plus représentés chez les jeunes que les adultes ($9,0 \%$ et $4,7 \%$ en moyenne, respectivement). Comme indiqué dans le paragraphe précédent, il est possible que le métabolisme ait une influence sur l'accumulation des PCB-DL dans les filets de congros, entraînant des concentrations supérieures chez les jeunes. On obtient par conséquent une part plus importante des PCB-DL dans ces individus, et par conséquent une proportion plus faible pour les PCB indicateurs.

7. Conclusions sur les PCB et aspects toxicologiques

La contamination des filets de congros du Golfe de Fos n'est pas particulièrement élevée (elle reste inférieure aux seuils réglementaires), mais nécessite tout de même une certaine vigilance. Contrairement à ce qui pouvait être attendu, les PCB n'ont révélé aucun phénomène de bioaccumulation dans les filets de congros. La localisation géographique (dans les limites de l'étude, à savoir le Golfe de Fos) n'est pas non plus déterminante dans le niveau de concentration des PCB observés. Hormis un éventuel effet du métabolisme sur les concentrations en PCB-DL dans les filets de congros, les niveaux en PCB totaux sont distribués de manière homogène dans l'ensemble des individus. Ils pourraient provenir d'une contamination des sédiments du Golfe de Fos ou éventuellement d'un apport continu par les entrées du Rhône dans le golfe, mais cela reste à vérifier par des mesures in situ.

L'OMS ne présente pas de valeur limite tolérable pour les PCB, recommandant simplement une exposition minimale, à l'exception des PCB-DL qui entrent dans les limites tolérables des dioxines/furanes (PCDD/F) [WHO 2011]. En considérant une consommation de $26,2 \text{ g.jour}^{-1}$ de poisson démersal [AFSSA 2009], on obtient, en moyenne, un apport calculé en équivalents toxiques (ITEQ-OMS2005) de $0,02 \text{ pg.jour}^{-1}$ et par kg de poids corporel (noté $\text{pg.kg}^{-1}\text{pc.jour}^{-1}$ pour une personne de 70 kg). Étant donné que les PCDD/F n'ont pas été détectées et sont donc considérées comme négligeables, cela représente $2,6 \%$ de l'estimation INERIS d'apport journalier tolérable en PCB-DL + PCDD/F ($0,7 \text{ pg.kg}^{-1}\text{pc.jour}^{-1}$) [INERIS 2009]. Les principales inquiétudes concernent donc les PCB plutôt que les PCB-DL dans le milieu marin.

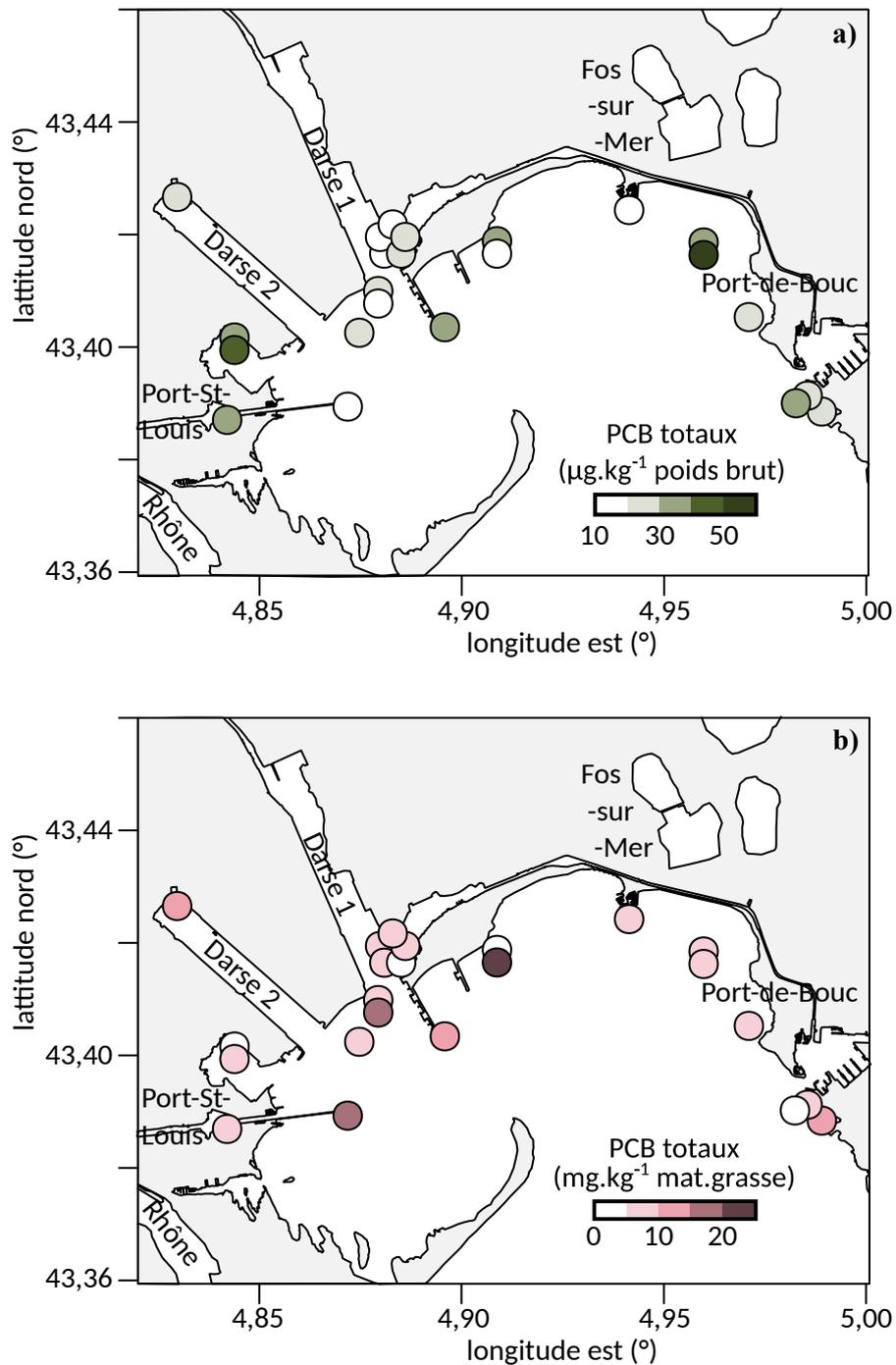


Figure 17 : Concentrations en PCB totaux (42 congénères), exprimées en $\mu\text{g.kg}^{-1}$ de poids brut et en mg.kg^{-1} de matière grasse dans les filets de congres selon leur localisation dans le Golfe de Fos.

IX- PESTICIDES

1. Généralités

Au cours de cette étude, 7 pesticides de la famille des insecticides/acaricides organochlorés et un insecticide organophosphoré (diazinon) ont été mesurés dans les muscles de congres. De plus, certains métabolites du DDT (DDE et DDD) et de l'heptachlore (isomères époxydes A et B) ont aussi été analysés. Les 7 organochlorés recherchés ici sont aujourd'hui interdits, depuis les années 70 (DDT) ou les années 90 (lindane ou γ -HCH, heptachlore, aldrine, endrine et dieldrine) et 2007 (endosulfan). Seul le diazinon est toujours autorisé et employé aujourd'hui.

Tableau 5. Gammes de concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ poids brut) mesurées dans les congres pêchés en 2012 dans le Golfe de Fos comparées à celles mesurées lors de précédentes études en Camargue (Etang de Vaccarès) dans des muscles d'anguilles [Ribeiro et al. 2005] et aux Saintes-Maries-de-la-Mer (SMM) et Marseille (MRS) dans des muscles de soles [Dierking et al. 2009].

Composé	Type (interdiction)	Congre – Fos moyennes min-max	Anguille – Camargue moyennes* (gamme) 2003	Sole MRS/SMM moyennes* 2008
Diazinon	Insect. OP (autorisé)	0,59 0,16 – 1,24		9,2 / 17
Endosulfan I	Insect. OC (2007)	0,84 0,01 – 5,06	14 - 33	
Endosulfan II	Insect. OC (2007)	1,64 0,47 – 3,86	23 - 28	
Lindane (γ -HCH)	Insect. OC (1998)	0,24 0,12 – 0,59	30 - 73	4,4 / 9,4
Heptachlore	Insect. OC (1992)	0,40 0,01 – 4,24	0,65 – 10	6,6 / 12
Heptachlore-epoxydes A+B	Métabolite heptachlore	0,54 0,11 – 5,56	6,5 - 14	0,08 – 0,60
Aldrine	Insect. OC (1992)	0,11 0,003 – 0,35	11 - 20	5,6 – 9,0
Dieldrine	Insect. OC (1992) & métabolite aldrine	0,32 0,01 – 1,54	6,6 – 10	1,4 – 2,6
Endrine	Insect. OC (1992)	0,11 0,01 – 0,42	10 - 18	
DDT	Insect. OC (1972)	nd		nd
DDE	Métabolite DDT	nd		2,5 – 2,6
DDD	Métabolite DDT	nd		1,3 – 2,1

* Rapportées au poids total pour une teneur en eau de 75 %. OC : organochloré. OP : organophosphoré.

Les concentrations mesurées sont résumées dans le Tableau 5, et détaillées en Annexe (Annexe 5. Résultats détaillés pour les pesticides organochlorés) pour chacun des 24 congrès analysés. Par souci d'homogénéité avec la littérature et avec la présentation des autres résultats de l'étude sur les polluants organiques, il a été choisi d'exprimer ici les concentrations en pesticides par rapport au poids brut des poissons.

Le DDT et ses métabolites DDE et DDD n'ont été détectés dans aucun poisson, indiquant que ce polluant n'est plus suffisamment présent dans l'environnement pour atteindre le congre en fin de chaîne alimentaire. Certaines observations réalisées ces dernières années dans divers poissons de Méditerranée [Ribeiro et al. 2005; Dierking et al. 2009; Moraleda-Cibrián et al. 2015] et également dans le congre en mer Ionienne [Storelli et al. 2012], montraient la forte prépondérance de ses métabolites (DDE et DDD) par rapport au DDT et donc son déclin dans l'environnement en Europe méditerranéenne, 30 ans après son interdiction. Les résultats obtenus ici semblent confirmer la poursuite de ce déclin du DDT dans l'environnement méditerranéen.

Les autres insecticides ont, en revanche, tous été détectés dans l'ensemble des 24 poissons analysés. Le diazinon et l'endosulfan présentent les concentrations les plus élevées dans les muscles de congrès pêchés lors de la présente étude, ce qui est cohérent avec leur utilisation actuelle (diazinon) ou leur interdiction récente (endosulfan) comparé aux autres pesticides analysés (Tableau 5). D'autre part, on relève des écarts très importants pour certains pesticides, avec un facteur supérieur à 100 entre valeurs minimales et maximales (endosulfan I, heptachlore, aldrine et dieldrine), inversement, le diazinon et le lindane montrent des niveaux relativement homogènes.

La moitié des composés sont relativement bien corrélés entre eux ($0,51 < R < 0,85$ pour les endosulfan, l'heptachlore et l'époxyde A, l'adrine et l'endrine), et aucun ne présente de corrélation avec la teneur en matière grasse à l'exception de l'endosulfan II ($R = 0,67$).

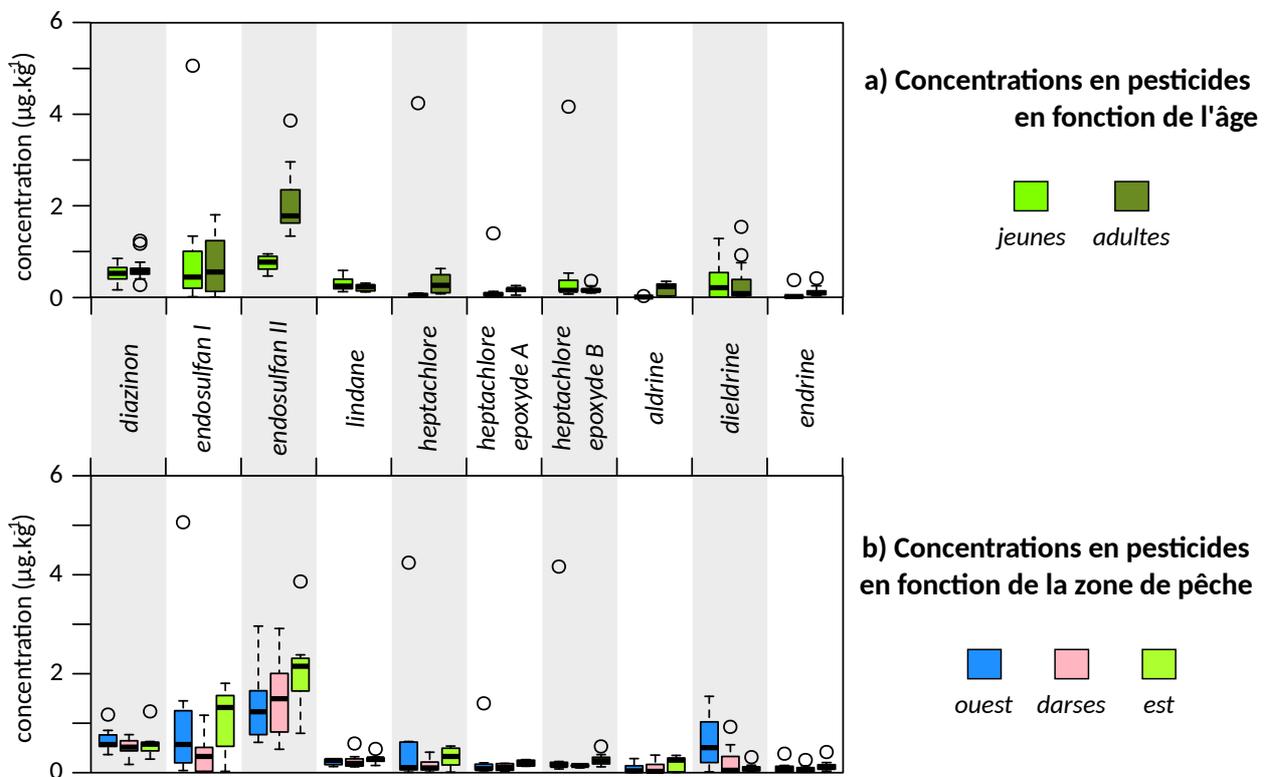


Figure 18. Concentrations ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids brut) en pesticides et certains métabolites, a) en fonction de l'âge des congrès et b) en fonction de la zone du Golfe de Fos où ils ont été pêchés.

L'ensemble des pesticides mesurés ici présente des concentrations très inférieures à celles retrouvées dans des anguilles de Camargue analysées en 2003 par Ribeiro et al. [2005]. Des soles des baies de Marseille et des Saintes-Marie-de-la-Mer prélevées en 2008 présentent également des concentrations très supérieures à celles des congres de Fos prélevés en 2012, à l'exception des métabolites de l'heptachlore [Dierking et al. 2009]. Cela indique que les congres sont moins exposés, soit en raison de concentrations plus faibles dans les eaux du Golfe de Fos (par rapport à la Camargue notamment), soit en raison des différences d'alimentation entre les congres (crustacés, poissons) et les soles (polychètes, bivalves). A l'exception du diazinon, tous les pesticides mesurés sont interdits d'utilisation en France depuis les années 90. Les concentrations plus faibles observées ici peuvent donc aussi être le résultat d'un début de décroissance de ces substances dans l'environnement.

2. Bioaccumulation

La Figure 18a montre les concentrations des différents pesticides dans les individus jeunes (< 100 cm) et les individus adultes (> 100 cm). Celles-ci sont généralement plus élevées chez les adultes que chez les jeunes, même s'il existe une certaine disparité selon la substance considérée. Aussi, un individu jeune présente des concentrations en pesticides particulièrement élevées (illustrées par les cercles de « valeurs extrêmes » sur la Figure 18a pour l'ensemble des pesticides à l'exception du lindane et du diazinon). Il est très improbable que ces concentrations soient liées à un aspect de bioaccumulation (par l'âge ou chaîne alimentaire). Or, comme les valeurs extrêmes perturbent l'analyse statistique des résultats, cet individu n'a pas été pris en compte dans les calculs statistiques suivants (corrélations, valeurs-p).

De façon plus détaillée, une accumulation nettement plus forte de plusieurs pesticides (endosulfan, heptachlore, aldrine et endrine) est observée chez les adultes. Toutefois, aucune corrélation n'existe entre les concentrations en pesticides et la position dans la chaîne alimentaire représentée par la valeur du ratio $\delta^{15}\text{N}$ ($p > 0,1$). Ils ne semblent donc pas bio-magnifiés dans la chaîne alimentaire. En revanche, ils présentent des corrélations positives avec la taille des individus, notamment l'endosulfan II ($R = 0,78$; $p = 2,2 \cdot 10^{-5}$) et l'heptachlore ($R = 0,47$; $p = 0,026$). Cela suggère une bioaccumulation constante des pesticides endosulfan II et heptachlore au cours de la vie des individus. L'absence de lien pour l'endosulfan I peut s'expliquer par sa plus forte réactivité, introduisant un plus grand nombre de paramètres dans l'évolution de ses concentrations dans le milieu marin. Les corrélations avec la taille (ou le poids) des individus sont moins significatives pour l'aldrine et l'endrine ($p = 0,056$ et $0,140$, respectivement). Les différences entre individus jeunes et adultes sont pourtant très marquées et montrent un saut de concentration entre jeunes et adultes. Un changement dans le mode de vie (alimentation par exemple) ou le métabolisme des congres pourrait induire ce saut de concentration plutôt qu'une augmentation plus monotone qui traduit la bioaccumulation de l'endosulfan II par exemple. De la même façon, une rupture avait été observée entre jeunes et adultes en terme de variabilité dans les profils de PCB, les jeunes présentant des profils plus variables que les adultes.

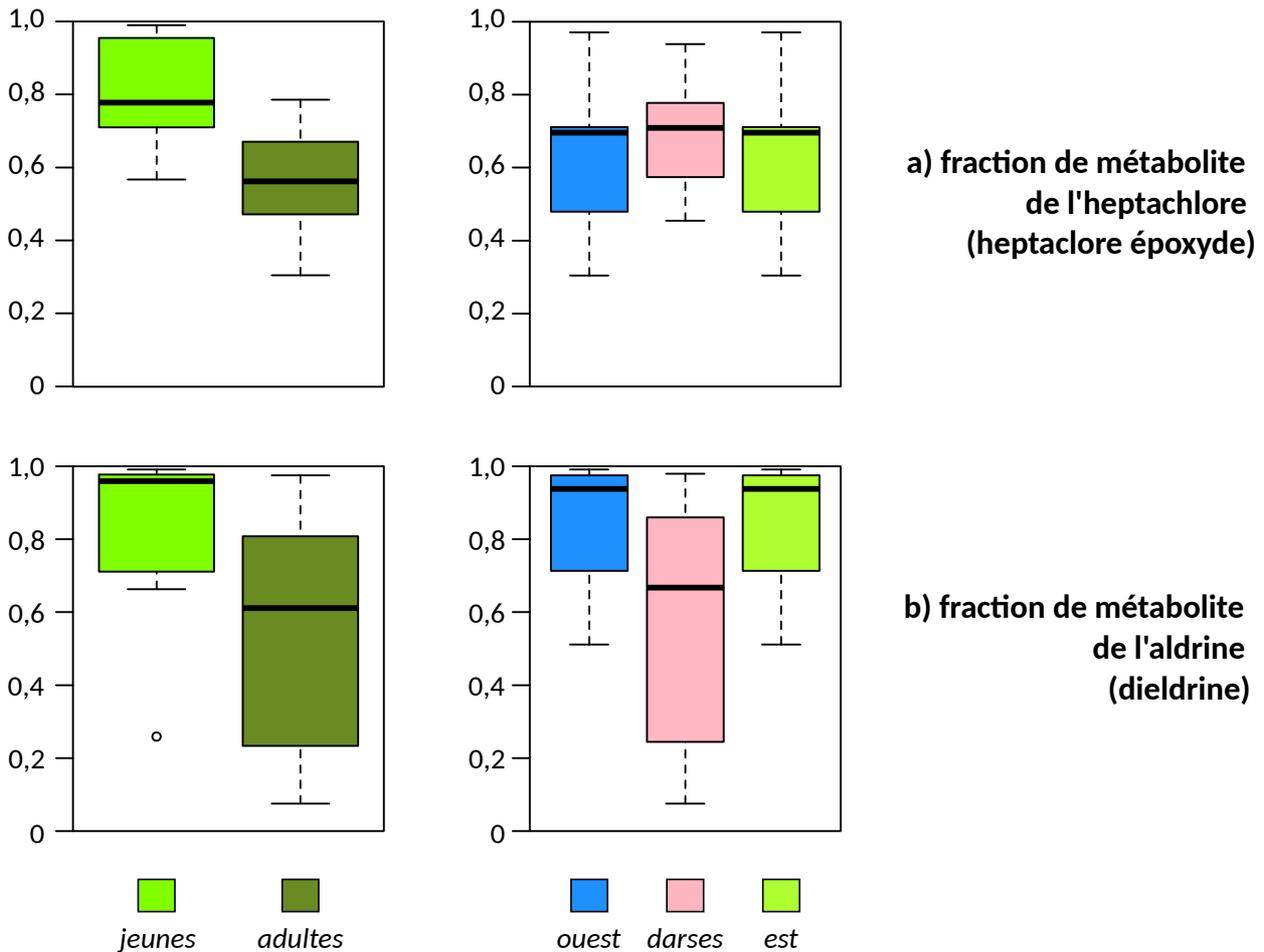


Figure 19. Proportions de métabolites a) de l'heptachlore et b) de l'aldrine dans les résidus de ces familles de pesticides mesurés dans les muscles de congres en fonction de leur âge et de leur localisation géographique.

Les 3 autres pesticides étudiés (diazinon, lindane et dieldrine) présentent des concentrations comparables entre adultes et jeunes individus. Cela va dans le sens d'une contamination homogène du golfe pour le diazinon et le lindane ainsi qu'une absence de bioaccumulation et de biomagnification. Pour la dieldrine, il faudra vérifier l'impact de la zone géographique. Mais, quoi qu'il en soit, l'interprétation des niveaux de concentration de ce pesticide est plus complexe en raison de son origine à la fois comme métabolite de l'aldrine et comme substance active de certains pesticides commerciaux. Distribution géographique

La répartition des concentrations en pesticides dans les filets de congres selon les zones géographiques, précédemment définies selon les valeurs du ratio isotopique $\delta^{13}\text{C}$ notamment, montre une distribution homogène pour la plupart des substances analysées Figure 18b. Cela traduit plutôt une contamination diffuse du golfe par les pesticides analysés, ce qui est cohérent avec leur interdiction depuis plusieurs années.

Seule la dieldrine semble présenter une préférence pour la zone « ouest » (Figure 18b), sans que ce soit réellement significatif ($p = 0,07$ avec la zone « est », et $p = 0,15$ avec la zone « darses »).

Toutefois, on peut noter une valeur très largement au-dessus des autres en zone « ouest » pour l'endosulfan I et l'heptachlore. Ces concentrations ont été mesurées dans le même individu, pêché à proximité du terminal céréalier de Tellines à Port-Saint-Louis-du-Rhône (station K) et celui-ci présente aussi des teneurs parmi les plus élevées en dieldrine et en endrine.

Malgré l'homogénéité des teneurs selon leur répartition dans le Golfe de Fos, la présence de sources ponctuelles fortes ne peut donc être exclue, même si une unique observation n'est certainement pas suffisante pour être généralisée à tous les poissons qui pourraient être pêchés à proximité du terminal céréalier.

3. Déclin de pesticides interdits

Les analyses de plusieurs pesticides étudiés ici (heptachlore, aldrine, DDT) sont accompagnées d'une mesure d'un ou plusieurs de leurs métabolites (heptachlore-époxydes, dieldrine, DDE/DDD, respectivement). Comme la part des métabolites augmente avec le temps, plus ou moins rapidement selon les propriétés de persistance de la substance, leur concentration comparée à celle de leur pesticide parent permet de mesurer l'avancée de leur éventuel déclin dans l'environnement. Il faut par ailleurs noter que ces métabolites peuvent aussi présenter une certaine toxicité, parfois même supérieure à celle du composé dont ils proviennent.

Dans la présente étude, les métabolites de l'heptachlore (époxydes A et B) sont majoritaires et constituent en moyenne 57 ± 14 % des substances de type heptachlore (heptachlore + métabolites) chez les individus adultes et même 81 ± 15 %, en moyenne, chez les jeunes Figure 19a. Cette prépondérance des époxydes montre que l'heptachlore qui se retrouve dans les congres a été métabolisé, ou du moins a réagi d'une manière ou d'une autre et donc entamé un certain déclin dans l'environnement. Ces valeurs sont proches de celles retrouvées dans des anguilles de Camargue [Ribeiro et al. 2005], mais à l'opposé de ce qui a pu être mesuré dans des soles du golfe du Lion [Dierking et al. 2009]. La différence significative ($p = 0,003$) observée entre les congres jeunes et adultes, comme cette différence avec les soles, suggère une différence dans les voies d'exposition ou dans la métabolisation de l'heptachlore. Le constat est très proche pour l'aldrine comparé à son principal métabolite, la dieldrine. La dieldrine représente 38 ± 25 % chez les adultes et 65 ± 27 % chez les jeunes par rapport à la somme "dieldrine + endrine" Figure 19b. Là encore, cela montre un certain déclin de l'aldrine (interdit depuis 1992) et sa transformation progressive en dieldrine. Le phénomène est plus intense chez les jeunes congres que chez les adultes, ce qui peut être le résultat d'un métabolisme plus rapide chez les jeunes ou d'une exposition à des résidus dans lesquels l'aldrine est déjà grandement transformé en dieldrine. La comparaison avec les autres études locales est très proche de ce qui est observé pour l'heptachlore, avec un taux de métabolisation faible chez la sole et comparable aux congres chez les anguilles [Ribeiro et al. 2005; Dierking et al. 2009].

De même, certains produits pesticides commerciaux sont composés de plusieurs molécules pouvant présenter des vitesses différentes de réaction dans l'environnement. C'est le cas ici pour l'endosulfan dont le mélange commercial était composé à 70 % du congénère « I » (ou A ou α) et 30 % du congénère « II » (ou B ou β), et il semble que ce dernier soit nettement plus persistant dans l'environnement, notamment les sols [Brignon & Gouzy 2006]. Par conséquent, la part du congénère endosulfan II, plus persistant, doit augmenter avec le temps par rapport à celle du congénère endosulfan I à une vitesse qui dépend des conditions du milieu où il se trouve notamment.

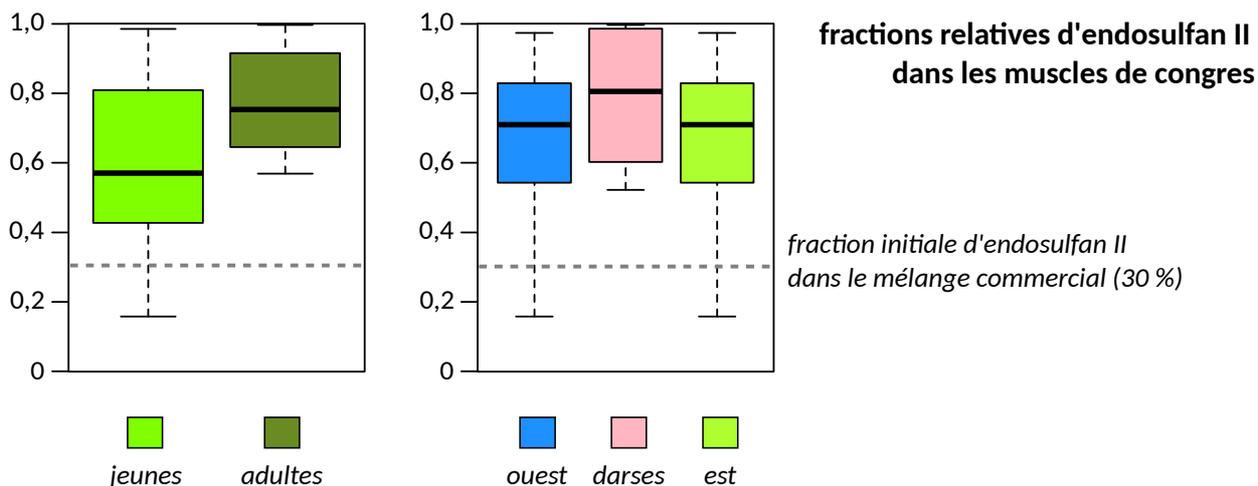


Figure 20. Proportions d'endosulfan II dans les tissus musculaires de congres en fonction de leur âge et de leur localisation géographique.

Ici l'endosulfan II représente $71 \pm 22\%$ de la somme des endosulfan I + II sans distinction significative selon l'âge des individus ou leur répartition géographique ($p > 0,1$, Figure 20). Les anguilles prélevées en Camargue en 2005 (donc avant l'interdiction de cette substance) montrent des proportions d'endosulfan II légèrement plus faibles, qui varient entre 40 et 60 % selon le site de pêche. Même si les données sont très insuffisantes ici, cela peut indiquer un début de déclin, d'autant que pour les autres pesticides étudiés, anguilles et congres présentent des taux de métabolisation similaires.

4. Réglementation

Actuellement, la réglementation européenne sur les pesticides impose des limites maximales de résidus (LMR) pour la plupart des denrées alimentaires (végétaux, animaux terrestres) à l'exception des poissons notamment. Afin de fournir malgré tout un point de référence, on considérera la LMR indiquée par défaut et qui s'applique à la plupart des denrées d'origine animale prise en compte par la réglementation, à savoir $10 \mu\text{g.kg}^{-1}$ [EU 2005]. Tous les pesticides analysés ici sont concernés, mais il faut noter que :

- pour l'endosulfan, elle s'applique à la somme des isomères I et II auxquels s'ajoute l'endosulfan sulfate qui n'a pas été mesuré ici,
- pour l'heptachlore, elle s'applique à la somme du pesticide parent et des époxydes A et B,
- pour l'aldrine et la dieldrine, elle s'applique à la somme des deux composés.

L'ensemble des analyses réalisées montre des valeurs inférieures à $1,6 \mu\text{g.kg}^{-1}$, à l'exception de l'endosulfan et du cas particulier identifié pour l'heptachlore. Ce dernier présente un niveau pour les résidus de la famille de l'heptachlore de $9,80 \mu\text{g.kg}^{-1}$ proche de la valeur référente considérée ici ($10 \mu\text{g.kg}^{-1}$).

Si le maximum observé pour les composés endosulfan I et II est de $6,01 \mu\text{g.kg}^{-1}$, de nombreux poissons présentent des valeurs supérieures à $2 \mu\text{g.kg}^{-1}$ et ces valeurs ne tiennent pas compte de l'endosulfan sulfate. Or, ce dernier a montré des concentrations très variables dans les anguilles de Camargue [Ribeiro et al. 2005], pouvant atteindre 5 fois la somme des endosulfan I + II. Par conséquent, des dépassements de la valeur référente admise ici ($10 \mu\text{g.kg}^{-1}$) sont tout a fait possibles pour plusieurs individus, notamment parmi les adultes et le cas particulier identifié à proximité du terminal céréalier.

X- SOUS-PRODUITS DE CHLORATION

Le Golfe de Fos est le réceptacle de plusieurs rejets d'eaux chlorées utilisées à des fins d'anti-fouling, notamment par les terminaux méthaniers, les centrales thermiques et les industries des secteurs sidérurgique et pétrochimique [Dao 2011; Boudjellaba 2014]. Ces rejets se concentrent notamment en darse 1 et au terminal méthanier Cavaou, ainsi que probablement à Lavéra. Quel que soit le procédé employé, il se forme lors du rejet en mer un certain nombre de composés chlorés et bromés. Les concentrations sont relativement limitées aux exutoires mais les flux mis en œuvre très importants (plusieurs milliers ou dizaines de milliers de $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Une étude menée en 2014 par l'Institut Écociroyen dans le Golfe de Fos a montré que certains de ces composés, appelés sous-produits de chloration (SPC), étaient dispersés et présents à des niveaux mesurables dans l'ensemble du golfe. Si les niveaux rencontrés dans les eaux du golfe ne sont pas directement dangereux pour la santé humaine, ils pourraient avoir un effet néfaste sur l'écosystème du Golfe de Fos [Boudjellaba et al. 2016].

Sur les 15 SPC recherchés dans les muscles de congres (4 trihalométhanes, 5 halophénols et 6 acides haloacétiques), seul le 2,4,6-tribromophénol (TBP) a été détecté. Cela est cohérent avec son facteur de bioconcentration nettement plus élevé que pour les autres SPC [Khalanski & Jenner 2012]. Les concentrations en TBP, détectées dans 10 individus sur les 15 analysés, varient entre 2,80 et 10,39 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de poids total. Elles ne présentent aucune corrélation avec la matière grasse, en contradiction avec l'hypothèse formulée par certains auteurs que ce type de composé serait mieux accumulé dans les tissus gras [Whitfield et al. 1998; Chung et al. 2003]. Aucun phénomène de bioaccumulation avec l'âge ou de biomagnification avec la chaîne trophique n'est décelé, sur la base de l'absence de corrélations avec la taille, le poids ou le rapport isotopique $\delta^{15}\text{N}$ mesurés.

En revanche, la Figure 21 indique que la situation géographique des individus pourrait avoir une influence importante sur la teneur de leurs muscles en TBP. Sur la Figure 22, on peut, de plus, constater que cette distribution géographique dans les darses coïncide avec la présence de TBP dans l'eau pour au moins une campagne de prélèvements d'eau de mer en 2014. Pour les stations où des prélèvements d'eau ont été réalisés à proximité (individus B, G et P), on calcule un facteur de bioconcentration moyen BCF = 25 dans les tissus musculaires de congre [Boudjellaba et al. 2016].

La littérature indique des valeurs moyennes en TBP dans les tissus musculaires de poissons allant de 2,7 à 4,2 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de poids total chez certaines espèces de mérou (*Epinephelus areolatus*) et de sigan (*Siganus canaliculatus*), respectivement [Chung et al. 2003], et de 0,26 à 1,49 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de poids total chez certains carnivores pélagiques et benthiques, respectivement [Whitfield et al. 1998]. Des mesures récentes chez les cétacés montrent des valeurs comparables, de 0,1 à 2,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ de poids total [Nomiya et al. 2011]. Ces auteurs indiquent que le TBP peut provenir de sources naturelles (production algale) comme anthropique (retardateur de flamme et fongicide), mais se sont révélés incapables de privilégier l'une ou l'autre d'autant que le TBP est aussi suspecté d'être un métabolite de certains PBDE dans les chairs de poisson [Chung et al. 2003; Nomiya et al. 2011].

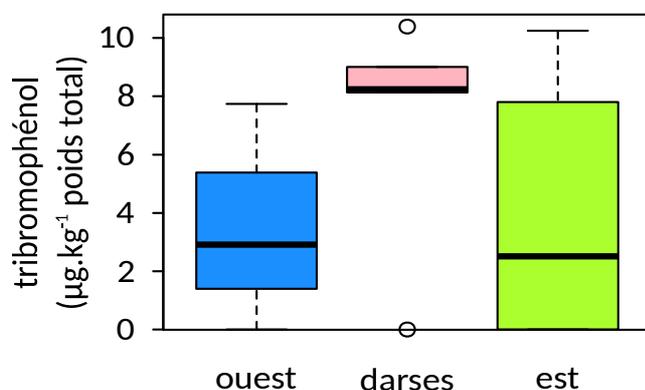


Figure 21. Concentrations en tribromophénol ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids total) dans les filets de congres en fonction de leur zone géographique.

Quoi qu'il en soit, les teneurs mesurées ici sont nettement supérieures, avec en moyenne $4,80 \mu\text{g kg}^{-1}$ de poids total. A cela s'ajoute une distribution géographique cohérente avec la position des rejets d'eaux de chloration. On peut donc raisonnablement affirmer que les teneurs mesurées en TBP dans les congres est essentiellement d'origine humaine et très probablement liée aux rejets industriels d'eaux de chloration [Boudjellaba et al. 2016].

Le TBP ne figure dans aucune réglementation alimentaire, toutefois de telles concentrations en TBP pourraient témoigner d'une possible toxicité des rejets chlorés sur les organismes marins et notamment sur les populations de poissons [Deng et al. 2010].

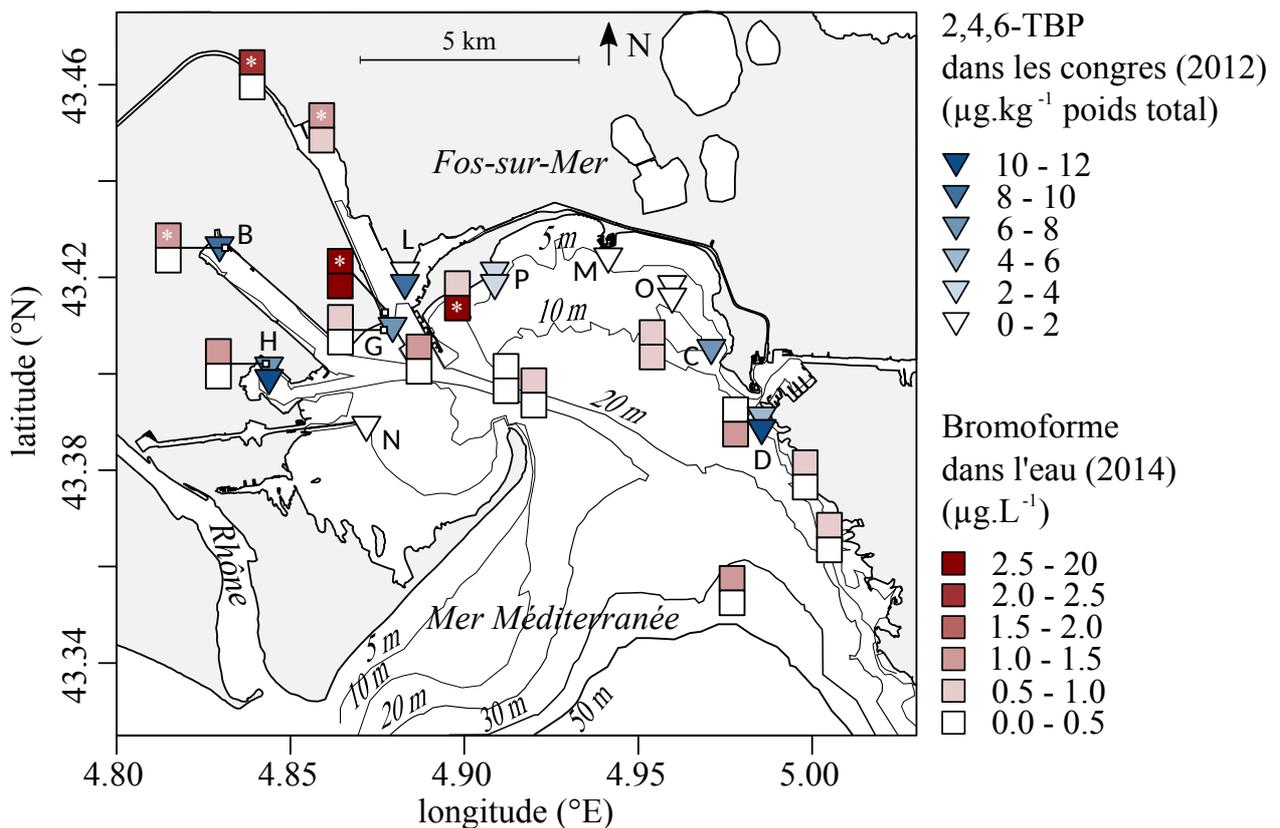


Figure 22. Répartition géographique des concentrations en TBP dans les muscles de congres (triangles). Les concentrations en bromoforme dans l'eau en surface (carrés supérieurs) et en profondeur (carrés inférieurs) sont aussi indiqués, et la présence de TBP ($1,4$ à $1,6 \mu\text{g.L}^{-1}$) est matérialisée par une étoile blanche.

Figure adaptée de Boudjellaba et al. [2016].

XI- CONCLUSIONS

1. Le congre comme bioindicateur : qualités et spécificités

Tableau 6. Récapitulatif des corrélations (coefficients R de Pearson, $p < 0,05$) et relations entre les paramètres descriptifs des poissons analysés et les concentrations en polluants mesurées dans leurs tissus musculaires.

	Matière grasse	Taille bioaccumulation	Différence ^a jeune vs adulte métabolisme, alimentation (...)	Ratio $\delta^{15}\text{N}$ biomagnification	Ratios ^b $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{15}\text{N}$ disparités géographiques
métaux					
Al	ns	-0,74	↘	ns	ns
As, Hg	ns	ns	ns	ns	→
Fe, Mo, Cr, Ni, Mn, Zn, Cu	ns	ns	ns	ns	ns
HAP					
HAP totaux	0,55	0,72	↗	ns	ns
congénères	-	-	oui	-	ns
PCB					
PCB totaux	0,79	ns	ns	ns	ns
congénères	-	-	oui & variabilité ↘	-	ns
PCB-DL	-	-0,55	↘	-0,41	ns
pesticides					
endosulfan	0,68	0,78	↗	ns	ns
heptachlore	ns	0,47	↗ (déclin)	ns	ns
aldrine	ns	0,41	↗ (déclin)	ns	ns
endrine	ns	ns	ns	ns	ns
dieldrine	ns	ns	ns	ns	ns
lindane	ns	ns	ns	ns	ns
diazinon	ns	ns	ns	ns	ns
Sous-produits de chloration					
TBP	ns	ns	-	ns	↑

ns : non significatif

- : non applicable ou sans objet

plus élevé : ↗ chez les adultes, ↘ chez les jeunes, → en zone est, ↑ en zone darse

^a : $p < 0,05$; ^b : $p < 0,1$

Les travaux présentés dans ce rapport portent sur un large éventail de contaminants analysés dans les filets de congres, de manière individualisée. Comme la mesure de plusieurs paramètres physiologiques des individus accompagne ces analyses (taille, poids, matière grasse, ratios isotopiques), il a été possible d'établir des rapprochements. Ceux-ci sont indispensables pour comprendre la nature et la localisation d'une éventuelle contamination, ses origines potentielles et la manière dont elle atteint le bout de la chaîne alimentaire que représente le congre. Ils permettent, d'autre part, de caractériser l'espèce *Conger conger* en tant que bioindicateur et de qualifier les informations qui sont transcrites au travers des diverses mesures effectuées.

Le Tableau 6 récapitule les liens significatifs ou l'absence de relation entre contaminants et caractères biologiques. On peut tout d'abord constater qu'à l'exception de la plupart des métaux (Fe, Mo, Cr, Ni, Mn, Zn et Cu) et de certains pesticides (endrine, dieldrine, lindane et diazinon), tous les polluants analysés peuvent être corrélés avec au moins un des paramètres biologiques considérés. Aussi, l'absence de corrélation ne signifie pas nécessairement qu'il n'y a pas d'impact mais avant tout qu'on a une contamination uniforme des congres du Golfe de Fos, que ce soit du point de vue géographique ou de la bioaccumulation.

Les variations géographiques ont été étudiées sur la base de 3 groupes d'individus. Ceux-ci ont été déterminés sur à partir de différences constatées pour les valeurs des ratios isotopiques du carbone ($\delta^{13}\text{C}$) et de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$), révélateurs notamment de la proximité d'un organisme avec des masses d'eaux de différentes origines (eaux douces continentales, eaux marines côtières ou hauturières). Des disparités géographiques notables ont ainsi pu être relevées pour 2 métaux, As et Hg, ainsi que pour le 2,4,6-tribromophénol (TBP), seul sous-produit de chloration détecté. On peut aussi ajouter qu'un individu pêché à proximité du terminal céréalier des Tellines à Port-Saint-Louis-du-Rhône présente des concentrations très élevées en plusieurs pesticides (heptachlore et endosulfan I). Cela montre, pour ces composés, la présence de sources spécifiques importantes sur le Golfe de Fos et la capacité de la présente étude à les révéler, ce qui est particulièrement notable à cette échelle et dans une unité géographique telle que le Golfe de Fos soumis à diverses entrées d'eaux douces et de nombreux rejets industriels. En revanche, pour les autres métaux, les PCB et les HAP, les origines multiples à la fois locales et extérieures entraînent probablement un effet d'uniformisation de leurs concentrations dans les muscles de congres.

En ce qui concerne l'effet de bioconcentration, plusieurs aspects ont été considérés, comme le montre le Tableau 6 : la bioaccumulation avec l'âge des individus (représentée par la taille des poissons), avec leur position dans la chaîne alimentaire (représenté par le ratio isotopique $\delta^{15}\text{N}$) et d'éventuels effets liés à des changements physiologiques ou comportementaux lors du passage à l'âge adulte.

Un effet d'accumulation est bien rencontré pour les HAP et 3 pesticides, cet effet étant donc lié à la durée d'exposition à ces polluants selon l'âge des individus (3 à 12 ans) ou, dans le cas des HAP, plus probablement à une métabolisation plus rapide chez les plus jeunes individus. En revanche, la plupart des métaux, les PCB et les autres pesticides ne montrent pas de phénomène de bioaccumulation. Cela peut traduire par exemple un temps de bioaccumulation nettement inférieur à l'âge des poissons (inférieur à 1 an *a priori*). On peut même noter l'effet inverse pour Al et les PCB-DL, probablement en lien avec le métabolisme des poissons.

Assez logiquement, on retrouve des différences marquées entre les deux groupes de populations, adultes et jeunes, pour les mêmes contaminants (HAP, endosulfan, heptachlore, aldrine, Al, et PCB-DL). Ces deux groupes ont été identifiés grâce à l'étude des ratios isotopiques de l'azote ($\delta^{15}\text{N}$) dont les valeurs sont significativement différentes, pour les individus de taille inférieure à 1 mètre (arbitrairement nommés « jeunes ») et les plus grands (nommés « adultes »).

La comparaison de ces deux groupes d'individus (jeunes et adultes) va même plus loin pour un certain nombre de contaminants. On relève ainsi des différences marquées également pour certains congénères particuliers de HAP, et donc des profils légèrement différents entre jeunes et adultes. Aussi, pour les pesticides heptachlore et aldrine, la comparaison des jeunes et des adultes montre le déclin apparent de

ces substances, interdites depuis les années 90, dans l'environnement local. A ceux-ci s'ajoutent aussi les profils de PCB (détail des congénères) qui diffèrent selon la classe d'âge des poissons, montrant en outre des résultats plus dispersés chez les jeunes, alors qu'aucune différence n'avait été observée pour les concentrations totales.

Pour conclure, ces nombreuses relations entre les concentrations en contaminants et les paramètres biologiques des congres montrent donc les capacités de cette méthodologie à :

- Révéler les impacts significatifs de sources prépondérantes au niveau d'une unité territoriale comme le Golfe de Fos (Hg, TBP, pesticides au terminal céréalier).
- Indiquer un déclin dans l'environnement de certains polluants persistants (pesticides interdits depuis plusieurs décennies).
- Améliorer notre connaissance des phénomènes d'accumulation et de métabolisation des polluants (HAP, pesticides).
- Démontrer la robustesse de la méthode en constatant, au contraire, l'absence de différence et l'uniformité des profils pour certains contaminants (PCB chez les adultes, HAP).

Ces caractéristiques confèrent au congre des qualités de bioindicateur de l'exposition aux contaminants chimiques dans le milieu marin, confirmant l'importance des caractéristiques écologiques comme la sédentarité, les aspects sexuels et le positionnement en fin de chaîne alimentaire.

L'étude présentée ici fournit de nombreuses informations sur les voies de transfert des polluants du milieu vers les chairs musculaires des congres. Elle permet ainsi de reproduire un tel travail avec un nombre réduit d'individus sans perdre *a priori* d'information. D'autre part, elle montre aussi l'intérêt de connaître au mieux le milieu et les organismes étudiés dans le cadre des études environnementales. Ces travaux incitent aussi à rechercher les niveaux de contamination chimique dans les tissus gras des congres ou plus encore chez d'autres espèces marines aux caractéristiques physiologiques différentes et pouvant donc refléter autrement l'exposition.

2. Profils d'exposition

a) Concept et méthodologie

Il a déjà été démontré que les contaminants chimiques pouvaient présenter dans les poissons des niveaux variables en fonction de leur exposition, et ainsi dégager des profils de contaminants, donc d'expositions caractéristiques. À terme, l'étude approfondie de ces profils peut permettre de retrouver le type d'exposition à laquelle un individu a été confronté et, par conséquent, les origines des contaminants [Dierking et al. 2009]. Toutefois, cela n'avait jamais été envisagé au sein d'une unité territoriale aussi réduite que le Golfe de Fos.

Les résultats de ce travail appliqué à la présente étude ont été obtenus par une analyse en composantes

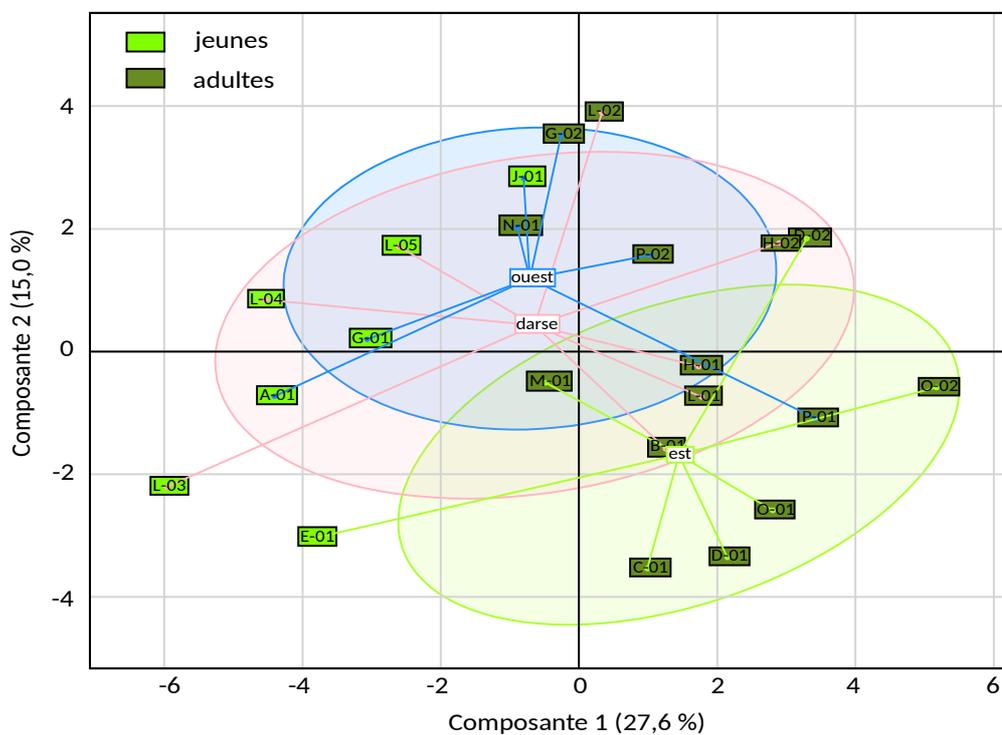
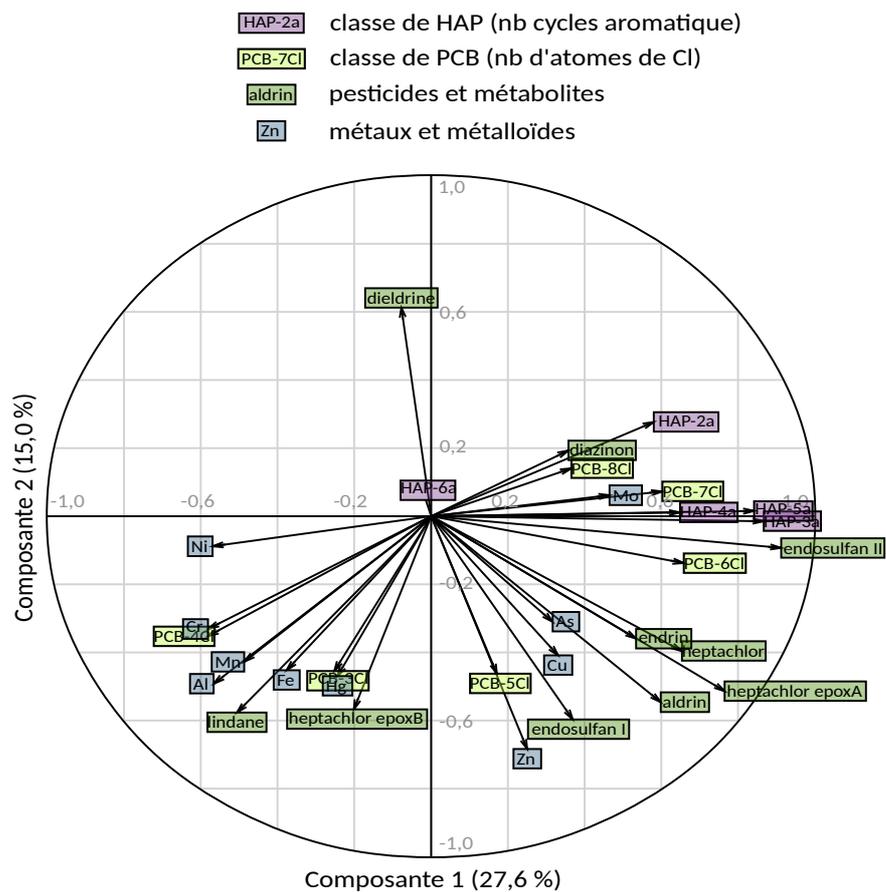


Figure 23. Analyse en composantes principales (composantes 1 et 2) normalisée pour tous les contaminants détectés (à l'exception du TBP) et de tous les individus analysés (à l'exception de K-01, hors limites en raison de ses concentrations élevées en pesticides).

vérifiée par de nouveaux travaux, sur les congres ou d'autres organismes marins, mais aussi sur le milieu (eau et sédiment).

3. Évaluation de l'impact toxicologique

a) Choix des doses journalières admissibles (DJA)

Tableau 7. Doses journalières admissibles retenues pour les éléments et composés qui ont été détectés dans les muscles de congres.

	DJA ($\mu\text{g.kgpc}^{-1}.\text{j}^{-1}$)	Type de donnée source	référence
métaux et métalloïdes			
Al	143	PTDI	[JECFA 2016]
As inorganique	0,3	RfD/MRL	[INERIS 2009]
Cr	300	TDI	[EFSA CONTAM Panel 2014]
Cu	140	TDI	[INERIS 2009]
Fe	800	PMTDI	[JECFA 2016]
Hg total	0,57	PTDI	[JECFA 2016]
Mn	60	TDI	[Concha et al. 2013]
Mo	4100	TDI	[WHO 2011]
Ni	2,8	TDI	[EFSA CONTAM Panel 2015]
Zn	300	PMTDI	[JECFA 2016]
HAP et PCB			
benzo(a)pyrène	0,005	DVS sans seuil	[INERIS 2009]
PCB	0,02	RfD/MRL	[INERIS 2009]
PCB-DL	$0,7.10^{-6}$ (ITEQ)	PTDI	[INERIS 2015]
pesticides			
aldrin	0,03	VTR	[ANSES 2016]
dieldrin	0,05	VTR	[ANSES 2016]
endrin	0,2	TDI	[EFSA 2015]
diazinon	0,2	TDI	[EFSA 2015]
endosulfan I+II	6	TDI	[EFSA 2015]
heptachlor et époxydes	0,1	TDI	[EFSA 2015]
lindane	0,01	VTR	[ANSES 2016]

Abbréviations : DJA : Dose journalière admissible, exprimée en $\mu\text{g.kgpc}^{-1}.\text{j}^{-1}$ microgrammes par kilo de poids corporel par jour - TDI : DJA - PTDI : DJA provisoire - PMTDI : DJA maximale provisoire - RfD : Dose de référence - MRL : Niveau de risque minimum - DVS : Dose virtuellement sûre - VTR : Valeur toxicologique de référence.

Organismes sources : EFSA : Autorité européenne de sécurité des aliments - ANSES : Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail - INERIS : Institut national de l'environnement et des risques - JECFA : Comité international mixte FAO/OMS d'experts sur les additifs alimentaires - WHO (OMS) : Organisation mondiale de la santé pour les nations unies.

A l'heure actuelle, l'impact toxicologique de l'ingestion ou de l'inhalation de contaminants chimiques est généralement évalué par comparaison à des valeurs toxicologiques de référence (VTR). Le mode de détermination des VTR dépend des données disponibles et de leur qualité, par conséquent elles regroupent différents type d'indices toxicologiques. Elles s'apparentent notamment aux doses journalières admissibles (DJA ou TDI en anglais) quand elles sont disponibles. Ces dernières indiquent plus particulièrement la quantité d'un élément, d'une molécule ou d'une classe de molécules chimiques qui peut être ingérée ou inhalée sans qu'aucun effet toxicologique ne soit observé. Les VTR ou DJA discutées ici sont bien entendu valables pour une exposition chronique, c'est-à-dire à long terme.

Les seuils toxicologiques dérivent souvent d'expérimentations animales, parfois d'études épidémiologiques généralement réalisées en milieu professionnel. Les résultats des études toxicologiques disponibles peuvent s'appuyer sur des méthodologies différentes et présenter des écarts très importants conduisant potentiellement à des valeurs très éloignées. Des facteurs de correction sont donc appliqués aux résultats considérés (ou aux moyennes des résultats si plusieurs études toxicologiques sont prises en compte) afin de tenir compte de leur adaptation de l'animal à l'homme (ou d'un milieu professionnel à la population générale), du nombre d'études et des écarts entre leurs résultats. Il faut donc bien garder à l'esprit que les DJA, et encore plus les VTR, se limitent aux connaissances actuelles et sont souvent entâchées de fortes incertitudes.

Les DJA employées ici proviennent de différents organismes qualifiés pour leur élaboration, notamment l'INERIS, l'ANSES, l'EFSA et l'OMS (JECFA). Pour les composés où plusieurs choix étaient offerts, les valeurs de DJA/TDI ont été privilégiées aux NOAEL (dose sans effet toxique observable) ou aux BMDL (limite inférieure de la dose de référence modélisée) notamment. En l'absence de DJA, ou si plusieurs DJA étaient disponibles, la valeur la plus basse et donc la plus pénalisante était retenue. L'ensemble des valeurs retenues, pour les composés détectés dans les congres au cours de cette étude, est présenté dans le Tableau 7.

Il faut simplement noter le cas particulier de l'arsenic (As) pour lequel la forme toxique (As inorganique) ne constitue qu'une très faible part de l'As total dans les poissons. Sur la base des résultats obtenus par Leufroy [2012], il sera considéré que la forme inorganique de As constitue ici 1,2 % du poids sec du muscle de congre, soit 0,41 % du poids total.

b) Doses journalières apportées par la consommation de filet de congre

Les doses journalières en contaminants apportées par la consommation de filet de congre sont calculées pour un homme de poids moyen (70 kg). En France, la consommation moyenne de poisson est de 26,2 g par jour et par personne pour une quantité totale de 1208 g d'aliments consommés par jour et par personne, selon l'étude individuelle nationale des consommations alimentaires (INCA2) réalisée en 2006-2007 [AFSSA 2009]. Cela représente environ 1,5 portion de poisson par semaine (si on considère une portion comme un filet de 120-150 g) et donc 2,2 % du poids d'aliments consommés par personne. On considérera ici que les congres du Golfe de Fos représentent la totalité du poisson consommé.

Les résultats des calculs obtenus sont représentés selon le contaminant, la catégorie d'âge des congres et la zone géographique où ils ont été pêchés sur la Figure 24. Étant donné les fortes incertitudes qui règnent sur les valeurs des DJA, ces résultats sont avant tout indicatifs des principaux risques potentiels. Ceux-ci semblent concerner, en premier lieu, certains métaux, notamment Hg et As et les PCBi. La consommation de 1,5 portion de congre par semaine apporterait ainsi jusqu'à 26,5 % de la dose admissible en PCBi indicateurs. Pour le mercure (Hg), cela représente plus de 20 % également, et il convient de noter que la valeur choisie ici comme DJA, provenant de l'OMS [JECFA 2016], est 3 fois supérieure à la VTR retenue par l'INERIS [INERIS 2009]. En prenant la VTR de l'INERIS, la part de Hg apportée par la seule consommation de congre atteindrait plus de 60 % de la dose admissible. La contribution à la dose admissible pour As est plus faible (9,2 %), mais reste élevée compte tenu de la faible part du poisson dans l'alimentation. Dans la zone est, As atteint tout de même 16,5 % de la dose admissible et se place donc comme un contaminant important du milieu marin dans le Golfe de Fos. Enfin, on peut noter les valeurs significatives du nickel (Ni),

notamment chez les jeunes poissons (5,3 %), des PCB-DL (2,6%) et du benzo(a)pyrène représentatif des HAP (1,2 % en moyenne). Concernant les pesticides, le lindane semble présenter le risque toxicologique le plus élevé, mais l'importance de l'écart entre la DJA considérée ici et issue des valeurs proposées par l'ANSES (0,01 $\mu\text{g.kgpc}^{-1}.\text{j}^{-1}$, [ANSES 2016]) et celle proposée par l'EFSA (5 $\mu\text{g.kgpc}^{-1}.\text{j}^{-1}$, [EFSA 2015]) ne permettent pas de conclure.

Plus en détail, la Figure 24 expose un cumul des doses de polluants apportées par la consommation de congre, exprimées en % de la dose admissible. Avant toute chose, il est impératif de bien considérer que cette représentation n'a aucune valeur toxicologique réelle par rapport aux éventuels effets cumulés ou combinés de ces polluants sur la santé. On peut aussi rappeler que des effets de synergie (effet global supérieur à la somme des effets) ou au contraire d'antagonisme (effet global inférieur à la somme des effets) peuvent apparaître lorsque plusieurs contaminants sont présents ensemble et que les connaissances sur ces sujets sont encore très limitées. Il s'agit simplement ici de mettre en avant certaines comparaisons des risques toxicologiques encourus en fonction des types de populations de congres (jeunes et adultes) et des zones géographiques du golfe où ils ont été pêchés. Ainsi, il ne semble pas que le risque toxicologique soit différent en fonction de la consommation de jeunes individus ou d'adultes. En revanche, il existe un risque nettement supérieur avec les poissons pêchés dans la zone est du Golfe de Fos en raison de concentrations en As et Hg nettement plus fortes qu'en zone ouest, et dans une moindre mesure en PCB. La consommation de congres de la zone est (à raison de 26,2 g par jour et pour une personne de 70 kg) apporte ainsi plus de 30 % des doses admissibles en Hg et PCB_i et 16,5 % de la dose admissible en As. Les zones ouest et darses présentent des résultats comparables à l'exception d'un apport en Hg doublé dans les darses (12,3 % et 24,0 %, respectivement).

Ces apports s'ajoutent aux doses potentiellement apportées par les autres denrées alimentaires consommées par la population, et qui constituent près des 98 % restants du poids des aliments. Au vu de ces résultats, il paraît donc préférable d'éviter la consommation des congres vivant dans la zone est du Golfe de Fos autant que possible.

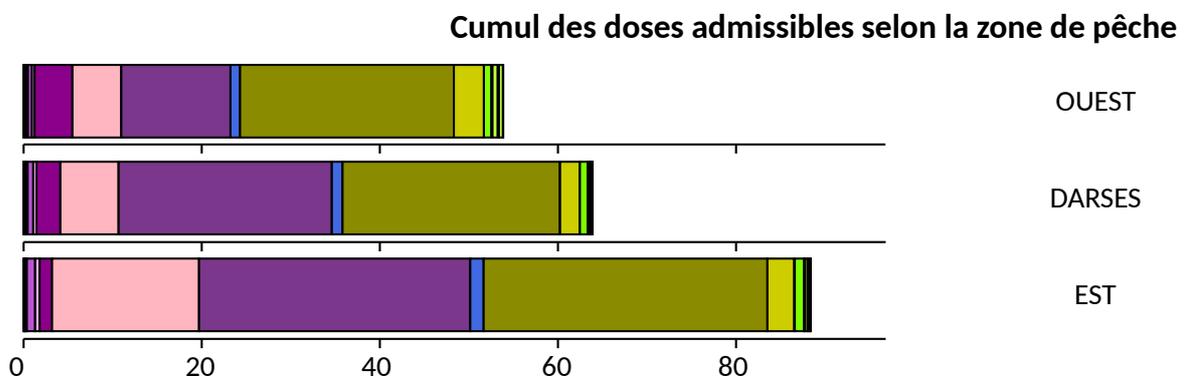
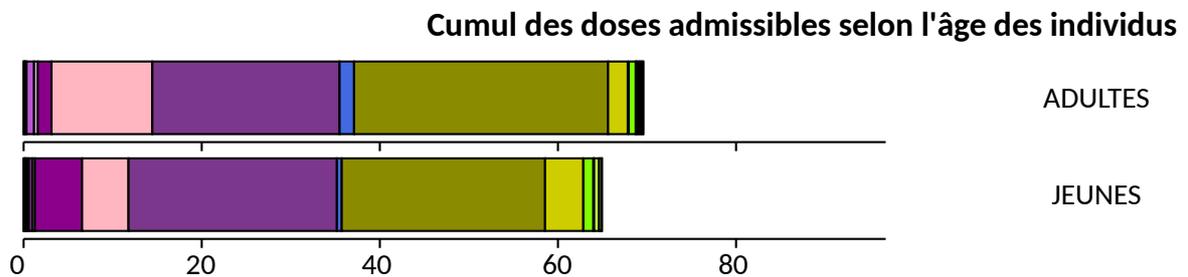
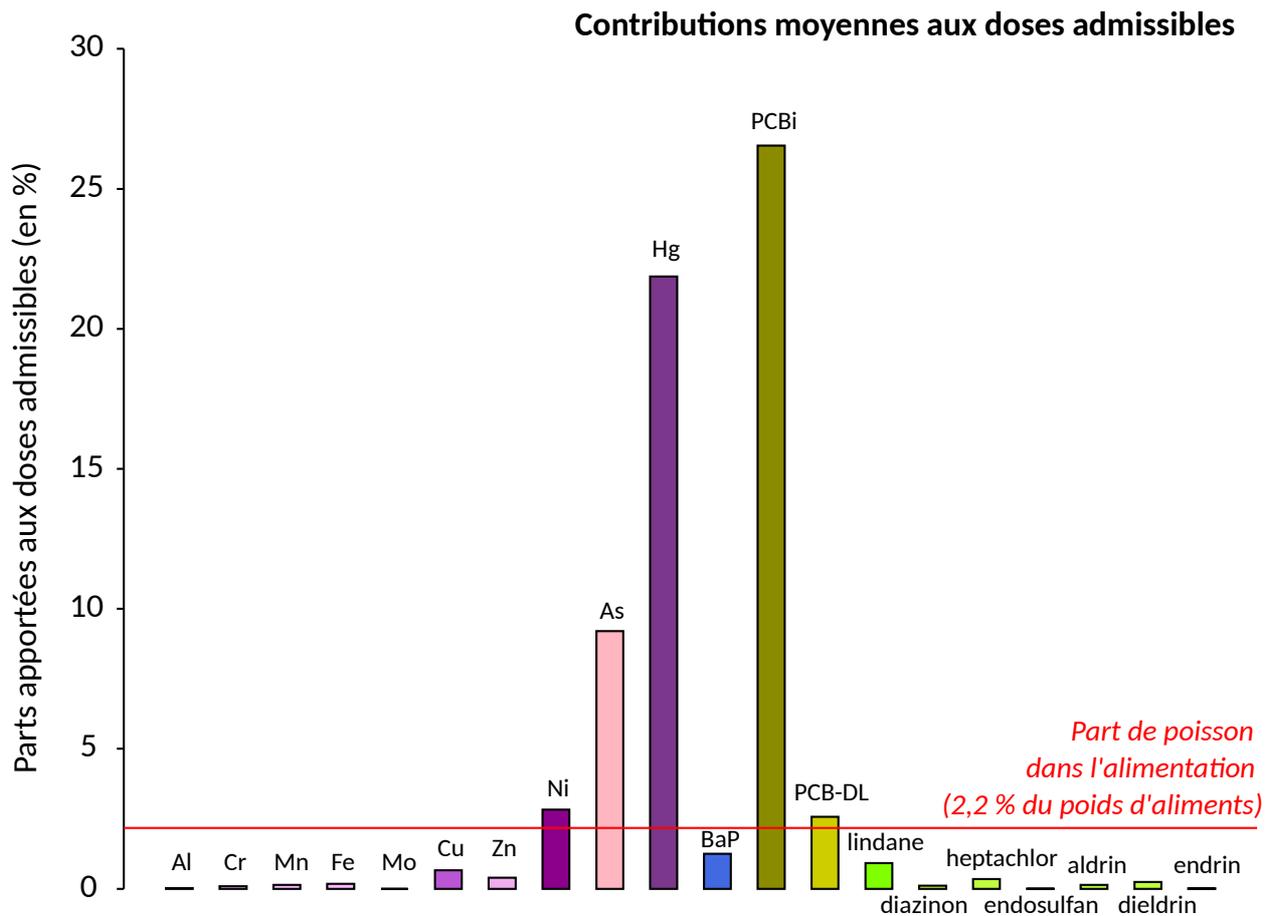


Figure 24. Contributions moyennes des différents contaminants pour la consommation de congre (26,2 g par jour) à leurs doses journalières admissibles et cumuls selon l'âge et la zone où ont été pêchés les congres.

REFERENCES

- Abi-ayad, S.-M. E.-L.; Kerfouf, S.-A.; Mehidi, S.; Saddikioui, L. and Talet, A. (2011).** *Données Préliminaires Sur la Composition du Régime Alimentaire du Congre (Conger Conger, Linnaeus, 1758) de la Côte Occidentale Algérienne*, European Journal of Scientific Research 64 : 314-324.
- AFSSA (2009).** *Etude Individuelle Nationale des Consommations Alimentaires 2 (INCA 2) 2006-2007*. ANSES (ex AFSSA-AFSSET).
- Anastasopoulou, A.; Mytilineou, C.; Lefkaditou, E.; Kavadas, S.; Bekas, P.; Smith, C.; Papadopoulou, K. and Christides, G. (2013).** *The diet and feeding ecology of Conger conger (L. 1758) in the deep waters of the Eastern Ionian Sea*, Mediterranean Marine Science 14 : 365-368.
- Ancel, A.; Perret, J.-F. and Bellivier, V. (2010).** *Etat initial du milieu marin*. EVERE.
- ANSES (2016).** *Valeurs toxicologiques de référence (VTR)*. <https://www.anses.fr/fr/content/valeurs-toxicologiques-de-r%C3%A9f%C3%A9rence-vtr>.
- Augier, H.; Desmerger, R.; Egea, M.; Imbert, E.; Park, W.; Ramonda, G. and Santimone, M. (1994).** *Study of heavy metal contamination in harbour-industrial zone of the gulf of Fos-sur-Mer (Mediterranean, France), using biological indicators (mussels and sea urchins)*, Marine Life 4 : 59-67.
- Bataille, T.; Guyader, C. L. and Simon, A. (2009).** *Bilan national du REPOM*. CETMEF/DELCE.
- Baumard, P.; Budzinski, H.; Garrigues, P.; Sorbe, J.; Burgeot, T. and Bellocq, J. (1998).** *Concentrations of PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) in various marine organisms in relation to those in sediments and to trophic level*, Marine Pollution Bulletin 36 : 951 - 960.
- Beyer, J.; Jonsson, G.; Porte, C.; Krahn, M. M. and Ariese, F. (2010).** *Analytical methods for determining metabolites of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollutants in fish bile: A review*, Environmental Toxicology and Pharmacology 30 : 224 - 244.
- Boisot, O. (2012).** *Caractérisation du climat local, sur le territoire du SAN Ouest Provence et application aux études de qualité de l'air*. Université du Sud-Toulon-Var - Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions.
- Boudjellaba, D. (2014).** *La mesure des sous-produits de chloration dans les eaux du Golfe de Fos*. Université de Perpignan - Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions.
- Boudjellaba, D.; Dron, J.; Revenko, G.; Démelas, C. and Boudenne, J.-L. (2016).** *Chlorination by-product concentration levels in seawater and fish of an industrialised bay (Gulf of Fos, France) exposed to multiple chlorinated effluents*, Science of The Total Environment 541 : 391 - 399.
- Brignon, J.-M. and Gouzy, A. (2006).** *Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Endosulfan*. INERIS.
- Budzinski, H.; Mazéas, O.; Tronczynski, J.; Désaunay, Y.; Bocquené, G. and Claireaux, G. (2004).** *Link between exposure of fish (Solea solea) to PAHs and metabolites: Application to the " Erika" oil spill*, Aquatic Living Resources 17 : 329-334.
- BURGEAP (2008).** *Evaluation des risques sanitaires de la zone industrielle de Fos-sur-Mer*. SPPPI.
- BURGEAP (2010).** *Evaluation des risques sanitaires de la zone industrielle de Lavéra*. SPPPI.
- Burroni, C.; Mariottini, M.; Torre, C. D.; Corsi, I.; Caruso, T.; Sensini, C.; Perra, G.; Volpi, V.; Zucchi, S. and Focardi, S. (2009).** *Persistent organic pollutants and enzyme activities in European eel (Anguilla anguilla) from Orbetello lagoon*, Transitional Waters Bulletin 3 : 14-28.

- Canli, M. and Atli, G. (2003).** *The relationships between heavy metal (Cd, Cr, Cu, Fe, Pb, Zn) levels and the size of six Mediterranean fish species*, Environmental Pollution 121 : 129 - 136.
- Cau, A. and Manconi, P. (1983).** *Sex-ratio and spatial displacement in Conger conger (L.)*, Rapports et Procès-Verbaux des Réunion, Conseil International pour L'Exploration scientifique de la Mer Medeterranee 28 : 93-96.
- Cau, A. and Manconi, P. (1984).** *Relationship of feeding, reproductive cycle and bathymetric distribution in Conger conger*, Marine Biology 81 : 147-151.
- Chung, H. Y.; Joyce Ma, W. C. and Kim, J.-S. (2003).** *Seasonal Distribution of Bromophenols in Selected Hong Kong Seafood*, Journal of Agricultural and Food Chemistry 51 : 6752-6760.
- Claisse, D.; Magueresse, A. L. and Soudant, D. (2007).** *Résultats du réseau de surveillance ROCCH (ex RNO) pour la période 2003-2007*. <http://envlit.ifremer.fr/resultats/diagnostics>.
- Concha, G.; Eneroth, H.; Hallström, H. and Sand, S. (2013).** *Contaminants and minerals in foods for infants and young children. Part 2: Risk and benefit assessment*. Swedish National Food Agency.
- Correia, A.; Antunes, C. and Coimbra, J. (2002a).** *Aspects of the early life history of the European conger eel (Conger conger) inferred from the otolith microstructure of metamorphic larvae*, Marine Biology 140 : 165-173.
- Correia, A.; Barros, F. and Sial, A. (2011).** *Stock discrimination of European conger eel (Conger conger L.) using otolith stable isotope ratios*, Fisheries Research 108 : 88 - 94.
- Correia, A.; Isidro, E.; Antunes, C. and Coimbra, J. (2002b).** *Age, growth, distribution and ecological aspects of Conger conger leptocephali collected in the Azores, based on otolith analysis of premetamorphic specimens*, Marine Biology 141 : 1141-1151.
- Correia, A.; Manso, S. and Coimbra, J. (2009).** *Age, growth and reproductive biology of the European conger eel (Conger conger) from the Atlantic Iberian waters*, Fisheries Research 99 : 196 - 202.
- Cossa, D.; Elbaz-Poulichet, F.; Gnassia Barelli, M. and Rom, M. (1993).** *Le plomb en milieu marin. Biogéochimie et écotoxicologie*. IFREMER.
- Cossa, D. and Magueresse, A. L. (2007).** *Niveaux de concentration en contaminants chimiques dans les produits de la pêche côtière française*, <http://envlit.ifremer.fr/var/envlit/storage/documents/dossiers/poissonschimie/concentration.html>.
- Cottard, F.; Allier, D.; Bourguignon, A.; Saffre, A. S.; Raymond, V.; Salquère, D.; Mardhel, V. and Lambeaux, J. L. (2007).** *Diagnostic préalable du territoire du SAN Ouest Provence - Phase 1 du projet AIGRETTE*. BRGM.
- Cresson, P. (2013).** *Fonctionnement trophique des récifs artificiels de la baie du Prado (Marseille, France). Origine et devenir de la matière organique*, Aix Marseille Université.
- Cresson, P.; Fabri, M.; Bouchouca, M.; Papa, C. B.; Chavanon, F.; Jadaud, A.; Knoery, J.; Miralles, F. and Cossa, D. (2014).** *Mercury in organisms from the Northwestern Mediterranean slope: Importance of food sources*, Science of The Total Environment 497-498 : 229 - 238.
- Dao, K. T. (2011).** *Caractérisation du risque, pour le milieu marin, associé à l'électrochloration des eaux marines à des fins industrielles, application au Golfe de Fos*. Université Aix-Marseille & Institut Ecocitoyen pour la Connaissance des Pollutions.
- Della Torre Camilla; Petochi, T.; Corsi, I.; Dinardo, M. M.; Baroni, D.; Alcaro, L.; Focardi, S.; Tursi, A.; Marino, G.; Frigeri, A. and Amato, E. (2010).** *DNA damage, severe organ lesions and high muscle levels of As and Hg in two benthic fish species from a chemical warfare agent dumping site in the Mediterranean Sea*, Science of The Total Environment 408 : 2136 - 2145.

- Deng, J.; Liu, C.; Yu, L. and Zhou, B. (2010).** *Chronic exposure to environmental levels of tribromophenol impairs zebrafish reproduction*, *Toxicology and Applied Pharmacology* 243 : 87 - 95.
- DGAL (2011).** *Bilan 2010 des plans de surveillance et de contrôle*. République française, Ministère chargé de l'agriculture, de l'alimentation, de la pêche.
- Dierking, J.; Wafo, E.; Schembri, T.; Lagadec, V.; Nicolas, C.; Letourneur, Y. and Harmelin-Vivien, M. (2009).** *Spatial patterns in PCBs, pesticides, mercury and cadmium in the common sole in the NW Mediterranean Sea, and a novel use of contaminants as biomarkers*, *Marine Pollution Bulletin* 58 : 1605 - 1614.
- Duchez, A. (2011).** *Contrôle du courant Nord Méditerranéen dans le golfe du Lion: une approche par simulation du système d'observation*, Université du Sud Toulon Var.
- EFSA (2015).** *The 2013 European Union report on pesticide residues in food.*, *EFSA Journal* 13 : 4038.
- EFSA CONTAM Panel (2014).** *Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of chromium in food and drinking water*, *EFSA Journal* 12 : 3595.
- EFSA CONTAM Panel (2015).** *Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of nickel in food and drinking water*, *EFSA Journal* 13 : 4002.
- Escartin, E. and Porte, C. (1999).** *Hydroxylated PAHs in Bile of Deep-Sea Fish. Relationship with Xenobiotic Metabolizing Enzymes*, *Environmental Science & Technology* 33 : 2710-2714.
- EU (2005).** *Règlement (CE) No 396/2005 du parlement européen et du conseil du 23 février 2005 concernant les limites maximales applicables aux résidus de pesticides présents dans ou sur les denrées alimentaires et les aliments pour animaux d'origine végétale et animale*. Commission Européenne.
- EU (2006).** *Règlement (CE) No 1881/2006 de la commission du 19 décembre 2006 portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires*. Commission Européenne.
- EU (2011c).** *Règlement (UE) No 1259/2011 de la commission du 2 décembre 2011 modifiant le règlement (CE) n o 1881/2006 en ce qui concerne les teneurs maximales en dioxines, en PCB de type dioxine et en PCB autres que ceux de type dioxine des denrées alimentaires*. Commission Européenne.
- EU (2011a).** *Règlement (UE) No 420/2011 de la commission du 29 avril 2011 modifiant le règlement (CE) n o 1881/2006 portant fixation de teneurs maximales pour certains contaminants dans les denrées alimentaires*. Commission Européenne.
- EU (2011b).** *Règlement (UE) No 835/2011 de la commission du 19 août 2011 modifiant le règlement (CE) No 1881/2006 en ce qui concerne les teneurs maximales pour les HAP dans les denrées alimentaires*. Commission Européenne.
- EVERE (2013).** *Suivi du milieu marin, années 2011-2012*.
- FAO (2011).** *FAOSTAT - Base de données sur la consommation de poissons et de produits de la pêche*. <http://www.fao.org/fishery/statistics/global-consumption/fr>.
- Fasulo, S.; Marino, S.; Mauceri, A.; Maisano, M.; Giannetto, A.; D'Agata, A.; Parrino, V.; Minutoli, R. and Domenico, E. D. (2010).** *A multibiomarker approach in *Coris julis* living in a natural environment*, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 73 : 1565 - 1573.
- Ferretto, N.; Tedetti, M.; Guigue, C.; Mounier, S.; Redon, R. and Goutx, M. (2014).** *Identification and quantification of known polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in complex mixtures using fluorescence excitation-emission matrices and parallel factor analysis*, *Chemosphere* 107 : 344-353.
- Filiz, H. and Bilge, G. (2004).** *Length-weight relationships of 24 fish species from the North Aegean Sea, Turkey*, *Journal of Applied Ichthyology* 20 : 431-432.

- Fishbase (2014).** *Conger conger*. <http://www.fishbase.org/Summary/SpeciesSummary.php?ID=301&AT=conger>.
- Flores-Hernandez, D. (1990).** *Les pêcheries de congre (Conger Conger L.) dans le Mor Braz, Bretagne Sud*, Université Aix-Marseille 2 et IFREMER.
- GIPREB (2012).** *Etang de Berre, Suivi écologique du milieu. Rapport de synthèse 2012*. GIPREB.
- Gouzy, A. and Brignon, J.-M. (2011).** *Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Les polychlorobiphényles (PCB)*. INERIS.
- GPMM, 2014.** *Infos Clés*.
- Guigue, C.; Tedetti, M.; Ferretto, N.; Garcia, N.; Méjanelle, L. and Goutx, M. (2014).** *Spatial and seasonal variabilities of dissolved hydrocarbons in surface waters from the Northwestern Mediterranean Sea: Results from one year intensive sampling*, *Science of The Total Environment* 466-467 : 650 - 662.
- Guigue, C.; Tedetti, M.; Giorgi, S. and Goutx, M. (2011).** *Occurrence and distribution of hydrocarbons in the surface microlayer and subsurface water from the urban coastal marine area off Marseilles, Northwestern Mediterranean Sea*, *Marine Pollution Bulletin* 62 : 2741-2752.
- IFREMER (2012).** *Bulletin de la Surveillance de la Qualité du Milieu Marin Littoral 2012*. IFREMER.
- IFREMER (2017).** *Quadridge French National Database*. http://envlit.ifremer.fr/resultats/acces_aux_donnees.
- IFREMER, L. E. R. N., 2004.** *Le congre*.
- INERIS (2009).** *Point sur les valeurs toxicologiques de référence (VTR) - mars 2009*. INERIS.
- JECFA (2016).** *Evaluations of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (JECFA)*. <http://apps.who.int/food-additives-contaminants-jecfa-database/search.aspx>.
- Ke, C.-L.; Gu, Y.-G.; Liu, Q.; Li, L.-D.; Huang, H.-H.; Cai, N. and Sun, Z.-W. (2017).** *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in wild marine organisms from South China Sea: Occurrence, sources, and human health implications*, *Marine Pollution Bulletin* 117 : 507 - 511.
- Khalanski, M. and Jenner, H. A. (2012).** *Chlorination chemistry and ecotoxicology of the marine cooling water systems*. In: Rajagopal, S.; Jenner, H. A. & Venugopalan, V. P. (Ed.), *Operational and environmental consequences of large industrial cooling water systems*, Springer Science+Business Media.
- Leufroy, A. (2012).** *Spéciation de l'arsenic dans les produits de la pêche par couplage HPLC/ICP-MS. Estimation de sa bioaccessibilité en ligne et applications à d'autres éléments traces métalliques d'intérêt.*, AgroParisTech.
- Martin, L.; Gouze, E.; Durand, N.; Razafindrakoto, E.; Hervouet, J. M.; Pham, C. T. and Sferratore, A. (2013).** *Modélisation tridimensionnelle de l'hydrodynamisme et de la biogéochimie de l'Etang de Berre, construction d'un outil de connaissances et d'aide à la décision*, In: GIPREB (Ed.), *Etang de Berre, Suivi écologique du milieu. Rapport de synthèse 2012*..
- Mayot, N.; Gouze, E. and Malet, N. (2013).** *Bilan des apports à l'Etang de Berre et état des lieux de l'eutrophisation*, In: GIPREB (Ed.), *Etang de Berre, Suivi écologique du milieu. Rapport de synthèse 2012*.
- Meador, J.; Stein, J.; Reichert, W. and Varanasi, U. (1995).** *Bioaccumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Marine Organisms*. In: Ware, G. (Ed.), *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, Springer New York.
- Moraleda-Cibrián, N.; Carrassón, M. and Rosell-Melé, A. (2015).** *Polycyclic aromatic hydrocarbons, polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in European hake (Merluccius merluccius) muscle from the Western Mediterranean Sea*, *Marine Pollution Bulletin* in press : - .

- Nomiyama, K.; Eguchi, A.; Mizukawa, H.; Ochiai, M.; Murata, S.; Someya, M.; Isobe, T.; Yamada, T. K. and Tanabe, S. (2011).** *Anthropogenic and naturally occurring polybrominated phenolic compounds in the blood of cetaceans stranded along Japanese coastal waters*, *Environmental Pollution* 159 : 3364 - 3373.
- O'Sullivan, S.; Moriarty, C.; Fitzgerald, R.; Davenport, J. and Mulcahy, M. (2003).** *Age, growth and reproductive status of the European conger eel, Conger conger (L.) in Irish coastal waters*, *Fisheries Research* 64 : 55 - 69.
- Perugini, M.; Visciano, P.; Giammarino, A.; Manera, M.; Nardo, W. D. and Amorena, M. (2007).** *Polycyclic aromatic hydrocarbons in marine organisms from the Adriatic Sea, Italy*, *Chemosphere* 66 : 1904 - 1910.
- Pinazo, C.; Fraysse, M.; Doglioli, A.; Faure, V. M.; Pairaud, I.; Petrenko, A.; Thouvenin, B.; Tronczynski, J.; Verney, R. and Yohia, C. (2013).** *MASSILIA: Modélisation de la baie de MARSELLLE : Influence des apports Anthropiques de la métropole sur l'écosystème marin*. IFREMER.
- R Core Team (2015).** *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. .
- Ramade, A. (2011).** *Remblaiement partiel de l'anse du quai de déchargement. Dossier de déclaration de travaux, site AcrcelorMittal Fos-sur-Mer.*. Cabinet Ramade/Gerim.
- Ribeiro, C. O.; Vollaire, Y.; Sanchez-Chardi, A. and Roche, H. (2005).** *Bioaccumulation and the effects of organochlorine pesticides, PAH and heavy metals in the Eel (Anguilla anguilla) at the Camargue Nature Reserve, France*, *Aquatic Toxicology* 74 : 53 - 69.
- Rigaud, S.; Radakovitch, O.; Nerini, D.; Picon, P. and Garnier, J.-M. (2013).** *Evolution spatiale et temporelle de la contamination des sédiments de l'Etang de Berre*, In: GIPREB (Ed.), *Etang de Berre, Suivi écologique du milieu. Rapport de synthèse 2012.*.
- Salquèbre, D.; Hubé, D.; Lambeaux, J.-L. and Allier, D. (2009).** *Investigations et résultats relatifs à la qualité des eaux sur le territoire du SAN Ouest-Provence - AIGRETTE Phase 4*. BRGM.
- Sarrazin, L.; Diana, C.; Wafo, E.; Pichard-Lagadec, V.; Schembri, T. and Monod, J. (2006).** *Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Marine, Brackish, and River Sediments by HPLC, Following Ultrasonic Extraction*, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies* 29 : 69-85.
- Sauzade, D.; Andral, B.; Gonzalez, J.-L.; Galgani, F.; Grenz, C.; Budzinski, H.; Togola, A. and Lardy, S. (2007).** *Synthèse de l'état de la contamination chimique du golfe de Marseille*. IFREMER / Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et Corse.
- Sbaihi, M.; Fouchereau-Peron, M.; Meunier, F.; Elie, P.; Mayer, I.; Burzawa-Gerard, E.; Vidal, B. and Dufour, S. (2001).** *Reproductive biology of the conger eel from the south coast of Brittany, France and comparison with the Europe eel*, *Journal of Fish Biology* 59 : 302-318.
- Scheuhammer, A. M.; Meyer, M. W.; Sandheinrich, M. B. and Murray, M. W. (2007).** *Effects of environmental methylmercury on the health of wild birds, mammals, and fish*, *AMBIO* 36 : 12-18.
- Storelli, M.; Giacomini-Stuffler, R.; Storelli, A. and Marcotrigiano, G. (2003).** *Polychlorinated biphenyls in seafood: contamination levels and human dietary exposure*, *Food Chemistry* 82 : 491 - 496.
- Storelli, M.; Perrone, V.; Busco, V.; Spedicato, D. and Barone, G. (2012).** *Persistent Organic Pollutants (PCBs and DDTs) in European Conger Eel, (Conger conger L.), from the Ionian Sea (Mediterranean Sea)*, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 88 : 928-932.
- Storelli, M. M. and Barone, G. (2013).** *Toxic Metals (Hg, Pb, and Cd) in Commercially Important Demersal Fish from Mediterranean Sea: Contamination Levels and Dietary Exposure Assessment*, *Journal of Food Science* 78 : 362-366.

- Storelli, M. M.; Barone, G.; Perrone, V. G. and Giacomini-Stuffler, R. (2011).** *Polychlorinated biphenyls (PCBs), dioxins and furans (PCDD/Fs): Occurrence in fishery products and dietary intake*, *Food Chemistry* 127 : 1648 - 1652.
- Storelli, M. M.; Barone, G.; Perrone, V. G. and Storelli, A. (2013).** *Risk characterization for polycyclic aromatic hydrocarbons and toxic metals associated with fish consumption*, *Journal of Food Composition and Analysis* 31 : 115 - 119.
- Sun, F.; Littlejohn, D. and Gibson, M. D. (1998).** *Ultrasonication extraction and solid phase extraction clean-up for determination of US EPA 16 priority pollutant polycyclic aromatic hydrocarbons in soils by reversed-phase liquid chromatography with ultraviolet absorption detection*, *Analytica Chimica Acta* 364 : 1 - 11.
- Sun, R.-X.; Lin, Q.; Ke, C.-L.; Du, F.-Y.; Gu, Y.-G.; Cao, K.; Luo, X.-J. and Mai, B.-X. (2016).** *Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments and marine organisms from the Daya Bay, South China*, *Marine Pollution Bulletin* 103 : 325 - 332.
- Telliard, W. (1994).** *Method 1613, tetra- through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution HRGC/HRMS. USEPA.*
- Ulses, C.; Grenz, C.; Marsaleix, P.; Schaaff, E.; Estournel, C.; Meulé, S. and Pinazo, C. (2005).** *Circulation in a semi-enclosed bay under influence of strong freshwater input*, *Journal of Marine Systems* 56 : 113 - 132.
- Whitfield, F. B.; Helidoniotis, F.; Shaw, K. J. and Svoronos, D. (1998).** *Distribution of Bromophenols in Species of Ocean Fish from Eastern Australia*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 46 : 3750-3757.
- WHO (2011).** *Molybdenum in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality.*. World Health Organisation.
- Zorita, I.; Apraiz, I.; Ortiz-Zarragoitia, M.; Orbea, A.; Cancio, I.; Soto, M.; Marigomez, I. and Cajaraville, M. P. (2007).** *Assessment of biological effects of environmental pollution along the NW Mediterranean Sea using mussels as sentinel organisms*, *Environmental Pollution* 148 : 236 - 250.

ANNEXES

ANNEXE 1. Résultats détaillés des paramètres physiologiques

Paramètres biologiques et physiologiques des congres capturés (moyennes de N=3 essais pour les mesures de $\delta^{15}\text{N}$ et $\delta^{13}\text{C}$, écarts-types < 0,7 %).

zone / code	taille	poids	âge calculé (voir V- 2)	Matière grasse	Teneur en eau	$\delta^{15}\text{N}$	$\delta^{13}\text{C}$
	cm	g	ans	%	%		
Ouest / J-01	75	800	4,3	0,27	68,9	12,18	-17,13
Ouest / A-01	78	700	4,6	0,33	70,8	13,39	-16,82
Est / E-01	78	710	4,6	0,29	73,2	12,68	-16,44
Ouest / K-01	78	900	4,6	0,39	70,4	13,14	-17,44
Ouest / G-01	87	1100	5,5	0,36	74,6	14,02	-16,44
Darse / L-05	93	1300	6,1	0,26	74,2	13,89	-17,62
Darse / L-04	94	1300	6,2	0,36	72,6	13,17	-17,05
Darse / L-03	96	1600	6,4	0,32	74,7	13,92	-17,63
Darse / L-01	100	2400	6,9	0,38	75,0	14,29	-17,34
Darse / L-02	108	2500	7,8	0,22	74,5	14,50	-16,56
Ouest / P-02	108	2200	7,8	0,06	78,4	13,80	-16,04
Est / O-01	116	3000	8,7	0,54	75,8	13,36	-16,93
Darse / B-01	117	3300	8,9	0,17	76,8	14,10	-16,98
Est / M-01	120	3190	9,2	0,22	76,2	13,84	-15,97
Est / O-02	122	3700	9,5	0,99	72,6	13,87	-16,93
Ouest / G-02	125	3500	9,9	0,10	77,9	14,07	-16,93
Est / D-02	126	4250	10,0	0,87	74,4	13,22	-16,79
Ouest / N-01	127	3400	10,2	0,10	78,0	14,68	-15,45
Est / D-01	133	4550	11,0	0,58	76,0	13,54	-16,79
Darse / H-01	133	4900	11,0	1,21	74,3	15,33	-15,01
Est / C-01	135	5140	11,3	0,24	76,4	14,25	-16,21
Ouest / P-01	137	5600	11,5	0,83	74,6	13,80	-16,20
Darse / H-02	140	5700	12,0	0,71	76,9	14,02	-16,18

ANNEXE 2. Résultats détaillés pour les métaux

Concentrations (mg.kg^{-1} poids brut) en éléments métalliques et métalloïdes dans les muscles de congres classés par taille (cm).

Incertitude sur les mesures : < 5 % (Cr, Mn, Ni, Cu, As, Mo, Hg) ou < 10 % (Al, Fe, Zn).

Co, Ag, Cd, Sn, Sb, Tl et Pb non-détectés.

zone / code	taille	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	As	Mo	Hg	Zn
Ouest / J-01	75	<0,03	0.28	0.10	3.64	0.19	2.89	11.82	0.06	0.35	2.02
Ouest / A-01	78	0.33	2.17	0.37	9.92	0.85	0.54	13.43	<0,01	<0,01	3.21
Est / E-01	78	0.21	0.72	0.32	3.76	0.11	0.45	18.52	<0,01	0.41	2.95
Ouest / K-01	78	0.23	1.62	0.42	5.92	0.38	0.53	6.52	<0,01	<0,01	2.37
Ouest / G-01	87	<0,03	1.04	0.21	2.75	0.64	2.75	10.69	0.11	0.35	2.70
Darse / L-05	93	<0,03	0.34	0.16	1.37	0.16	2.38	5.94	0.05	0.23	1.34
Darse / L-04	94	0.22	1.89	0.35	7.40	0.65	0.50	7.13	<0,01	0.17	1.92
Darse / L-03	96	0.21	0.98	0.35	7.60	0.18	0.43	8.11	<0,01	1.35	3.29
Darse / L-01	100	0.07	0.46	0.17	2.80	0.07	1.78	11.76	0.04	0.26	2.85
Darse / L-02	108	0.05	0.13	0.08	0.79	0.02	1.12	21.71	0.04	0.14	2.09
Ouest / P-02	108	<0,03	0.14	0.06	0.78	0.05	0.80	5.19	0.03	0.12	1.12
Est / O-01	116	0.10	0.58	0.17	2.11	0.12	4.21	12.84	0.05	0.22	2.30
Darse / B-01	117	0.12	1.16	0.37	6.09	0.26	6.76	21.15	0.09	0.35	4.32
Est / M-01	120	0.24	0.38	0.13	1.88	0.06	4.59	27.12	0.05	0.56	4.04
Est / O-02	122	<0,03	0.52	0.06	2.49	0.18	0.82	9.85	0.09	0.19	2.76
Ouest / G-02	125	0.04	0.21	0.06	1.17	0.08	1.19	8.85	0.04	0.21	1.37
Est / D-02	126	<0,03	0.19	0.08	0.90	0.01	2.31	55.61	0.03	0.53	2.66
Ouest / N-01	127	0.05	0.85	0.47	3.38	0.23	2.53	17.35	0.05	0.19	2.68
Est / D-01	133	0.09	0.48	0.27	2.18	0.08	5.25	60.14	0.03	0.73	7.43
Darse / H-01	133	0.06	0.70	0.43	2.81	0.25	4.74	16.73	0.05	0.27	5.41
Est / C-01	135	0.14	0.76	0.31	7.11	0.17	7.09	42.76	0.05	0.61	6.19
Ouest / P-01	137	0.06	0.51	0.07	9.75	0.12	1.53	12.47	0.07	0.28	5.17
Darse / H-02	140	0.03	0.08	0.06	0.53	<0,01	1.69	10.16	0.03	0.16	2.29

ANNEXE 3. Résultats détaillés pour les HAP

Concentrations ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids brut) en HAP classés par taille (t en cm).

Incertitude sur les mesures : < 15 % HAP totaux (N=3) et 24 % en moyenne pour les congénères individuels (N=3).

#	t	Nap	Acy	Ace	Flu	Phe	Ant	FIA	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	BPA	BPe	lpy	HAP totaux
O / J-01	75	0.96	0.27	0.69	0.17	0.61	0.24	0.12	0.17	0.09	0.12	0.08	0.07	0.08	0.07	0.05	1.11	4.91
O / A-01	78	1.44	0.25	1.06	0.25	0.59	0.22	0.19	0.24	0.12	0.15	0.12	0.08	0.08	0.07	0.06	1.25	6.16
E / E-01	78	0.96	0.22	0.63	0.21	0.64	0.25	0.14	0.17	0.09	0.11	0.07	0.05	0.05	0.06	0.04	1.09	4.79
O / K-01	78	0.89	0.27	0.61	0.26	0.97	0.24	0.16	0.23	0.11	0.10	0.09	0.07	0.09	0.07	0.04	1.04	5.24
O / G-01	87	0.92	0.21	0.48	0.22	0.65	0.21	0.18	0.22	0.12	0.14	0.13	0.09	0.09	0.06	0.05	0.87	4.66
D / L-05	93	0.69	0.23	0.44	0.20	0.52	0.13	0.08	0.12	0.07	0.09	0.07	0.05	0.05	0.05	0.04	0.79	3.64
D / L-04	94	0.90	0.23	0.55	0.24	0.55	0.27	0.23	0.16	0.09	0.18	0.10	0.07	0.07	0.06	0.05	0.92	4.66
D / L-03	96	0.63	0.20	0.46	0.21	0.43	0.24	0.13	0.14	0.08	0.08	0.06	0.05	0.06	0.05	0.04	0.81	3.67
D / L-01	100	1.48	0.27	1.49	0.64	0.66	0.34	0.31	0.40	0.12	0.18	0.16	0.26	0.25	0.08	0.09	0.81	7.55
D / L-02	108	2.05	0.36	1.09	0.34	0.63	0.28	0.23	0.30	0.20	0.28	0.15	0.11	0.13	0.22	0.16	1.21	7.75
O / P-02	108	1.11	0.18	1.00	0.22	0.45	0.70	0.23	0.29	0.16	0.17	0.15	0.22	0.22	0.13	0.08	0.88	6.19
E / O-01	116	1.38	0.34	0.78	0.50	0.85	0.25	0.30	0.37	0.12	0.11	0.16	0.25	0.23	0.08	0.07	0.83	6.62
D / B-01	117	1.14	0.29	0.83	0.48	0.70	0.43	0.43	0.51	0.21	0.23	0.29	0.30	0.26	0.08	0.12	0.85	7.14
E / M-01	120	1.25	0.25	0.93	0.39	0.71	0.21	0.23	0.35	0.14	0.14	0.18	0.26	0.25	0.08	0.09	0.96	6.41
E / O-02	122	1.34	0.71	1.04	0.63	0.64	0.85	0.37	0.24	0.15	0.29	0.14	0.26	0.22	0.16	0.11	1.06	8.20
O / G-02	125	1.37	0.41	0.72	0.50	0.57	0.56	0.28	0.33	0.14	0.20	0.16	0.26	0.22	0.14	0.11	0.88	6.83
E / D-02	126	2.39	0.68	0.69	0.91	0.70	1.37	0.25	0.32	0.16	0.18	0.14	0.24	0.21	0.15	0.11	0.97	9.48
O / N-01	127	1.39	0.41	0.95	0.19	0.38	0.30	0.40	0.26	0.20	0.25	0.15	0.11	0.14	0.19	0.15	0.95	6.43
E / D-01	133	1.26	0.49	1.03	0.59	0.58	0.28	0.23	0.27	0.13	0.15	0.12	0.23	0.20	0.07	0.07	1.05	6.74
D / H-01	133	1.60	0.51	1.09	0.44	1.09	0.28	0.39	0.43	0.24	0.58	0.22	0.15	0.20	0.15	0.16	0.97	8.49
E / C-01	135	1.36	0.45	1.38	0.50	0.52	0.22	0.31	0.39	0.13	0.21	0.16	0.19	0.23	0.07	0.05	0.96	7.13
O / P-01	137	1.29	0.29	0.97	0.56	0.66	0.82	0.28	0.24	0.20	0.30	0.17	0.26	0.24	0.13	0.14	1.06	7.61
D / H-02	140	1.48	0.82	0.86	0.79	0.83	0.23	0.35	0.38	0.18	0.24	0.18	0.25	0.24	0.14	0.12	0.83	7.90

ANNEXE 4. Résultats détaillés pour les PCB

Concentrations ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids brut) en PCB classées par taille (t en cm).

Incertitude sur les mesures : < 26 % PCB totaux (N=3) et 20 % en moyenne pour les congénères individuels (N=3).

nd = non-déecté

PCBi en violet, PCB-DL en vert.

#	t	PCBi	PCB-DL	CB 18	CB 20	CB 28	CB 31	CB 44	CB 52	CB 84	CB 87	CB 92	CB 95	CB 99	CB 101	CB 105	CB 118	CB 128
O / J-01	75	20.23	1.76	0.14	0.00	0.03	0.17	0.19	0.13	0.06	0.16	0.05	0.40	0.12	0.75	0.13	1.57	0.41
O / A-01	78	9.61	2.32	0.00	0.00	0.09	0.08	0.33	0.26	0.14	0.48	0.11	0.73	0.19	1.34	0.22	2.05	0.32
E / E-01	78	14.06	3.32	0.25	0.11	0.06	0.37	0.34	0.65	0.37	0.66	0.20	0.77	0.37	1.38	0.40	2.87	0.49
O / K-01	78	16.33	3.20	0.07	0.28	0.16	0.26	0.67	1.18	1.84	1.12	0.69	0.79	1.53	1.41	0.56	2.27	0.41
O / G-01	87	9.09	2.73	0.28	0.14	0.07	0.10	0.34	0.96	0.12	0.36	0.06	0.66	0.16	0.97	0.15	2.49	0.31
D / L-05	93	9.14	1.62	0.13	0.14	0.03	0.25	0.05	0.18	0.05	0.19	0.06	0.44	0.12	0.83	0.13	1.29	0.32
D / L-04	94	11.90	1.37	0.15	0.00	0.04	0.07	0.43	0.26	0.08	0.18	0.07	0.47	0.10	0.68	0.06	1.26	0.18
D / L-03	96	7.15	1.33	0.14	0.14	0.04	0.31	0.43	0.22	0.06	0.18	0.06	0.50	0.14	0.86	0.11	1.10	0.24
D / L-01	100	12.91	0.84	nd	0.00	0.16	0.24	0.05	0.33	0.05	0.22	0.08	0.47	0.19	1.10	0.08	0.73	0.31
D / L-02	108	8.99	1.36	0.04	nd	0.08	0.09	0.05	0.15	0.03	0.08	0.13	0.17	0.27	0.20	0.15	1.17	0.19
O / P-02	108	7.55	0.68	nd	0.00	0.13	0.00	0.02	0.10	0.02	0.07	0.03	0.16	0.08	0.47	0.11	0.54	0.15
E / O-01	116	18.06	1.61	0.09	0.02	0.14	0.20	0.07	0.25	0.05	0.25	0.14	0.61	0.33	1.69	0.21	1.39	0.44
D / B-01	117	13.35	0.83	nd	nd	0.14	0.21	0.09	0.22	0.04	0.16	0.09	0.37	0.20	0.91	0.05	0.72	0.32
E / M-01	120	8.43	0.98	0.07	nd	0.17	0.23	0.03	0.30	0.05	0.16	0.03	0.28	0.09	0.63	0.16	0.80	0.18
E / O-02	122	28.67	2.08	0.03	0.01	0.16	0.00	0.22	0.18	0.02	0.21	0.26	0.76	0.51	2.35	0.13	1.80	0.63
O / G-02	125	9.03	0.71	0.07	nd	0.17	0.06	0.03	0.18	0.02	0.09	0.05	0.24	0.10	0.61	0.02	0.66	0.20
E / D-02	126	22.55	0.85	0.06	nd	0.13	0.17	0.06	0.18	0.02	0.15	0.12	0.43	0.26	1.29	0.05	0.75	0.40
O / N-01	127	9.60	0.72	nd	nd	0.08	nd	0.05	0.12	0.01	0.08	0.03	0.17	0.10	0.49	0.06	0.64	0.23
E / D-01	133	16.44	1.04	nd	nd	0.17	0.24	0.05	0.44	0.05	0.22	0.08	0.45	0.21	0.88	0.09	0.93	0.38
D / H-01	133	19.17	1.39	0.01	0.07	0.17	0.23	0.09	0.22	0.02	0.13	0.13	0.31	0.32	0.90	0.15	1.22	0.47
E / C-01	135	11.06	1.89	0.06	nd	0.16	0.20	0.02	0.26	0.07	0.24	0.08	0.42	0.16	0.63	0.13	1.70	0.28
O / P-01	137	21.13	1.86	0.01	0.03	0.15	0.22	0.03	0.14	0.03	0.15	0.13	0.43	0.30	1.30	0.20	1.62	0.47
D / H-02	140	21.82	1.43	0.05	0.07	0.17	0.21	0.06	0.16	0.03	0.18	0.19	0.62	0.35	1.51	0.26	1.14	0.56

Concentrations ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids brut) en PCB classées par taille (t en cm). SUITE.

Incertitude sur les mesures : < 26 % PCB totaux (N=3) et 20 % en moyenne pour les congénères individuels (N=3).

PCBi en violet, PCB-DL en vert.

#	t	CB 135	CB 136	CB 138	CB 141	CB 149	CB 151	CB 153	CB 156	CB 170	CB 174	CB 177	CB 180	CB 183	CB 187	CB 194	CB 195	CB 196	CB 201
O / J-01	75	0.08	0.03	4.31	0.36	1.26	0.58	8.86	0.06	1.80	0.39	1.03	6.14	1.49	4.40	1.24	0.35	1.16	1.44
O / A-01	78	0.07	0.06	2.43	0.25	1.10	0.36	3.35	0.05	0.52	0.27	0.45	2.14	0.46	1.48	0.38	0.09	0.33	0.40
E / E-01	78	0.09	0.09	3.49	0.41	1.25	0.27	5.51	0.05	0.77	0.24	0.48	2.97	0.67	2.14	0.53	0.14	0.41	0.59
O / K-01	78	0.07	0.21	3.72	0.44	1.75	0.31	6.40	0.37	0.76	0.07	0.37	3.46	0.83	2.26	0.79	0.50	0.52	0.43
O / G-01	87	0.05	0.08	2.05	0.20	1.66	0.17	3.28	0.10	0.37	0.30	0.57	1.76	0.46	1.63	0.34	0.10	0.53	0.72
D / L-05	93	0.06	0.04	2.20	0.20	0.97	0.34	3.84	0.20	0.48	0.27	0.42	2.06	0.53	1.58	0.34	0.11	0.34	0.34
D / L-04	94	0.05	0.03	2.04	0.15	0.92	0.30	4.60	0.04	0.98	0.22	0.54	4.28	0.76	2.66	1.11	0.23	0.99	1.01
D / L-03	96	0.05	0.04	1.78	0.15	0.78	0.33	2.84	0.11	0.35	0.16	0.46	1.41	0.36	1.16	0.28	0.05	0.44	0.32
D / L-01	100	0.07	0.09	3.40	0.25	0.62	0.34	5.33	0.03	0.72	0.31	0.64	2.59	0.70	1.94	0.43	0.12	0.49	0.43
D / L-02	108	0.05	0.05	2.07	0.17	1.05	0.34	4.25	0.04	0.68	0.25	0.48	2.25	0.57	1.78	0.42	0.11	0.53	0.49
O / P-02	108	0.03	0.02	1.68	0.14	0.35	0.20	3.43	0.04	0.62	0.13	0.44	1.73	0.44	1.38	0.30	0.09	0.34	0.36
E / O-01	116	0.07	0.09	4.48	0.33	0.97	0.22	8.46	0.02	1.01	0.44	0.80	3.06	0.97	3.24	0.62	0.14	0.58	0.63
D / B-01	117	0.10	0.06	3.42	0.31	0.72	0.69	5.83	0.06	0.98	0.46	0.75	2.84	0.86	2.35	0.54	0.16	0.61	0.55
E / M-01	120	0.02	0.02	1.82	0.16	0.75	0.05	3.40	0.02	0.72	0.13	0.49	2.12	0.47	1.55	0.38	0.11	0.40	0.42
E / O-02	122	0.18	0.07	6.66	0.51	1.53	1.26	14.1	0.15	1.96	0.69	1.45	5.23	1.61	5.88	1.17	0.38	1.15	1.30
O / G-02	125	0.04	0.02	2.10	0.16	0.81	0.39	4.00	0.03	0.62	0.25	0.52	1.97	0.57	1.70	0.38	0.11	0.39	0.43
E / D-02	126	0.09	0.04	4.94	0.33	0.77	0.55	10.9	0.04	1.39	0.40	0.90	5.10	1.28	3.70	0.86	0.29	0.85	0.88
O / N-01	127	0.03	0.02	2.33	0.16	0.49	0.22	4.56	0.02	0.56	0.17	0.61	2.02	0.44	1.99	0.37	0.12	0.26	0.39
E / D-01	133	0.04	0.06	4.01	0.27	1.16	0.15	7.52	0.02	1.01	0.32	0.75	3.43	0.90	2.50	0.66	0.20	0.61	0.60
D / H-01	133	0.07	0.03	5.73	0.28	0.74	0.37	9.37	0.03	1.03	0.31	0.88	2.78	0.95	2.84	0.47	0.17	0.43	0.49
E / C-01	135	0.04	0.07	2.85	0.22	1.60	0.10	5.00	0.07	0.75	0.24	0.58	2.16	0.62	2.00	0.37	0.11	0.46	0.46
O / P-01	137	0.11	0.04	4.89	0.34	1.61	0.71	10.1	0.05	1.64	0.41	1.04	4.53	1.20	3.62	0.88	0.25	0.79	0.86
D / H-02	140	0.16	0.06	5.41	0.45	1.72	1.12	10.2	0.02	1.75	0.66	1.05	4.40	1.36	3.87	0.86	0.24	0.89	0.82

ANNEXE 5. Résultats détaillés pour les pesticides organochlorés

Concentrations ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids brut) en pesticides organochlorés classées par taille (cm).

lindan=lindane (ou γ -HCH) ; *Diazin* = diazinon ; *Hepta* = heptachlor ; *epo* = époxyde ; *endos* = endosulfan ; *dieldri* = dieldrine ; *endrin* = endrine

DDT, DDE et DDD non-détectés.

zone / code	taille	lindan	Diazin	Hepta	Hepta epo.A	Hepta epx.B	aldrin	Endos I	Endos II	dieldri	Endrin	total
O / J-01	75	0.12	0.36	0.04	0.03	0.08	0.00	0.31	0.91	0.53	0.01	2.40
O / A-01	78	0.19	0.57	0.01	0.05	0.22	0.01	0.68	0.63	0.11	0.03	2.50
E / E-01	78	0.48	0.44	0.01	0.13	0.53	0.01	1.34	0.80	0.31	0.03	4.07
O / K-01	78	0.24	0.67	4.24	1.40	4.16	0.03	5.06	0.95	1.29	0.38	18.42
O / G-01	87	0.26	0.85	0.10	0.07	0.16	0.01	0.09	0.61	0.01	0.02	2.17
D / L-05	93	0.19	0.64	0.06	0.07	0.16	0.00	0.46	0.75	0.01	0.02	2.36
D / L-04	94	0.32	0.48	0.01	0.03	0.14	0.01	0.01	0.89	0.56	0.02	2.48
D / L-03	96	0.59	0.16	0.05	0.04	0.14	0.02	0.43	0.47	0.01	0.01	1.91
D / L-01	100	0.24	0.50	0.41	0.19	0.15	0.29	1.16	1.65	0.09	0.25	4.93
D / L-02	108	0.12	0.53	0.09	0.05	0.10	0.04	0.22	1.34	0.92	0.06	3.47
O / P-02	108	0.28	0.52	0.61	0.20	0.19	0.23	1.05	1.61	0.76	0.15	5.59
E / O-01	116	0.28	0.27	0.54	0.26	0.25	0.30	1.80	2.38	0.15	0.42	6.65
D / B-01	117	0.19	0.40	0.26	0.19	0.12	0.35	0.55	1.69	0.03	0.03	3.82
E / M-01	120	0.27	0.58	0.22	0.13	0.24	0.01	0.30	1.52	0.03	0.10	3.41
E / O-02	122	0.19	0.43	0.47	0.26	0.12	0.25	1.78	3.86	0.08	0.12	7.56
O / G-02	125	0.28	0.54	0.10	0.09	0.13	0.04	0.04	1.51	1.54	0.08	4.35
E / D-02	126	0.14	1.24	0.08	0.13	0.18	0.02	0.02	2.24	0.04	0.04	4.14
O / N-01	127	0.13	0.57	0.08	0.06	0.12	0.03	0.46	1.71	0.48	0.04	3.69
E / D-01	133	0.28	0.63	0.32	0.25	0.17	0.35	1.31	2.15	0.09	0.20	5.75
D / H-01	133	0.15	0.65	0.16	0.15	0.15	0.03	0.03	2.32	0.04	0.14	3.81
E / C-01	135	0.31	0.60	0.52	0.19	0.36	0.29	0.76	1.78	0.03	0.09	4.94
O / P-01	137	0.27	1.17	0.63	0.15	0.13	0.28	1.45	2.96	0.30	0.11	7.45
D / H-02	140	0.12	0.77	0.10	0.18	0.16	0.02	0.01	2.91	0.05	0.06	4.38

ANNEXE 6. Résultats détaillés pour les sous-produits de chloration

Concentrations ($\mu\text{g.kg}^{-1}$ poids brut) en 2,4,6-tribromophénol (2,4,6-TBP) classées par taille (cm). NA = non-analysé.

Non détectés :

Trohalométhanes (chloroforme, bromoforme, bromodichlorométhane, dibromochlorométhane)

Acides haloacétiques (chloroacétique, dichloroacétique, trichloroacétique, bromochloroacétique, bromoacétique, dibromoacétique)

Halophénols (2-bromophénol, 3-bromophénol, 3-bromophénol, 2,4-dibromophénol)

zone / code	taille	2,4,6-TBP
Ouest / J-01	75	NA
Ouest / A-01	78	NA
Est / E-01	78	NA
Ouest / K-01	78	NA
Ouest / G-01	87	NA
Darses / L-05	93	NA
Darses / L-04	94	NA
Darses / L-03	96	NA
Darses / L-01	100	9,01
Darses / L-02	108	<2,5
Ouest / P-02	108	3,03
Est / O-01	116	<2,5
Darses / B-01	117	8,13
Est / M-01	120	<2,5
Est / O-02	122	<2,5
Ouest / G-02	125	7,74
Est / D-02	126	10,25
Ouest / N-01	127	<2,5
Est / D-01	133	5,03
Darses / H-01	133	8,24
Est / C-01	135	7,80
Ouest / P-01	137	2,80
Darses/ H-02	140	10,39

