Direction des Opérations
Laboratoire Environnement Ressources Provence Azur Corse

Coordination : Didier Sauzade

Juin 2007- R.INT.DOP/LER-PAC/07-05

Synthèse de l'état de la contamination chimique du golfe de Marseille

Volume 1

Rapport

Convention Ifremer / Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et Corse n°802.2004.058

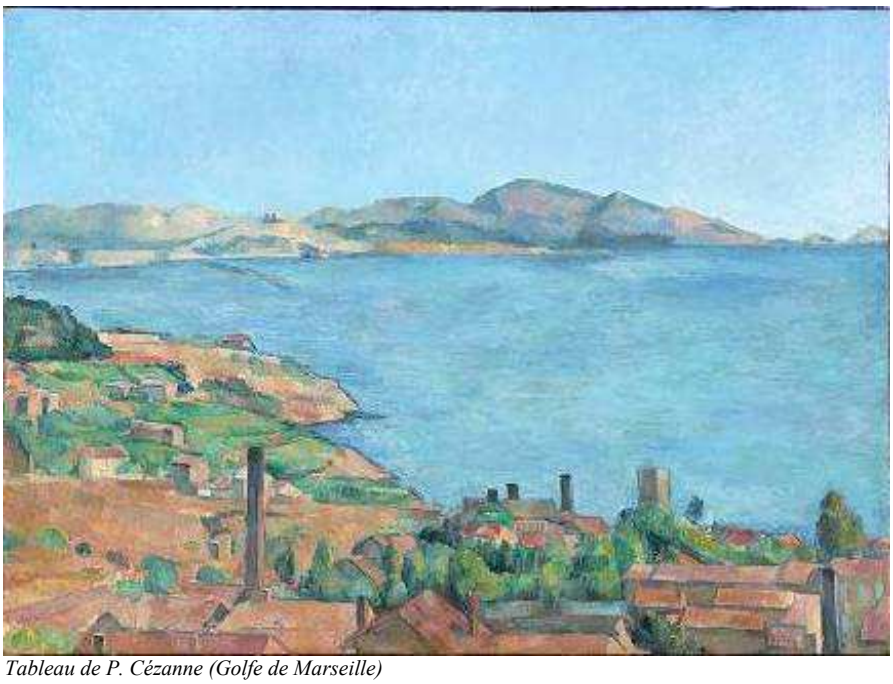


Tableau de P. Cézanne (Golfe de Marseille)

Synthèse de l'état de la contamination chimique du golfe de Marseille

Programme MEDICIS – Projet METROC

Ifremer

juin 2007

Fiche documentaire

Numéro d'identification du rapport : DOP/LER-PAC/07-05 **Diffusion** : libre : ☑ restreinte : ☐ interdite : ☐ Validé par : Kantin R., Cadiou J.F Adresse électronique : didier.sauzade@ifremer.fr	date de publication : juin 2007 nombre de pages : Vol 1 : 123 p. Vol 2 : 86 p. bibliographie : oui illustration(s) : oui langue du rapport : F
Titre de l'article Synthèse de l'état de la contamination chimique du golfe de Marseille	
Contrat n° Rapport intermédiaire ☐ Rapport définitif ☑	
Auteurs principaux : Sauzade D. (Coordinateur) Andral B. Gonzalez JL. Galgani F. Grenz C*. Budzinski H**. Togola A**. Lardy S**. *LOB Centre d'Océanologie de Marseille. **LPTC, Université Bordeaux 1	
Collaborateurs : Clavaud N. Valade A. Magnier A. Sandel T. Tomasino C.	
Organisme partenaire : Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et Corse, convention n° 802.2004.058	
Destinataire : Agence de l'Eau RM&C	

Résumé : Le programme MEDICIS, à l'initiative de l'Ifremer, a pour objet l'étude de l'état et du devenir de la contamination chimique en Méditerranée Occidentale. Dans ce cadre, le projet METROC s'intéresse plus particulièrement aux sources et apports des grandes métropoles, en prenant l'agglomération de Marseille comme pilote. Ce rapport présente les résultats des travaux de la première phase de ce projet sous la forme d'une synthèse de la contamination chimique du golfe de Marseille : i) une étude bibliographique préliminaire portant d'une part sur les apports au milieu marin potentiellement contaminés et d'autre part sur la connaissance de la contamination du milieu, étude qui a permis d'identifier les lacunes à combler, en particulier en ce qui concerne des apports diffus par temps de pluie ; ii) un ensemble important de mesures chimiques dans diverses matrices (sédiment, moules en cages, échantillonneurs passifs, eau…). Les résultats obtenus actualisent la connaissance de la contamination chimique du golfe de Marseille pour des contaminants déjà étudiés (Pb, Cd, Hg, Ni, HAP, PCB, DDT) et donnent une première évaluation pour certains contaminants émergents (Alkylphénols, quelques substances pharmaceutiques). Des recommandations pour la suite du projet sont présentées. Cette synthèse pourra être utilisée par les différents schémas de gestion en cours sur la zone, ainsi que pour la mise en œuvre de la DCE.

Abstract: The MEDICIS program, initiated by the IFREMER, is intended for better understanding the state and fate of the chemical contamination of the Mediterranean Sea, focusing on some key contaminants. Within this framework, the METROC project is particularly interested by sources and wastes issued by large metropolis, with the agglomeration of Marseille as pilot site. This report present results of the project first phase, establishing a synthesis on the chemical contamination of the Marseille harbour with i) a bibliographic preliminary study, dealing with assessment of both chemical contaminants inputs into the sea and coastal environment contamination, showing the gaps to fill for the following of the project, specially in mater of diffuse inputs in rainy conditions ; ii) an important set of chemical and ecotoxicological measurements, mainly in sediment, living matter, passive samplers. Results update the state of knowledge relating to the contamination of the Marseille harbour for well known contaminants (Pb, Cd, Hg, Ni, HAP, PCB, DDT) and give a first assessment for some emerging chemical (alkylphenol, some pharmaceutical substances). Recommendations for project continuation are presented. This synthesis could be used by the management plans in progress on the area, and for the WFD implementation.

Mots-clés : Mer Méditerranée - Littoral - Apports urbains - Marseille - Contamination chimique - Eau - Sédiment - Matière vivante
Words keys : Mediterranean Sea - Coast - Urban waste - Marseilles - Chemical contamination - Water - Sediment - Living matter

1. Introduction 9

1.1. Présentation du rapport 9
1.1.1. Premier Volume 9
1.1.2. Second volume 9
1.1.3. Principales contributions 10
1.2. Contexte 10
1.3. Programme MEDICIS 11
1.4. Projet METROC 11
1.5. Les contaminants retenus 12
1.6. Présentation générale de la zone d'étude 14

2. Analyse des apports au milieu marin 17

2.1. Méthode 17
2.2. Synthèse par grandes sources d'apports 18
2.2.2. Conclusion 26
2.3. Analyse bibliographique de l'état de la contamination chimique du milieu marin 28
2.3.1. Méthode 28
2.3.2. Gestionnaires des données 28
2.3.3. Conclusion 32
2.4. Mesures réalisées 33
2.4.1. Mesure de la contamination dans le sédiment 33
2.4.2. Mesure de la contamination dans les moules 39
2.4.3. Mesure de la contamination par les échantillonneurs passifs 44
2.4.4. Test écotoxicologique de la contamination du sédiment 46
2.4.5. Mesure des contaminants émergents 47

3. Analyse par contaminant 49

3.1. Contaminants métalliques 49
3.1.1. Plomb 49
3.1.2. Cadmium 51
3.1.3. Mercure 54
3.1.4. Nickel 56
3.1.5. Argent 59
3.1.6. Cobalt 60
3.1.7. Chrome 61
3.1.8. Cuivre 62
3.2. Contaminants organiques 63
3.2.1. Les HAP 63
3.2.2. Les Pesticides 80
3.2.3. Dioxines et Furanes 89
3.2.4. Composés organobromés et alkylphénols 91
3.3. Contaminants émergents 93
3.3.1. Introduction 93
3.3.2. Les alkylphenols-polyethoxyles 93
3.3.3. Résultats phases dissoute et particulaire. 95
3.3.4. Substances pharmaceutiques 98
3.4. Synthèse de l'analyse par contaminants 102

4. Approche écotoxicologique 107

4.1. Méthode 107
4.2. Résultats et synthèse 107

5. Synthèse par masses d'eau de la DCE 109

5.1. Introduction 109
5.2. Analyse par masses d'eau 110
5.2.1. Masse d'eau C05 : Côte bleue 110
5.2.2. Masse d'eau C06a : Petite rade de Marseille 111
5.2.3. Masse d'eau C06b : de la Pointe d'Endoume au Cap Croisette et îles du Frioul 111
5.2.4. Masse d'eau C07a : îles de Marseille hors Frioul 112
5.2.5. Masse d'eau C07b : de Cap de croisette au Bec de l'Aigle 113
5.3. Conclusions de la synthèse par masses d'eau 114

6. Synthèse générale 115

7. Recommandations 121

7.1. Apports bruts, au milieu marin littoral, en contaminants issus de la métropole 121
7.2. Identification du champ moyen de la contamination 121
7.3. Etude des processus gouvernant le devenir de ces contaminants 122
7.3.1. Préciser la connaissance de l'évolution temporelle de la contamination chimique 122
7.3.2. Poursuivre le développement de la station FRAME et sa mise en œuvre sur un site atelier de la rade de Marseille 122
7.4. Etablissement d'une synthèse des flux nets de contaminants par modélisation 123
7.4.1. Développer la modélisation hydro sédimentaire du golfe de Marseille 123

Liste des figures :

Figure 1 : Schéma de principe des différents apports urbains de contaminants chimiques au milieu marin. Cas de l'agglomération marseillaise 19
Figure 2 : Granulométrie inférieure à 63 microns 35
Figure 3 : Exemple de détermination graphique du point pivot pour un échantillon présentant deux niveaux de contamination pour un métal donnée, en rouge et vert. 36
Figure 4 : Corrélations entre résultats de la campagne sédiment METROC 2004, les abscisses correspondent aux colonnes, les ordonnées aux lignes du tableau de graphes 38
Figure 5 : Schéma de mouillage RINBIO 40
Figure 6: Dispositif de mouillage des DGT 44
Figure 7 : Profils des concentrations en plomb mesurées dans le sédiment 50
Figure 8 : Profils des concentrations en plomb mesurées dans le biote (cf carte 6 vol 2) 50
Figure 9 : Profil des concentrations en plomb mesurées par les DGT (cf carte 7 vol 2) 50
Figure 10 : Profil des concentrations en cadmium mesurées dans le sédiment 52
Figure 11 : Profil des concentrations en cadmium mesurées dans le biote. 52
Figure 12 : Profil des concentrations en cadmium mesurées par les DGT 53
Figure 13 : Profil des concentrations en mercure mesurées dans les sédiments 54
Figure 14 : Profil des concentrations en mercure mesurées dans le biote (cf carte 6 vol 2) 55
Figure 15 : Profil des concentrations en nickel mesurées dans les sédiments 56
Figure 16 : Profil des concentrations en nickel mesurées dans le biote (cf carte 6 vol 2) 57
Figure 17 : Profil des concentrations en nickel mesurées par les DGT 57
Figure 18 : Profil des concentrations en argent mesurées par les DGT 59
Figure 19 : Profil des concentrations en cobalt mesurées par les DGT 60
Figure 20 : Profil des concentrations en chrome mesurées par les DGT (cf carte 7 vol 2) 61
Figure 21 : Profil des concentrations en cuivre mesurées par les DGT 62
Figure 22 : Profil des concentrations en Fluoranthène mesurées dans les sédiments 64
Figure 23 : Profil des concentrations en Fluoranthène mesurées dans les moules. 64
Figure 24 : Profil des concentrations en naphtalène mesurées dans les sédiments 66
Figure 25 : Profil des concentrations en naphtalène mesurées dans le biote 66
Figure 26 : Profil des concentrations en Fluorène mesurées dans les sédiments 68
Figure 27 : Profil des concentrations en Fluorène mesurées dans les moules 68
Figure 28 : Profil des concentrations en Phénanthrène mesurées dans les sédiments 70
Figure 29 : Profil des concentrations en Phénanthrène mesurées dans le biote 70
Figure 30 : Profil des concentrations en benzo(a)pyrène mesurées dans les sédiments 72
Figure 31: Profil des concentrations en benzo(a)pyrène mesurées dans les moules 72
Figure 32 : Profil des concentrations en anthracène mesurées dans les sédiments 74
Figure 33 : Profil des concentrations en anthracène mesurées dans les moules 74
Figure 34 : Profil des concentrations de la somme des HAP mesurées dans les sédiments 76
Figure 35 : Profil des concentrations de la somme des HAP mesurées dans les moules 79
Figure 36 : Profil des concentrations en DDT mesurées dans les sédiments 81
Figure 37 : Profil des concentrations en DDT mesurées dans le biote 81
Figure 38 : Profil des concentrations en DDE mesurées dans les sédiments 82
Figure 39 : Profil des concentrations en DDE mesurées dans le biote 82
Figure 40 : Profil des concentrations en DDD mesurées dans les sédiments 83
Figure 41 : Profil des concentrations en DDD mesurées dans le biote 83
Figure 42 : Profil des concentrations en CB138 mesurées dans les sédiments 85
Figure 43 : Profil des concentrations en CB138 mesurées dans le biote 86
Figure 44 : Profil des concentrations en CB153 mesurées dans les sédiments 86
Figure 45 : Profil des concentrations en CB153 mesurées dans le biote 87
Figure 46 : Campagne Mytilos 2004, contamination par les dioxines et furanes exprimés en Equivalents Toxiques (en pg/g de poids sec). 90
Figure 47 : Concentrations en dioxines et furanes mesurées dans le biote et exprimées en équivalent toxique 90
Figure 48 : Schéma d'une molécule d'alkylphénol-polyéthoxylé 94
Figure 49 : Schéma de principe du phénomène de biodégradation des APnEO 94
Figure 50 : Molécules d'intérêt 95
Figure 51 : Concentrations en composés alkylphénoliques, phase dissoute uniquement, au sein de 2 panaches de diffusion 95

Figure 52 : La Calanque de Cortiou. Localisation des points de prélèvements. 96
Figure 53 : Concentrations en composés alkylphénoliques dans les sédiments de la zone périphérique du rejet de la STEP de Marseille ; 96
Figure 54 : Concentrations en anti-inflammatoires dans la calanque de Cortiou. 98
Figure 55 : Concentrations en antidépresseurs et hypolipémiant 99
Figure 56 : Concentrations exprimées en ng par gramme de particules. 100
Figure 57 : Concentrations exprimées en ng par litre d'eau. 101

Liste des tableaux :

Tableau 1 : L'Huveaune, moyenne des flux annuels en kg/an, calculés sur la période d'observation 94-02 24
Tableau 2 : Macrobilan des flux annuel de pollution à Marseille (*SERAM, 1997*) 25
Tableau 3 : Contaminants mesurés par les principaux réseaux de surveillance. 30
Tableau 4 : les principaux constituants des sédiments et leurs classes granulométriques 34
Tableau 5 : Classes relatives « Matière Vivante » établies à partir de résultats METROC 2004 42
Tableau 6 : Limites supérieures des classes de qualité calculées pour les résultats RINBIO 2003 (mesures dans la chair de moules en cage) 42
Tableau 7 : Extrait bul. RNO 2006, Lignes de base 43
Tableau 8: Contamination en dioxines dans les organismes de l'estuaire et de la baie de Seine, Extrait de (*Abarnou et Loizeau, 2001*) - TEQ : Quantité Toxique Equivalente 44
Tableau 9 : Comparaison des valeurs moyennes RNO 1994 METROC 2004 (en µg/kg) 77
Tableau 10: Résultats bruts obtenus lors des campagnes RNO 94 et METROC 04 pour les HAP (en µg/kg) 78
Tableau 11 : Comparaison moyennes RNO 1994 et METROC 2004 (en µg/kg) 84
Tableau 12: Correspondances entre les stations de mesure et les masses d'eau DCE 109

Liste des cartes :

Carte 1 : Golfe de Marseille, bathymétrie et topographie sous-marine 15
Carte 2 : Stations DGT, campagne 2004 45
Carte 3 : Localisation des sites de prélèvements 100
Carte 4: Stations de mesure et masses d'eau DCE 110

1. Introduction

1.1. Présentation du rapport

Ce rapport a été établi dans le cadre de la convention de partenariat n° 802.2004.058 entre l'Ifremer et l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée et Corse. Il concerne les premières phases du projet METROC du programme MEDICIS, présenté ensuite.

Ce rapport comprend deux volumes :

- Le premier volume correspond au corps du rapport et présente sous forme de texte et de tableaux les résultats synthétiques de l'étude.
- Le second volume rassemble les annexes dont un atlas cartographique.

1.1.1. Premier Volume

Après une présentation du cadre de cette étude, la première partie du rapport porte sur une évaluation des apports de contaminants au milieu marin de la rade de Marseille par voie hydrique. Cette évaluation a été réalisée sous la forme d'une analyse bibliographique, établie après enquête réalisée en 2004 auprès des principaux organismes pouvant détenir des informations diffusables à ce sujet. La synthèse montre que les données disponibles sont relativement disparates, portent sur peu de contaminants et ne peuvent donner qu'une idée incomplète d'un bilan général de ces apports, en particulier en condition de pluie.

La deuxième partie concerne l'évaluation de l'état de la contamination chimique du milieu marin côtier de la rade de Marseille, établie au moyen d'une série de campagnes de prélèvement réalisées principalement au cours de l'année 2004. Les compartiments étudiés ont été, selon les contaminants : le sédiment, la matière vivante dans des moules placées en stabulation et l'eau, selon le cas directement ou au moyen d'échantillonneurs passifs. Les contaminants analysés ont été choisis pour être autant que possibles représentatifs d'un grand nombre substances chimiques, en terme de niveau et de comportements, en combinant d'une part contaminants métalliques et organiques bien connus, permettant ainsi de suivre l'évolution de la contamination dans le temps, et d'autre contaminants moins étudiés, comme certains organiques et des produits médicamenteux ou de soins, afin de faire une première évaluation de leur présence dans la rade de Marseille. Cet ensemble de mesures quantitatives a été complété par une approche écotoxicologique. Les résultats ont été ajustés quand nécessaire et interprétés lorsque possible par rapport à des mesures antérieures ainsi qu'à des référentiels lorsqu'existants. Il a été choisi de présenter ces résultats dans un premier temps par contaminant puis de les synthétiser pour chaque masse d'eau de la Directive cadre sur l'eau présente sur la zone.

Les résultats d'analyse ont été rassemblés dans une base de données relationnelle spécifique à cette étude, en attendant d'être transférés dans le système de gestion des données littorales de l'Ifremer, Quadrige².

1.1.2. Second volume

Les principaux résultats du rapport sont présentés sous forme de cartes thématiques réalisées au moyen d'un logiciel cartographique, formant un atlas. Il comprend également les tables de résultats bruts, les références bibliographiques et certains documents utiles.

1.1.3. Principales contributions

Le principal du travail d'étude a été effectué par le Laboratoire Environnement Ressources Provence Azur Corse (LER/PAC), qui a bénéficié des conseils éclairés de C. Grenz, du Laboratoire d'Océanographie et de Biogéochimie (LOB) du Centre d'Océanologie de Marseille. La partie mesure de la contamination dans les moules a été réalisé à l'occasion de la campagne RINBIO 2004 (Chef de Mission B. Andral). Les sédiments et les contaminants émergents ont fait l'objet d'une campagne particulière (Chef de Mission B. Andral). Les échantillonneurs passifs ont été mis en œuvre par JL. Gonzalez, cadre de recherche du département Biogéochimie et Ecotoxicologie de l'Ifremer avec le soutien du Service Maritime 13. Les contaminants émergents ont été recherchés par le Laboratoire de Physico et Toxico-Chimie des systèmes Naturels (LPTC) UMR 5472 CNRS, Université de Bordeaux 1 (H. Budzinsky, A Togola, S. Lardy). La partie écotoxicologie du sédiment a été réalisée par F. Galgani, cadre de recherche du Laboratoire Environnement Ressources Languedoc Roussillon (LER/LR) de l'Ifremer.

La rédaction du présent rapport a tiré bénéfice de plusieurs stages étudiant :

- Clavaud Nicolas, (Stagiaire du LOB) Sources, apports et devenir des contaminants chimiques en zone littorale marine de l'agglomération marseillaise, 2004.
- Magnier Aurélie, Synthèse cartographique de la caractérisation de la zone littorale marine sous l'influence de l'agglomération marseillaise au plan de sa contamination chimique, 2005.
- Sandel Thomas, Surveillance du milieu marin – Compte rendu de la campagne METROC Sédiments 2004/05, 2005.
- Valade Aude, Préparation de la synthèse de l'état de la contamination chimique de la rade de Marseille, 2006.

1.2. Contexte

Le besoin de connaissances et de résultats sur les apports de polluants chimiques persistants en Méditerranée et leur rôle dans l'écosystème, s'inscrit dans le cadre des programmes de Plan d'Action pour la Méditerranée (PAM) et de la stratégie de la Directive Cadre sur l'Eau (DCE).

L'ensemble des travaux scientifiques réalisés ces dernières années, a démontré l'existence de perturbations environnementales plus ou moins conséquentes dans la bande côtière du littoral méditerranéen : dégradation des écosystèmes, eutrophisation, contamination chimique importante et en augmentation pour certains sites et certaines substances chimiques, effets écotoxicologiques des contaminants. Les données proviennent en grande partie des réseaux de surveillance mais également de campagnes océanographiques et de programmes expérimentaux, notamment sur la biogéochimie et le devenir des contaminants dans le milieu marin.

A l'opposé de l'Atlantique et de la Manche, le milieu marin méditerranéen présente des spécificités qui compliquent la compréhension de son fonctionnement et l'approche quantitative en vue de sa gestion durable. Le système côtier méditerranéen se comporte, du point de vue de l'environnement, comme un système impulsionnel directement lié aux épisodes météorologiques. En effet, la plupart des processus en jeu résultent directement de l'action du vent, souvent brutal, qui agit au niveau des courants superficiels, du mélange vertical de la masse d'eau, de la remontée des eaux profondes (upwellings), et de la remise en suspension des sédiments contaminés. Les pluies d'orage agissent au niveau des apports atmosphériques, des apports liés aux crues des grands et petits fleuves côtiers, et du lessivage des zones urbaines imperméabilisées.

1.3. Programme MEDICIS

Pour répondre à ces questions concernant la pollution chimique de la Méditerranée, communes à la zone côtière de la Méditerranée européenne, l'Ifremer a proposé à ses partenaires institutionnels, organismes de recherche ou gestionnaires, la mise en place d'un programme à caractère finalisé, MEDICIS (MEDIterranean Contaminants Integrated Survey). Ce programme s'articule autour de plusieurs projets et vise à développer une action pluridisciplinaire et intégrée de recherche en Méditerranée occidentale.

Les objectifs du programme MEDICIS sont :

- D'apporter une contribution majeure à la connaissance des sources, de l'état, du devenir et des moyens de réduction de la contamination chimique en Méditerranée occidentale.
- D'élaborer des outils destinés aux décideurs publics, aux gestionnaires et aux acteurs du monde maritime et de la bande littorale pour mieux maîtriser, gérer et agir sur les risques inhérents à la contamination chimique du milieu, des écosystèmes et des espèces marines consommées par l'homme.
- De développer et mettre au point, aux échelles pertinentes et en tenant compte des spécificités de la mer Méditerranée, des instruments de surveillance et des modèles prédictifs sur la contamination chimique du milieu.

MEDICIS contribue à l'élaboration d'un état zéro de la contamination par les principales substances de l'annexe X de la DCE au droit des pays membres tels que l'Espagne, la France et l'Italie, voire la Grèce. Il permettra également de caractériser les apports à la Méditerranée Occidentale, en particulier ceux correspondants aux grandes métropoles.

Les résultats de ce programme peuvent donc être en mesure de contribuer à la caractérisation de la zone côtière et d'aider la mise en application de la nouvelle Directive Cadre sur l'Eau.

Parmi l'ensemble de projets qui composent MEDICIS, l'Ifremer a obtenu le soutien de l'Agence de l'Eau pour contribuer au lancement de deux d'entre eux :

- MYTILOS, a comme objectif d'évaluer l'état de la contamination chimique sur l'ensemble du pourtour de la Méditerranée Occidentale, en réalisant des zooms sur des zones ateliers présentant un intérêt majeur pour MEDICIS.
- METROC à pour objectif d'évaluer les flux contaminants (bruts et nets) apportés par les grandes métropoles méditerranéennes, avec pour site pilote l'agglomération marseillaise.

Le présent rapport présente les résultats du second volet. Lorsqu'utile, les résultats présentés seront comparés à ceux obtenus par le projet MYTILOS sur la partie nord de la Méditerranée Occidentale (*Andral B. et al, 2006*).

1.4. Projet METROC

Le projet METROC est le volet du programme MEDICIS qui s'intéresse aux apports des grandes métropoles.

Ce projet a pour but d'évaluer les apports bruts (de la métropole vers la mer) et les apports nets (du champ proche vers le large) des contaminants chimiques. Ces connaissances devraient apporter des éléments quant aux choix technologiques à effectuer en matière d'épuration et/ou de limitation des apports et pourront conduire à des travaux complémentaires de recherche dans ce domaine.

Ce projet pluridisciplinaire de recherche s'articule autour de quatre sous-projets scientifiques interdépendants et qui ont chacun un objectif défini :

- Apports bruts, au milieu marin littoral, en contaminants issus de la métropole
- Identification du champ moyen de la contamination
- Etude des processus gouvernant le devenir de ces contaminants
- Etablissement d'une synthèse des flux nets de contaminants par modélisation

Ils sont complétés par une action transversale de synthèse, mise au point d'outils de gestion et de restitution des résultats auprès des gestionnaires du littoral.

Ce présent rapport concerne les deux premiers sous projets.

La **métropole de Marseille** a été choisie comme site pilote pour le projet METROC du fait de sa représentativité des grandes métropoles méditerranéennes en terme de contamination des eaux côtières. A Marseille comme ailleurs sur le pourtour méditerranéen, les rejets polluants sont principalement attribuables aux activités domestiques et industrielles. La ville est également traversée par un ou plusieurs cours d'eau, dont la charge polluante est le reflet des activités situées en amont sur le bassin versant. Le tissu urbain est très dense et soumis à des pluies orageuses qui entraînent un lessivage des sols, surtout sur des reliefs souvent en pente. Enfin, les activités portuaires ont conduit dans le passé à des rejets en mer de boues de dragage plus ou moins contaminées.

Marseille est également une agglomération représentative de beaucoup des autres métropoles côtières du pourtour de la Méditerranée Occidentale en terme de population, d'activités et de morphologie. La communauté scientifique y est importante et active, s'étant depuis longtemps intéressée à l'impact des effluents urbains sur le milieu récepteur, et dispose à ce titre d'une base de connaissances très importante.

Par ailleurs il est important de noter que Marseille progresse dans sa gestion de l'eau depuis le milieu du XIX° siècle :

- Construction du canal de Marseille en 1849
- Construction du grand émissaire en 1896
- Extension et modernisation du réseau d'assainissement durant le XX° siècle
- Construction d'une station d'épuration en 1987.

La Communauté urbaine Marseille Provence Métropole, désormais dépositaire de la gestion de l'eau, construit un étage de traitement biologique complémentaire à la station d'épuration existante. Ce projet nommé Géolide, devrait entrer en service courant 2007.

1.5. Les contaminants retenus

Plus de 120 000 substances chimiques sont actuellement synthétisées par l'homme. Toutes n'ont pas d'effets nocifs sur l'environnement ou la santé humaine, mais certaines demeurent toxiques pour les organismes, bioaccumulables le long de la chaîne trophique et persistantes dans le milieu naturel. La plupart de ces contaminants sont assez difficiles à mesurer en milieu marin. Ceux issus de contaminations chroniques ne sont présents qu'à l'état de traces dans le milieu et les techniques analytiques de détection sont pour certains encore insuffisantes.

Pour faire un choix argumenté des substances à étudier dans le cadre de MEDICIS, un premier séminaire de travail a eu lieu les 27 et 28 novembre 2003 à La-Londe-les-Maures. Soutenu par

la Région PACA et l'Agence de l'Eau RMC, ce séminaire a réuni plus d'une cinquantaine de spécialistes français et européens dont les travaux de recherche portent sur la biogéochimie des contaminants, particulièrement en Méditerranée. Après avoir fait le point sur la situation de la contamination en Méditerranée occidentale, ces experts ont déterminé les contaminants à étudier en priorité dans le cadre de MEDICIS et de ses sous-projets.

Sans volonté d'exhaustivité, certaines substances ont été retenues du fait de leur appartenance aux listes des conventions internationales ou à celle de l'annexe X de la DCE, qui les identifient donc comme pouvant avoir un impact sur la santé humaine ou sur l'environnement. D'autres, qui ne sont pas répertoriées par la DCE car leur production est déjà interdite (PCB, DDT), mais qui restent présentes dans le milieu marin, ont été retenues également, pour interpréter en rétrospective des contaminations passées. Enfin, d'autres encore, rarement listées dans les textes réglementaires, ont été prises en compte du fait de leur caractère émergent, dans une optique d'anticipation et de meilleure protection de l'environnement (produits vétérinaires et pharmaceutiques, parfums et cosmétiques, herbicides…).

D'après les conclusions des groupes de travail, le groupe des substances qui sont à prendre en compte dans les projets de MEDICIS est le suivant :

Composés organiques :

- hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et leurs dérivés alkylés,
- polychlorobiphényles (PCB),
- dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) et produits dérivés.

Composés organiques émergents :

- polybromo diphényléthers (PBDE),
- alkylphénols,
- dioxines et furanes (PCDD/F)
- phtalates

A noter que les phtalates n'ont pas été mesurés lors des campagnes 2004 compte tenu du coût et du manque de recul sur les limites analytiques.

Composés métalliques : argent (Ag), cadmium (Cd), mercure (Hg), plomb (Pb)

Et compte tenu des problématiques spécifiques aux rejets urbains et industriels, les contaminants supplémentaires retenus pour le projet METROC ont été :

- Composés organiques : substances pharmaceutiques, contaminants considérés comme émergents
- Composés métalliques : nickel (Ni), comme indicateur de rejets industriels

Les contaminants listés sont cités dans le texte de cette étude comme « Liste METROC ».

La plupart de ces contaminants sont présentés sous forme de fiches d'information en annexe 5 du volume 2, Voies de contamination et caractéristiques physicochimiques des contaminants.

1.6. Présentation générale de la zone d'étude

a. Géographie

Voir Carte 1, Golfe de Marseille, bathymétrie et topographie sous-marine.

Le golfe de Marseille, d'orientation générale Nord-Sud est séparé en deux parties d'égale importance par la pointe d'Endoume et son prolongement vers le large représenté par l'archipel du Frioul. On distingue ainsi :

- La rade nord, sur les côtes de laquelle est installé le port de Marseille avec les installations industrielles et commerciales liées à l'activité portuaire.
- La rade sud, au caractère balnéaire marqué, qui s'étend entre la pointe d'Endoume et le cap Croisette (les Goudes) et reçoit l'Huveaune en son centre. Plus au large, la rade sud est limitée au nord par l'archipel du Frioul et au sud par la crête de l'île du Planier.
- En façade sud, la zone des Calanques au relief très escarpé, qui se prolonge jusqu'à Cassis et qui reçoit le débouché de la station d'épuration de la Ville de Marseille dans la calanque de Cortiou. Cette zone est coupée en son centre par l'archipel de Riou.

Par convention pour cette étude, la zone considérée est limitée à l'ouest par le Cap Méjean et à) l'est par la Pointe de Castel Viel, jusqu'à l'isobathe 100 m.

b. Bathymétrie et topographie sous-marine

Le golfe de Marseille appartient à une région du littoral méditerranéen où le plateau continental est relativement étroit, avec une largeur n'excédant pas 25 km. La quasi-totalité du golfe est comprise dans les limites de l'isobathe 100m, à l'exception de deux entailles correspondant aux départs des deux canyons de Couronne et de Planier.

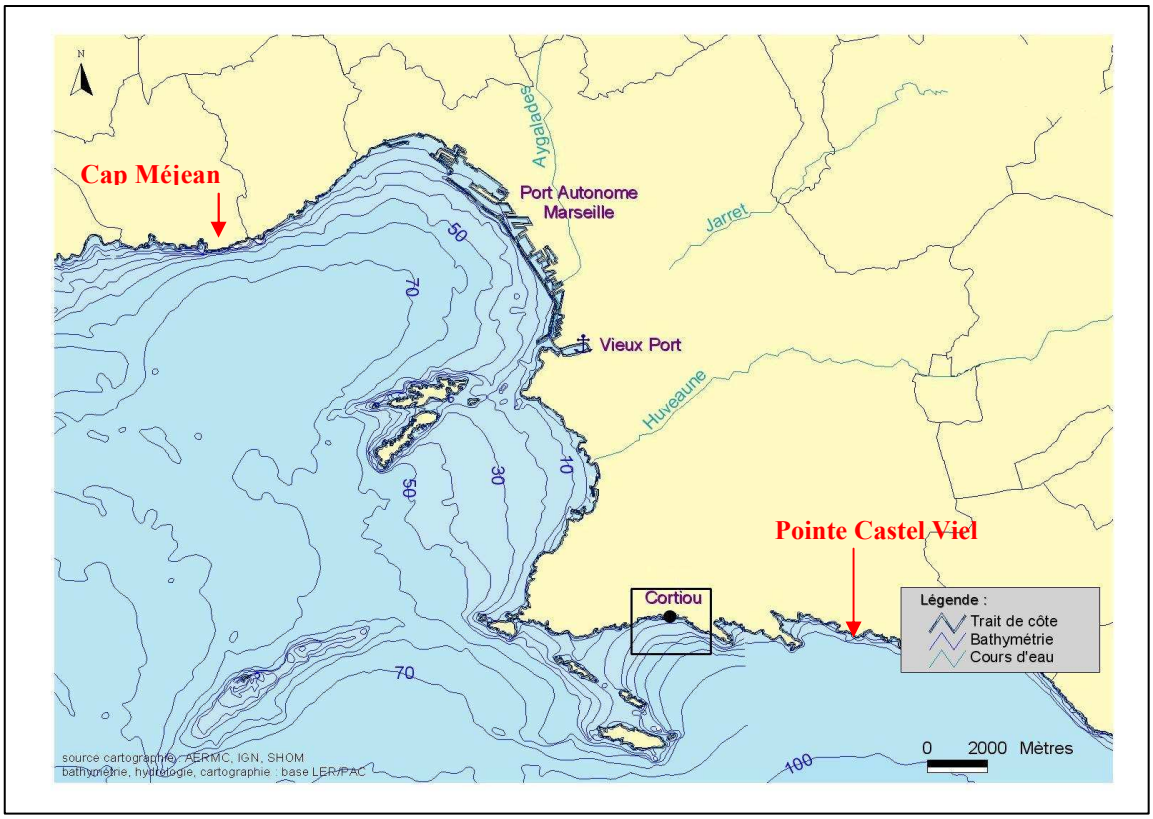
Dans la partie médiane, l'alignement Pointe d'Endoume-Archipel du Frioul constitue une cloison contournée par l'isobathe des 20m, séparant les deux rades.

Dans la rade Nord, les courbes de niveau suivent assez régulièrement la ligne de rivage avec une remontée des fonds plus rapide au nord dans le secteur de Mejean et au sud en bordure du Frioul. Toutefois, la partie centrale de la rade est occupée par une « cuvette » assez vaste, propice à l'envasement, limitée par l'isobathe 70m.

Dans la rade Sud, on note une pente et une profondeur beaucoup plus faibles (prolongement de la plaine de l'Huveaune).

La façade sud est caractérisée par une remontée progressive des fonds jusqu'à l'isobathe 10 m, entre la côte continentale au nord et l'archipel de Riou au sud.

On a donc trois bassins de topographie et donc de sédimentation différent.



Carte 1 : Golfe de Marseille, bathymétrie et topographie sous-marine

c. Courants

Les courants jouent un rôle primordial dans le transport, la dispersion et éventuellement la sédimentation des contaminants.

Le golfe de Marseille a fait l'objet dans le passé de multiples études courantométriques et la circulation des masses d'eau y est assez bien connue. Plusieurs modèles hydrodynamiques ont été mis en œuvre, en particulier pour étudier la panache du rejet de Cortiou (*CETIIS, 1995*), (*SAFEGE CETIIS, 2006*). Il est prévu dans le cadre du projet METROC de développer une suite de modèles numériques (courants, houle, dynamique sédimentaire…).

Il est simplement rappelé ici quelques généralités sur la circulation des courants dans le golfe de Marseille.

La situation du golfe de Marseille, en retrait de la ligne générale du littoral provençal, le place à l'écart de la circulation générale des masses d'eau de la Méditerranée occidentale. En particulier, il ne subit pas directement l'action du courant liguro-provençal dont la limite d'extension se situe au large de l'archipel de Riou et de la Camargue. Cependant l'influence de ce courant n'est pas nulle dans le golfe puisqu'il peut induire un contre-courant contribuant, avec les vents dominants, à l'établissement de circulations locales.

Ainsi, suivant la direction et l'intensité des vents, on distingue trois types de situation correspondant respectivement aux régimes de base, de N-NW et d'E-SE.

Le régime de base est caractérisé par un courant induit par la dérive liguro-provençale et drainant en surface un flux d'eaux rhodaniennes. Les eaux du fleuve se dirigent vers le SE avant de se scinder en deux branches dont l'une rejoint rapidement le courant liguro-provençal et gagne le golfe du Lion et l'autre remonte vers le golfe de Fos où s'établit un mouvement giratoire des eaux. Celles-ci sont ensuite drainées depuis le cap Couronne vers la rade de Marseille par le contre-courant de la Nerthe créant des situations distinctes suivant qu'il s'agisse de l'installation du régime de base ou de ce régime proprement dit.

Au cours de l'installation du régime de base, on observe en surface, l'établissement d'un courant dans le sens horaire au nord de l'archipel du Frioul. Au fond, un courant compensatoire se dirige vers le large. Au sud du Frioul, le courant se dirige dans le sens horaire aussi bien en surface qu'au fond. Le régime de base proprement dit se caractérise par un courant W-SE jusqu'au contact du Frioul où il se scinde en créant dans les parties nord et sud du golfe des mouvements de type tourbillonnaire et un courant de fond compensatoire.

Dans les circonstances du régime de N-NW, les eaux de surface ont tendance à gagner le large, vers le sud. Ce flux provoque la création d'un contre-courant de fond avec remontée d'eaux profondes à la côte.

Cette situation est inversée dans le cas du régime d'E-SE : on observe une accumulation d'eau de surface vers la côte tandis que le contre-courant de fond se dirige vers le large.

d. Nature des fonds

Les prélèvements de sédiment, notamment ceux réalisés dans la cadre de la campagne METROC de 2004, permettent de préciser les caractéristiques des fonds dans la zone d'étude, en particulier leur nature et leur granulométrie.

L'ensemble des sédiments de la rade Nord est constitué de vase fine et argileuse au nord de la rade, et sableux ou avec des graviers au sud, avec 8 stations sur 11 où ont été mesurés des fractions fine (particules de taille inférieure à 63µm) supérieures à 30% de la masse totale du sédiment. Cette sédimentation fine de la rade Nord est attribuée d'une part aux entrées épisodiques des eaux rhodaniennes chargées ainsi qu'aux apports particulaires issue des ports (Ruisseau Mirabeau, poussières industrielles) et d'autre part à la perte d'énergie des courants favorisant la décantation.

La granulométrie mesurée dans la rade sud indique des parts de fractions fines moins élevées que dans la rade Nord, avec un fond constitué principalement de sable vaseux ou coquillier associé à des débris végétaux. Seules 2 stations sur 7 présentent une fraction fine excédant les 30%.

Au niveau de l'émissaire de Cortiou, la granulométrie des sédiments est à la fois plus grossière (aucune station ne présente une part de fraction fine supérieure à 30%), tout en présentant de la boue noire et du sable vaseux gris, en particulier à proximité de l'émissaire de Cortiou.

Les prélèvements réalisés au-delà de l'isobathe des 60m sont constitués de vase sableuse grise avec des débris végétaux et coquilliers.

2. Analyse des apports au milieu marin

2.1. Méthode

De nombreux acteurs sont concernés par la qualité des milieux aquatiques dans la zone de l'agglomération marseillaise et possèdent des informations à ce sujet. Une enquête a donc été menée auprès de ces divers organismes de manière à récolter les informations concernant les sources possibles de contamination.

L'enquête s'est déroulée entre avril et juillet 2004 sous forme d'entretiens avec les principaux gestionnaires de données, au cours desquels le programme MEDICIS et plus particulièrement son volet METROC étaient présentés, afin que l'enquêté puisse apprécier la pertinence des informations dont son institution disposait.

Dans le cadre de cette enquête, 26 personnes ont été contactées appartenant à diverses institutions.

a. Les acteurs institutionnels locaux

Dans le cadre de la répartition des compétences entre la ville et la communauté d'agglomération, La Direction de l'eau et de l'Assainissement de la Communauté Urbaine Marseille Provence Métropole (CUMPM) a en charge la gestion de l'assainissement, par l'intermédiaire de la Société d'Exploitation du Réseau d'Assainissement de Marseille (SERAM) qui assure la maîtrise d'œuvre. La SERAM a en particulier réalisé une étude sur les mesures de pollution par temps de pluie à Marseille entre 1992 et 1996 (SERAM, 1997). La DEA est actuellement très impliquée dans la construction d'un étage biologique complémentaire pour la station d'épuration (projet Geolide)

La Ville de Marseille a en charge l'étude et le suivi de la qualité des milieux et développe à ce titre un schéma de gestion intégrée du littoral marseillais. La Ville de Marseille a en particulier compétence sur la qualité des eaux de baignade.

Le Port Autonome Maritime (PAM) est en charge de la gestion des activités portuaires de l'agglomération.

b. Les acteurs institutionnels d'envergure régionale

L'Agence de l'Eau RM&C apporte son appui aux actions d'intérêt collectif entreprises pour la réduction de la pollution et la restauration des milieux aquatiques, et s'implique dans la connaissance et la diffusion d'informations sur les milieux aquatiques et leurs usages.

La DRIRE PACA a pour mission principale de contrôler les activités industrielles susceptibles d'avoir un impact sur l'environnement, en particulier dans le cadre de la réglementation sur les ICPE. Elle exerce une mission de police environnementale auprès des établissements industriels d'envergure. La grande majorité des industriels est raccordée au réseau sanitaire de l'agglomération après épuration interne des effluents alors que les centres hospitaliers et universités rejettent directement dans le réseau urbain.

Deux sites pollués par des activités industrielles passées sont recensés, du côté de l'Estaque au Nord et dans le secteur des calanques de l'Escalette et de Saména au Sud.

La « galerie à la mer », reliant les réseaux des mines de charbon de Gardanne aux bassins des ports continuera à être utilisée à l'arrêt de l'exploitation des mines et donc du pompage, pour conduire la surverse des mines noyées. Les effluents de la galerie contiennent divers contaminants. Une étude a été faite et une autre était en cours concernant la qualité et le traitement du rejet.

La Cellule Qualité des Eaux Littorales (CQEL) Bouches-du-Rhône assure une mission de police de l'eau sur l'ensemble du littoral départemental. Il a été fournis le bilan annuel des STEP

2001 et 2002, la liste des dossiers ayant donné lieu à autorisation ou déclaration et le tableau de synthèse REPOM (Réseau de surveillance des Ports).

La DDE Bouches-du-Rhône réalise des mesures de qualité de l'eau sur les cours d'eau qui traversent l'agglomération. A ce titre, la DDE13 fait réaliser des prélèvements sur l'Huveaune (points de prélèvement : Auriol, Roquevaire, Aubagne, Marseille Dromel) et les Aygalades (points de prélèvement : Septèmes, Marseille amont des établissements Duclos, Marseille amont de la confluence avec le vallon des Tuves, Marseille amont de la station de dégrillage SERAM).

A chaque point de prélèvement des analyses sont effectuées 2 fois par an sur :

- les paramètres physico-chimiques (débit, température, conductivité, pH, MES, O2 dissous, DCO, DBO5, taux de saturation en O2).
- mesures des concentrations en composés azotés (ammonium, nitrates, nitrites, azote Kjeldhal).
- mesures des concentrations en composés phosphorés (orthophosphates, phosphore total).
- mesure des paramètres bactériologiques (streptocoques fécaux, coliformes totaux).
- mesure de la contamination métallique sur bryophytes (Zn, As, Cd, Cr, Hg, Pb, Ni, Cu).
- mesure de la contamination par les micropolluants organiques (PCB, HAP).

Ces résultats sont en particulier synthétisés dans l'étude réalisée par S.I.E.E. pour l'AERM&C, Evaluation des flux d'apports polluants à la Méditerranée, hors Rhône(S.I.E.E. 2002).

c. Les acteurs scientifiques

Le Centre d'Océanologie de Marseille (COM) et la Faculté de Pharmacie - notamment le Laboratoire d'Hydrologie et de Molysmologie Aquatique (LHMA) - tous deux membres de l'Université d'Aix-Marseille II, conduisent des travaux de recherche sur les polluants de la zone littorale marseillaise, que ce soit dans un cadre universitaire ou dans une optique d'expertise pour le compte de différents organismes.

Enfin le Centre Méditerranée de l'IFREMER, basé à La Seyne-sur-Mer, mène des actions de recherche sur les contaminants chimiques et valorise les résultats des réseaux de surveillance du milieu marin pour la façade méditerranéenne.

2.2. Synthèse par grandes sources d'apports

Le littoral marseillais est fortement urbanisé et industrialisé sur une partie importante de son linéaire et diverses sources de contamination chimique ont été identifiées. A partir des informations fournies, un schéma de principe des apports urbains de contaminants chimiques au milieu marin a été établi, avec le positionnement des principaux points de mesure de la qualité chimique. (cf. Figure 1).

Les apports directs au milieu marin par voie atmosphérique ne sont pas pris en compte. Ces apports en contaminants sont considérés comme dominants au large. En première approche sur la zone d'étude, ces flux seront considérés comme faibles par rapport aux flux urbains et du bassin versant continental.

Les apports des eaux souterraines n'ont pas été non plus pris en compte car considérés comme négligeables en première approche. Les apports du Rhône on fait l'objet de multiples études. Ils seront considérés dans une deuxième phase, en lien avec l'utilisation de modèles hydrodynamiques.

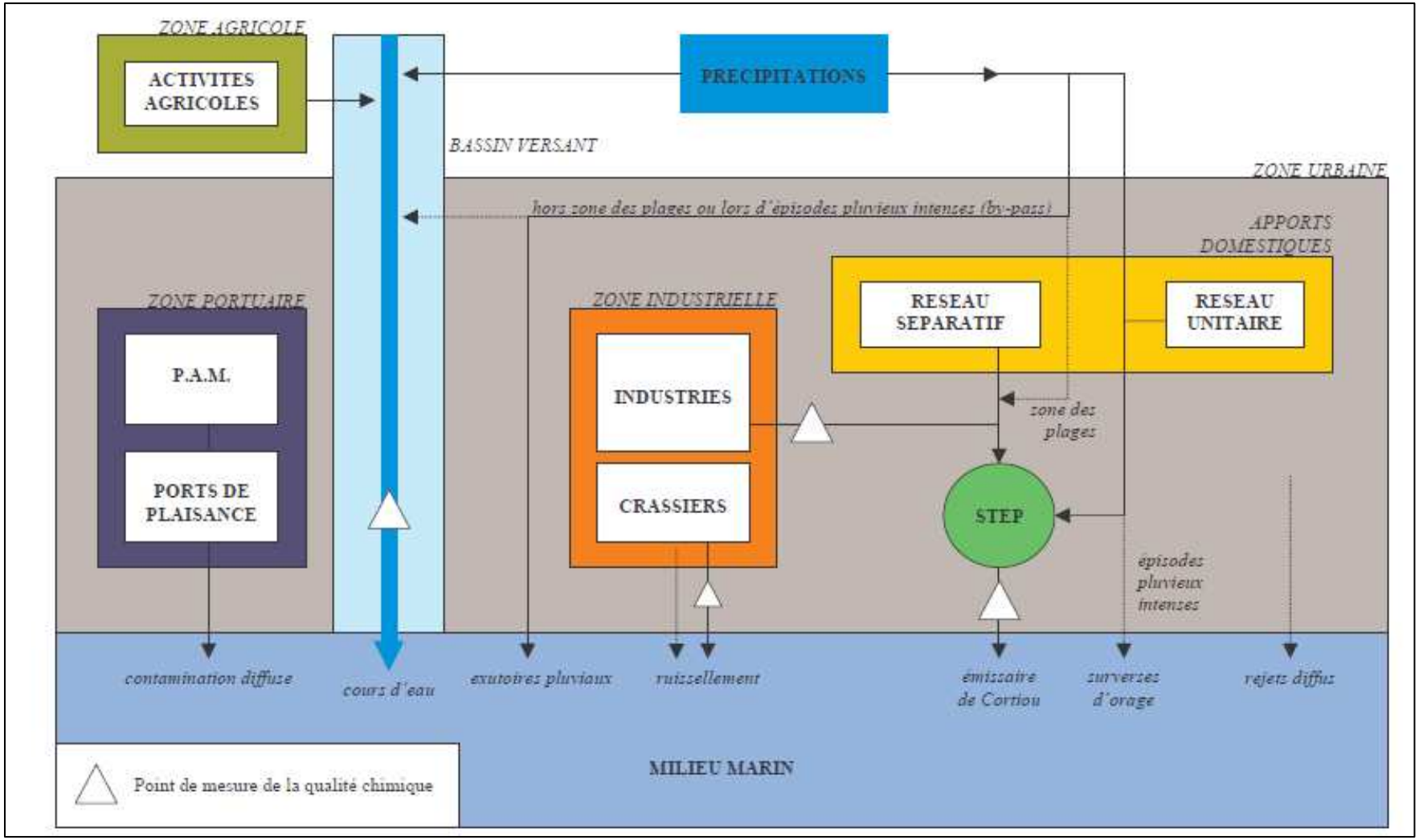


Figure 1 : Schéma de principe des différents apports urbains de contaminants chimiques au milieu marin. Cas de l'agglomération marseillaise

a. Les apports industriels des installations classées

Au niveau de l'agglomération marseillaise, la DRIRE suit, dans le cadre de la réglementation des ICPE (Installations Classées pour la Protection de l'Environnement), une douzaine de sites industriels rejetant en milieu aqueux. Selon la DRIRE, la plupart de ces industries appartiennent au secteur agro-alimentaire et ne doivent pas rejeter de substances chimiques toxiques. En conséquence, l'autosurveillance dans les effluents industriels, imposée par les arrêtés préfectoraux d'autorisation, concerne peu des composés de la liste METROC. Cependant, des contrôles inopinés, réalisés deux fois par an à la demande de la DRIRE, balayent un spectre plus large de contaminants et peuvent permettre de mettre en évidence des rejets non suspectés.

Après traitement interne, les effluents industriels sont collectés par le réseau sanitaire urbain, qui les achemine vers sa propre station d'épuration. La présence de contaminants chimiques dans les effluents reste néanmoins problématique, puisque la plupart des substances préoccupantes traversent la station sans être éliminées. Pour ces raisons, la Ville de Marseille mène, en étroite relation avec la DRIRE, une véritable politique d'accompagnement pour mettre en conformité les rejets industriels pouvant impacter l'assainissement.

La DRIRE publie périodiquement un document intitulé « Etat de l'environnement industriel » où sont présentés, entre autres, les principaux rejets aqueux des installations classées. Les principales ICPE susceptibles de rejeter des micropolluants chimiques sont, pour la zone d'étude : Atofina (Seveso II, chimie lourde et pétrochimie), Provalis (Seveso II, produits phytosanitaires), Protec Métaux d'Arenc (traitement de surface : Ni, Cd, Pb), SBM Pharma (produits pharmaceutiques) et également la Compagnie des Savons de Marseille (détergents). La DRIRE estime néanmoins que la contribution des ICPE à la demande chimique en oxygène (DCO : permet d'apprécier la concentration en matières organiques ou minérales) mesurée à la sortie de la station d'épuration de Marseille n'excède pas les 5%.

Outre le suivi de l'autosurveillance et la réalisation de contrôles inopinés, la DRIRE a mené en 2004, suite à la circulaire du MEDD du 4 février 2002, une Action Nationale de Recherche et de Réduction des Rejets de Substances Dangereuses dans les Eaux (3RSDE), qui constitue une avancée supplémentaire dans la surveillance des effluents industriels. L'objectif est de rechercher les rejets de substances dangereuses dans l'eau pour environ 5000 établissements (dont 250 en PACA), le prélèvement s'effectuant de manière ponctuelle (sur 24h) et balayant un large spectre de contaminants. Il est d'ailleurs envisagé d'étendre cette action à la station d'épuration de l'agglomération marseillaise.

b. Les friches industrielles

Les friches industrielles correspondent à des sites et sols pollués par une activité passée. La contamination de l'eau peut se faire par infiltration ou ruissellement. Pour l'agglomération marseillaise, deux zones mentionnées par le rapport de la DRIRE sur l'état de l'environnement industriel sont à considérer plus particulièrement :

- Au nord, du côté de l'Estaque, l'ancien site d'ATOFINA et de METALEUROP occasionne des ruissellements contaminés notamment par de l'arsenic, jusque dans le port de la Lave, qui reste un milieu assez confiné. La surveillance menée par la DRIRE concerne l'arsenic, le mercure, le plomb et le zinc.
- Au sud, dans le secteur des calanques de l'Escalette et de Saména, il a été récemment constaté qu'un ensemble de crassiers d'anciennes fonderies occasionne une contamination des sédiments et de la matière vivante sur le littoral, en particulier dans le petit port de l'Escalette.

c. Les réseaux d'assainissement

La rade de Marseille est concernée par les rejets de plusieurs réseaux d'assainissement : Marseille, Iles du Frioul, le Rove, Ensues la Rodonne, Sausset les Pins, Cassis (hors zone mais à proximité).

Marseille constitue de très loin le rejet le plus important et sera le seul considéré dans ce rapport.

Avec 17 000 hectares desservis concernant 16 communes et près d'un million d'habitants, le réseau d'assainissement de l'agglomération marseillaise est l'un des plus importants de France. Les eaux usées sont collectées au travers d'un réseau d'égouts et de deux émissaires. Leurs traitement s'effectue par le biais de deux unités, distantes de six kilomètres : l'usine de traitement des eaux et celle de traitement des boues.

Le réseau d'assainissement collecte les eaux usées des particuliers mais aussi celles des centres hospitaliers, laboratoires, établissements scolaires, et autres industriels. La collecte, séparative pour une grande partie de la commune et pour quinze autres limitrophes (les eaux de pluie ne sont pas mélangées aux eaux usées) reste unitaire dans une partie du centre-ville, ce qui pose des problèmes de saturation, voire de débordement dans le cas de fortes pluies. Il n'est pas envisageable, pour des questions techniques et financières, de transformer le réseau unitaire en séparatif, aussi la Ville mène une politique de renforcement du parc des bassins de rétention d'orage.

Chiffres clés du réseau d'assainissement :

- 15 communes riveraines raccordées sur Marseille
- 245 000 m3/j soit 2,7 m3/s d'eaux usées traitées
- 1 600 km d'égouts et canalisations dont 400 km visitables
- 2 émissaires d'une long. totale de 18 km
- 10 bassins de rétention d'eau pluviale
- 60 stations de relevage

L'ensemble du réseau d'égouts de Marseille est raccordé à deux émissaires d'un diamètre d'environ 5m (4,95 pour l'émissaire 1 entre le Rond-point du Prado et Cortiou et 5,2 pour l'émissaire 2).

L'émissaire 1 joue le rôle de collecteur principal du réseau unitaire de Marseille à l'amont de la station d'épuration et d'émissaire d'évacuation gravitaire des eaux traitées et pluviales à l'aval. L'émissaire 1 parcours Marseille sur 12 Km d'Arenc jusqu'à Cortiou. Lorsque les débits traités sont trop importants (supérieurs à 3 m3/s pour se contenter d'une évacuation gravitaire, les eaux excédentaires peuvent être évacuées de l'usine de traitement des eaux par pompage vers l'émissaire 2.

L'émissaire 2 permet l'évacuation des eaux de l'Huveaune (jusqu'à un débit d'environ 30m3/s) et d'une partie des eaux usées. Il assure également, par l'intermédiaire de deux canalisations de fonte posées à l'intérieur, le transfert des boues produites par l'usine des eaux vers l'usine des boues. L'émissaire 2 a une longueur de 6 Km de Pugette à Cortiou.

Les eaux collectées sont acheminées à la station d'épuration de Marseille, dissimulée sous le stade Delort. La station dispose d'un procédé de traitement physico-chimique d'une capacité de 1 600 000 équivalents-habitants.

Mise en service en 1987, c'est la plus grande station d'épuration enterrée au monde. Située au cœur de l'agglomération, sous le stade Delort, à la convergence des réseaux, l'usine est souterraine afin de limiter les nuisances. Cet ouvrage possède une filière de traitement qui

permet de retenir les éléments grossiers et d'éliminer une grande partie des particules en suspension, répondant ainsi aux normes réglementaires alors en vigueur.

Chiffres clés de l'usine de traitement des eaux actuelle (physico chimique):

- Population raccordée : 850 000 hab - Capacité hydr. temps de pluie : 7,4 m³/s
- Volume de pollutions traitées : 245 000 m³/j
- Volume de MEST traité: 59 t/j
- Volumes acheminés vers la station par les réseaux : 90 000 000 m³/an
- Volumes traités par la station : 85 500 000 m³

Les eaux traitées sont rejetées via l'émissaire 1 (prioritairement) ou l'émissaire 2 vers l'Anse de Cortiou. La concentration moyenne journalière de l'effluent traité en matière en suspension est inférieure à 35 mg/L (25 mg/L en moyenne mensuelle) ce qui correspond à un abattement supérieur à 90 %. Globalement le temps de séjour de l'effluent dans l'usine de traitement des eaux est de 4 heures environ. La capacité de l'usine de traitement des eaux lui permet de traiter 360 000 m3/j et 7,4 m3/s en pointe.

Les boues produites, reliquats solides de l'épuration, sont acheminées vers une station de traitement située au pied du massif des Calanques puis valorisées au travers de la revégétalisation du centre d'enfouissement technique d'Entressen (qui reçoit les déchets de l'agglomération).

Construite à la même époque que l'usine de traitement des eaux, ces installations sont implantées dans l'ancienne carrière de la Cayolle située dans la zone classée des calanques, accessible par le chemin de Sormiou. L'usine est alimentée depuis la station de traitement des eaux grâce à deux canalisations de refoulement disposées dans un des émissaires. Le traitement vise principalement à réduire le volume des boues à évacuer, à hygiéniser et à stabiliser la matière organique pour éviter la production d'odeurs désagréables.

Pour satisfaire aux exigences européennes en terme de rendement d'épuration, un étage biologique est actuellement en construction (Complexe Geolide).

Chiffres clés du Complexe Geolide

Usine des eaux

- Capacité : 1.865.000 équivalents habitants.
- Volume traité : 246 000 m^3 par jour, en moyenne.
- Débit maximal horaire : 26 600 m^3 par heure.

Usine des boues

- Capacité : 124 tonnes de matières sèches par jour.
- Boues liquides traitées : 4 500 m^3 par jour.
- Boues sèches produites : 67 tonnes par jour.
- Production de biogaz : Equivalent de 2 mégawatts d'électricité.

Collectée auprès de sources diverses et multiples, les effluents peuvent contenir un éventail très large de contaminants qui ne sont pas mesurés avant rejet dans le réseau (sauf pour les effluents

industriels). Notons que le réseau sanitaire est une voie privilégiée pour les rejets de produits pharmaceutiques (jetés tels quels ou excrétés sans avoir été métabolisés par l'organisme), de produits de soin personnel (bain et douche) et de détergents (vaisselle, lessive, etc.). Ces produits se retrouveront donc après traitement dans les effluents de l'émissaire de Cortiou.

d. Apports de l'impluvium

La pluie se charge des particules polluantes présentes dans l'atmosphère, ruisselle ensuite sur les sols et se charge en polluants à leur surface, pour ensuite rejoindre les cours d'eau ou les surfaces imperméabilisées urbaines.

Les surfaces imperméabilisées urbaines

L'eau de pluie ou de lavage des rues qui atteint les avaloirs de chaussée est souillée par les poussières des véhicules déposées sur le sol (pneus, essence contenant des HAP et du plomb), par les déchets au sol (urine et excréments pouvant contenir des produits vétérinaires, mégots de cigarette, piles contenant des métaux lourds…) ou débordant / s'écoulant des poubelles (objets en plastique contenant des phtalates…), et par les eaux rejetées directement dans la rue (eaux de lavage des magasins, des voitures, ou des terrasses, chargées de produits détergents). D'après l'Agence de l'Eau, les surfaces urbanisées concernent environ 40% de la surface de la zone d'étude et contribuent à la contamination des cours d'eau et des eaux littorales par des substances telles que cadmium, plomb, zinc et hydrocarbures.

Les eaux de ruissellement drainées par le réseau unitaire (le centre ville) sont traitées par le réseau d'assainissement comme les eaux usées. En cas de forte pluie, le réseau peut atteindre son niveau de saturation et une fraction de ces eaux est alors rejetée directement dans le milieu naturel, afin de protéger les ouvrages. Il est prévu de renforcer la capacité du parc des bassins de rétention jusqu'à une capacité totale comprise entre 250 000 et 280 000 m3, permettant de contenir ces eaux puis de les traiter après épisode, dans une optique double de lutte contre la pollution et de prévention des inondations. Un premier bassin de 15 000 m3 est réalisé sous le boulevard de la République en centre ville.

Les eaux de ruissellement drainées par le réseau séparatif sont acheminées directement vers le milieu naturel (après dégrillage) par le biais d'exutoires pluviaux. Cependant, pour protéger la zone balnéaire, qui s'étend des Catalans jusqu'au Cap Croisette, un réseau d'une vingtaine de vannes contrôlables à distance permet néanmoins de relever et d'acheminer vers la station d'épuration les eaux de ruissellement comme les eaux de lavage des rues et les précipitations jusqu'à un certain débit. Lorsque ce débit est dépassé, ces eaux sont rejetées dans la zone, notamment via le cours naturel de l'Huveaune.

Les écoulements du bassin versant

Un peu plus en amont de l'aire urbaine, l'eau de pluie peut se charger en contaminants chimiques en ruisselant sur les parcelles agricoles (pesticides et plus particulièrement herbicides, cadmium dans les engrais phosphatés, produits vétérinaires dans le lisier) et les infrastructures routières et ferroviaires (herbicides). L'eau ainsi contaminée atteint les fossés et, selon la disposition de ceux-ci (parallèles ou perpendiculaires à la pente), rejoint plus ou moins rapidement le cours d'eau. D'après l'Agence de l'Eau, la surface agricole est cependant estimée à environ 2% de la surface de la zone d'étude et ne contribue pas ou peu (herbicides) aux apports polluants.

Les cours d'eau traversant l'agglomération marseillaise recueillent tout ce qui provient du bassin versant. Les principaux sont le ruisseau des Aygalades, l'Huveaune et le Jarret. Le premier se rejette dans les bassins du port de commerce. Pour ce qui est du Jarret et de l'Huveaune, un ouvrage construit à leur confluence détourne les eaux vers Cortiou via un second émissaire, après pré-traitement par dégrillage et dessablage. Lors d'épisodes pluvieux importants (2 à 3 fois par an), le débit atteint 150 à 200 m3.s-1 et sature l'ouvrage. Une partie

des eaux est alors déversée par l'embouchure naturelle de l'Huveaune, située à proximité des plages du Prado, ce qui peut rendre les plages impropres à la baignade.

La DDE réalise des mesures sur le ruisseau des Aygalades (4 points de mesure) et l'Huveaune (4 points de mesure également). Des composés organiques et métalliques sont mesurés une fois par an (sur bryophytes pour les métaux, dans l'eau pour les organiques).

Dans le cadre d'une étude générale portant sur l'évaluation des flux d'apports polluants à la Méditerranée réalisée pour l'Agence de l'Eau (*S.I.E.E. 2002*), quelques éléments sur la contamination chimique de l'Huveaune au travers de mesures de concentrations d'éléments nutritifs et de métaux (arsenic, cadmium, chrome, cuivre, mercure, nickel, plomb, zinc) sur le sédiment sont disponibles :

Paramètres	MES	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn	METOX
Kg /an	2764000	21	2	69	26	2.5	47	439	912	7370

Tableau 1 : L'Huveaune, moyenne des flux annuels en kg/an, calculés sur la période d'observation 94-02

La Direction de l'Eau et de l'Assainissement a fait réaliser une étude sur les mesures de pollution par temps de pluie à Marseille (SERAM, 1997). Sur 9 sites situés sur les principaux bassins versants (Littoral Nord, ruisseau des Aygalades et Plombière, Littoral Sud, Huveaune et Jarret) ont été mesurés (hors flux charriés) pendant des épisodes de pluie survenus de 1992 à 1996 la MEST, pH, DCO, hydrocarbures, plomb, zinc, cadmium et évalué ou mesurés la pluviométrie et l'hydrologie. Les résultats montrent que les valeurs moyennes des effluents spécifiques de temps de pluie sont très supérieures à celles de temps sec. Pour MES, plomb, zinc le facteur multiplicatif est compris entre 10 et 60 ; pour DCO, hydrocarbures, cadmium le facteur multiplicatif est compris entre 2 et 10.

La comparaison des concentrations en fonction des sites de mesure met en évidence trois zones pour les effluents issus des ruisseaux (hors Huveaune et Jarret) et ouvrages pluviaux :

- Le ruisseau des Aygalades et de Plombières qui présente des concentrations en MES voisines de 1,5 g/l et des concentrations en métaux élevées
- Le Littoral Nord (ruisseau de la Pelouque) qui présente des concentrations en MES voisines de 1 g/l et des concentrations en métaux dans la moyenne
- Le Littoral Sud qui présente des concentrations en MES comprises entre 100 et 150 mg/l et des concentrations en métaux dans la moyenne

L'importance des apports MES et contaminants par temps de pluie est mise en évidence. Le tableau page suivante présente un macro-bilan des flux annuels de pollution à Marseille extrait de cette étude.

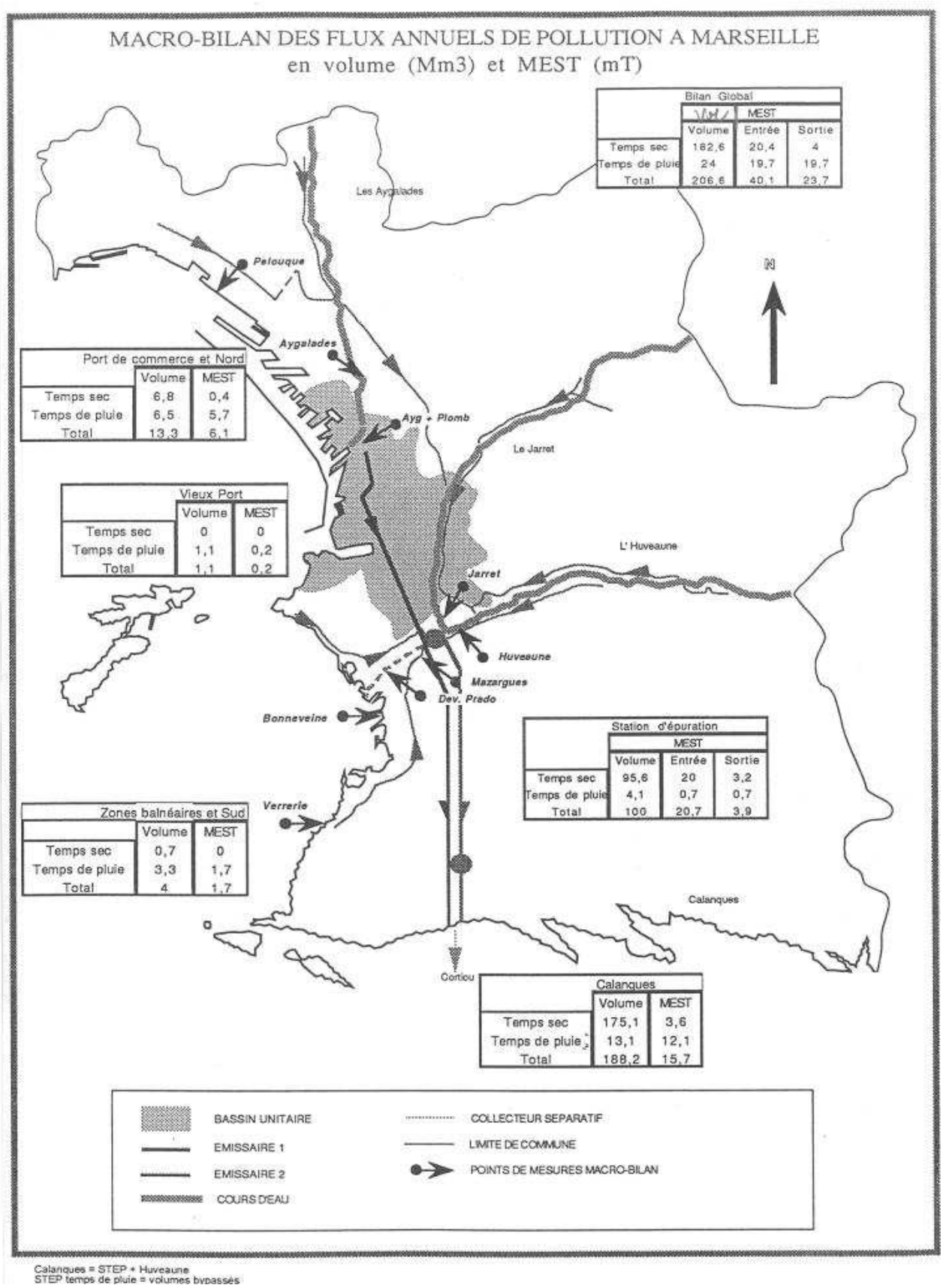


Tableau 2 : Macrobilan des flux annuel de pollution à Marseille (*SERAM, 1997*)

e. Apports liés aux activités littorales portuaires

Les ports de plaisance

Le ruissellement des eaux pluviales et de lavage en bordure des ports et sur les aires de carénage entraînent une pollution de l'eau par des produits toxiques : peintures anti-salissures contenant des biocides, solvants, hydrocarbures et lubrifiants. Les agents biocides composant les peintures se dissolvent en continu dans l'eau : dérivés d'étain comme le tributylétain (TBT, interdit sur les bateaux de moins de 25m), dérivés de cuivre, zinc, cadmium, plomb, herbicides (triazine). D'autres sources de pollution peuvent être mises en évidence, comme l'utilisation de détergents pour le lavage des navires à flot.

Les principaux ports de plaisance de la zone d'étude sont ceux du Frioul, du Vieux Port, de la Pointe rouge et de l'Estaque, avec respectivement 1500, 1450, 1200 et 650 postes fixes, soit un total de 4800 anneaux. Toutefois, le port de commerce de Marseille reste certainement la principale source de pollution portuaire, sans commune mesure avec celle des ports de plaisance. La contamination du sédiment des ports maritimes (de plaisance ou de commerce) est suivie dans le cadre d'un réseau de surveillance spécifique (cf. L'état de la qualité du milieu littoral).

Le Port Autonome de Marseille

Tout comme dans le cas des ports de plaisance, mais à une plus grande ampleur, le port de commerce de Marseille occasionne une contamination chimique diffuse des eaux via les substances biocides contenues dans les peintures des coques de bateaux, ainsi que par les effluents opérationnels des chantiers de réparation navale. Outre cette principale source, d'autres sources secondaires contribuent à la contamination du port : le ruisseau des Aygalades, la galerie à la mer, une vingtaine de surverses d'orage s'y rejettent, sans compter les activités industrielles en bordure des bassins.

Les sédiments dragués pour permettre l'exploitation des installations ne sont plus rejetés en mer dans la rade comme c'était le cas antérieurement. Ils sont désormais stockés dans une zone de confinement à terre. A noter que la partie dissoute relarguées lors du dragage se disperse dans le milieu quelque soit devenir des boues.

2.2.2. Conclusion

L'analyse bibliographique des apports en contaminants, en particulier ceux de la liste METROC, au milieu marin conduit à trois résultats forts :

- Il existe de multiples sources d'information sur les apports au milieu marin en fonction de leur origine : assainissement et rejets urbains, rejets industriels, cours d'eau. Le ruissellement par temps de pluie a fait l'objet de très peu de mesures. Ces sources sont détenues par les organisations gestionnaires en fonction de leurs compétences : Communauté Urbaine, DRIRE, DDE, CQEL. La diversité de ces sources et des approches ne permet pas de disposer d'un bilan quantitatif complet des apports à la mer pour les contaminants de la liste METROC.
- Les informations sont constituées de résultats de réseaux de suivi ou de mesures réalisées dans le cadre d'études ponctuelles, principalement des études d'impact. Il nous a été communiqué qu'une seule étude concernant les mesures de pollution par temps de pluie, qui confirme l'importance des apports en polluants lors d'épisode pluvieux comparés à ceux mesurés par temps sec. Marseille ne semble pas avoir fait l'objet d'une étude approfondie des rejets Urbains de temps de pluie comme celle dont a bénéficié la Ville de Nice.
- Ces sources concernent principalement les débits hydriques, les paramètres hydrologiques de base (MES, DBO, DOC, éléments nutritifs) certains métaux lourds (principalement Hg,

Pb, Cd) et les hydrocarbures. Si les métaux lourds de la liste METROC sont à peu près couverts, ce n'est pas le cas de la plupart des contaminants organiques listés.

Cette analyse bibliographique, réalisée par enquête avec des moyens relativement limités, montre que l'on est loin de pouvoir établir à partir des données fournies un macro bilan des apports en contaminants de la liste METROC sur l'ensemble du golfe.

2.3. Analyse bibliographique de l'état de la contamination chimique du milieu marin

2.3.1. Méthode

La méthode utilisée a consisté à enquêter auprès des principales institutions susceptibles de détenir des informations sur la qualité chimique du milieu marin de la rade, que ce soit en tant que gestionnaire des milieux ou comme organisme scientifique producteur de données, essentiellement l'Ifremer, le Centre d'Océanologie de Marseille et le Laboratoire d'Hydrologie et de Molysmologie Aquatique.

2.3.2. Gestionnaires des données

a. Les réseaux de surveillance

Le Réseau National d'Observation de la qualité du milieu marin (RNO)

Le RNO, créé en 1974 à la demande du ministère de l'Environnement, est géré par l'IFREMER et a pour principal objectif d'évaluer les niveaux et tendances des contaminants du milieu marin ainsi que les paramètres de qualité générale des eaux, données que la France s'est engagée à fournir notamment aux organisations internationales issues des conventions OSPAR et de Barcelone. Il comporte principalement deux volets : la surveillance du sédiment et celle de la matière vivante, les analyses portant sur des composés organiques et métalliques.

La surveillance du sédiment (RNOSED) est réalisée lors d'une campagne annuelle portant sur une façade différente chaque année. L'ensemble du littoral français est ainsi visité tous les huit à dix ans. Ce pas de temps est adapté à la surveillance dans le sédiment superficiel, qui peut intégrer plusieurs années d'apports dans le premier centimètre. Le littoral méditerranéen a été couvert par plusieurs campagnes entre 1994 et 1996, puis à nouveau en 2003-2004. La zone d'étude a été couverte par six points lors de la campagne de 1994 et les résultats ont été publiés (*RNO 1998*). Les résultats de la campagne 2004 ne sont pas encore disponibles.

La surveillance de la matière vivante (RNOMV) est réalisée tous les semestres (depuis 2003, tous les trimestres auparavant) dans la chair de moules et concerne un seul point dans la zone d'étude, celui situé sur l'île de Pomègue, face Est. Les résultats sont disponibles sur le site de l'Ifremer ; voir notamment une synthèse récente (Claisse et *al*., 2006).

Le Réseau Intégrateurs Biologiques (RINBIO)

Le RINBIO, développé depuis 1996 et mis en œuvre par l'IFREMER avec le soutien de l'Agence de l'Eau RM&C, a pour objectif d'évaluer les niveaux de contamination chimique et radiologique dans chaque zone homogène du SDAGE. Comme le volet matière vivante du RNO, il se base sur les capacités des bivalves de bioaccumulation des contaminants, mais fait appel à une technique qui consiste à immerger dans des cages des moules transplantées. Cette technique des transplants s'avère très adaptée au suivi des niveaux de contamination chimique en Méditerranée et a l'avantage d'être transposable sur tout le linéaire côtier, y compris à des endroits où des moules ne sont pas présentes à l'état naturel. Le projet MYTILOS du programme MEDICIS utilise d'ailleurs la méthodologie RINBIO pour réaliser une photographie de la contamination chimique sur l'ensemble du pourtour méditerranéen.

Le Réseau national de surveillance des Ports Maritimes (REPOM)

Par circulaire du 7 mars 1997, le Ministère chargé de l'environnement a mis en place le Réseau national de surveillance des ports maritimes dénommé RÉPOM, à partir des réseaux départementaux de suivi de la qualité des ports que géraient les Cellules Qualité des Eaux Littorales (CQEL) avec la participation financière de nombreux gestionnaires de ports.

L'objectif du RÉPOM est d'évaluer et de suivre l'évolution de la qualité des eaux et des sédiments des bassins portuaires afin, à partir des résultats obtenus, d'identifier l'impact de ces installations portuaires sur les usages du milieu, qu'ils soient pratiqués dans l'enceinte ou à proximité du port.

Le RÉPOM comporte deux programmes : le programme Eau, le programme Sédiment. Une trame minimale en termes de fréquence d'analyse et de nombre de points de prélèvement, commune à tous les départements, a été définie, les CQEL pouvant en moduler le contenu en fonction de leur problématique locale.

Le programme Eau : Les paramètres à analyser ont été retenus dans un objectif de connaissance globale de la qualité des eaux et pour attirer l'attention des services concernés sur l'existence ou la présomption de tel ou tel problème et non pas pour rechercher un type de pollution spécifique. Les analyses portent donc sur les principaux germes-tests indicateurs de pollution fécale et sur des analyses physico-chimiques simples. Elles sont complétées par des observations du plan d'eau et des abords :

Le programme Sédiment : Le suivi porte sur les contaminants figurant dans l'arrêté du 14 juin 2000 relatif aux niveaux de référence à prendre en compte lors de l'analyse de sédiments marins ou estuariens présents dans le milieu naturel ou portuaire. Les paramètres mesurés sont :

Descriptif du sédiment : granulométrie, teneur en eau, carbone organique total, aluminium

Micropolluants

- arsenic, cadmium, chrome, cuivre, mercure, nickel, plomb, étain, zinc
- hydrocarbures totaux
- HAP [hydrocarbures aromatiques polycycliques] (optionnel)
- TBT [tributylétain] (optionnel)
- PCB [polychlorobiphényles] (optionnel)

La CQEL 13 – Service maritime opère de depuis la création du réseau une dizaine de points pour les contaminants listés, y compris ceux optionnels. Les points concernaient en 2004 : Port de Saumaty, Bassin Mirabeau, Port Pinède, Bassin de Raboudb, Bassin d'Arenc, Port Frioul, Vieux Port de Marseille 1 et 2, Port de la Pointe Rouge 1 et 2.

Un extrait des résultats du REPOM 1997-2004 Sédiment pour les points listés est présenté à titre d'exemple en annexe 3 du volume 2. Les résultats sont comparés au référentiel GEODE. Certains résultats sont extrêmement élevés, en particulier au point « bassin de Raboub ».

Bilan par contaminants pour les réseaux

Comme le montre le tableau ci-après, il existe une certaine cohérence quant aux contaminants suivis dans le cadre des réseaux de surveillance côtiers.

Contaminants	RNO MV	RNO SED	RINBIO	REPOM Séd
HAP	moules	sédiment	moules	sédiment
DEPB				
Alkylphénols				
PCB	moules	sédiment	moules	sédiment
DDT	moules	sédiment	moules	
Herbicides				
Dioxines et furannes				
Produits pharmaceutiques				
Mercure	moules	sédiment	moules	sédiment
Cadmium	moules	sédiment	moules	sédiment
Plomb	moules	sédiment	moules	sédiment
Argent	moules			
Nickel	moules		moules	sédiment

Tableau 3 : Contaminants mesurés par les principaux réseaux de surveillance.

b. Les mesures dans le cadre d'études

Le Centre d'Océanologie de Marseille (COM)

Un grand nombre d'études menées au sein du COM ont porté sur l'impact de l'émissaire urbain de Cortiou, que ce soit au niveau du développement du plancton, de la composition des peuplements benthiques, de la contamination de la colonne d'eau, du sédiment et des moules, ou encore de l'évolution des herbiers de Posidonie. Un travail considérable, réalisé en commun avec la faculté de Pharmacie pour le compte de la Ville de Marseille, rend compte sous la forme d'une bibliographie raisonnée de quarante années d'études sur le rejet urbain, avant et après la mise en service, en 1987, de la station d'épuration (*Arfi et al, 2000*).

Cette synthèse a été réalisée par le Centre d'Océanologie de Marseille en 2000 à la demande de la Ville de Marseille. Elle a fait le point sur les données acquises sur la zone de 1960 à 2000. L'étude porte sur les aspects hydrologie, biologie (bactériologie, phyto et zooplancton), substrats et peuplements benthiques, les substrats solides, l'herbier de Posidonie. Elle aborde la contamination chimique des sédiments et dans la matière vivante (peuplements naturels de moules). Les contaminants étudiés comprennent des métaux (Hg, Pb, Cu, Zn) et des polluants organiques : PCB et hydrocarbures. Des éléments sur les détergents sont aussi fournis.

Le service d'observation du COM réalise depuis 1994 des séries temporelles de mesures au pied de la Station Marine d'Endoume (série CAPCOM), en baie de Marseille (SOFCOM) et le long d'une radiale Marseille - Golfe de Fos (SORCOM). Les mesures réalisées dans l'eau portent sur des paramètres physico-chimiques communs (température, salinité, pH, fluorescence). En 1999, une étude a été menée sur la contamination chimique du sédiment le long de la même radiale Marseille - Fos que celle prospectée dans le cadre de SORCOM.

Certaines de ces données sont accessibles en ligne à partir du site du COM (http://www.com.univ-mrs.fr).

La zone future d'établissement des récifs artificiels de la baie du Prado a fait l'objet, à l'initiative du promoteur du projet, la Ville de Marseille, de plusieurs études importantes. Cependant, elles ont principalement porté sur les aspects bathymétriques, morphologiques et sédimentaires, ainsi que sur la ressource halieutique, mais peu sur les aspects chimiques, non critiques pour cette zone et le projet.

Le Laboratoire d'Hydrologie et de Molysmologie Aquatique (LHMA)

La Faculté de Pharmacie, et plus particulièrement le LHMA, détient également un grand nombre d'informations sur la qualité chimique de l'environnement marin de l'agglomération marseillaise. Un nombre important des analyses ont été réalisées dans le cadre de prestations et les résultats, appartenant au commanditaire, ne sont pas toujours disponibles. Toutefois quelques documents de synthèse ont été publiés, notamment une forte contribution à l'étude de l'impact du grand émissaire de Cortiou (*Arfi et al, 2000*) et une thèse datant de 1985 sur le bilan de la qualité chimique des sédiments du Golfe de Marseille (*Strazzulla, 1985*). Cette synthétise les résultats d'une centaine de stations sur la zone d'étude pour les contaminants suivants :

- Métaux lourds : Hg, Pb, Cu, Zn, Cr, Mn
- Organochlorés : PCB totaux

Cette thèse étudie l'origine de ces contaminants (apport Rhodanien, activités portuaires, rejet urbain de Cortiou) et met en évidence une forte contamination de la rade en Hg, Pb et PCB.

Parmi les publications récentes de ce laboratoire concernant la zone de Marseille, à noter celle sur le devenir physico chimique des détergents anioniques dans les effluents liquides de la station d'épuration de la ville de Marseille (*Sarrazin, 2002*) et celle concernant la distribution des PCB et des résidus du DTT dans les sédiments de Cortiou (*Wafo, 2006*)

La Ville de Marseille et la Communauté Urbaine Marseille Provence Métropole

La Ville de Marseille puis la Collectivité Urbaine ont eu successivement compétence sur le réseau d'assainissement de l'agglomération et sur ses rejets en mer. Le programme de suivi du rejet en mer de Cortiou et les études d'impact relatives au système d'assainissement ont été réalisés à ce titre. Parmi les études récentes, qui présentent l'avantage de récapituler les études antérieures, il faut noter les études réalisées dans le cadre de l'extension biologique de la station d'épuration de Marseille :

- Communauté Urbaine Marseille Provence Métropole, système d'assainissement de l'agglomération de Marseille Dossier relatif aux autorisations administratives et enquêtes publiques, 2005, en particulier pour les parties : D. « Analyse état initial », « Les milieux récepteurs » et G. « Analyse de l'impact sur l'environnement »
- CREOCEAN pour la Communauté Urbaine Marseille Provence Métropole / Direction de l'eau et de l'assainissement Extension biologique de la station d'épuration de Marseille Programme de suivi du milieu marin dans le secteur de Cortiou, Etat « zéro bis » de la zone, 2005

Le premier dossier est extrêmement complet et rassemble l'ensemble des informations disponibles au moment de sa constitution notamment sur le fonctionnement du système d'assainissement, les apports au milieu marine et en particulier les rejets de la station d'épuration, ainsi que l'état du milieu marin dans la zone du rejet, le secteur de Cortiou.

La deuxième étude a été réalisée pour la constitution du dossier précédant. Elle concerne sur l'étude de la qualité des sédiments, des peuplements benthiques et celle de la matière vivante. La qualité des sédiments porte sur les paramètres physico chimiques généraux et sur certains micropolluants : métaux lourds (Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Zn), micropolluants organiques (HAP, PCB et détergents) Le plan d'échantillonnage, mis en œuvre en juin 2004 comprend dix stations, réparties entre l'Ile de Jarre à l'ouest, la calanque de Sormiou à l'est et l'Ile de Riou au large, soit dans un rayon de 5 km autour du rejet. La qualité de la matière vivante a été évaluée à l'aide des résultats obtenus dans le cadre de METROC et présentés au chapitre suivant.

2.3.3. Conclusion

L'analyse bibliographique de l'état de la contamination chimique du milieu marin du golfe de Marseille conduit à trois résultats forts :

- L'évaluation de l'état de la contamination chimique a fait l'objet depuis les années 1970 de nombreuses mesures, portant principalement sur le sédiment.
- Une partie importante de ces mesures est géographiquement concentrée sur des sites d'intérêt particulier : la zone de rejet de Cortiou, qui a été étudiée en détail, en particulier dans le cadre du suivi du rejet et des études d'état « zéro » relatives à l'installation du traitement physico-chimique puis de l'extension biologique de la station, les zones portuaire, dans le cadre du réseau REPOM.
- Les contaminants mesurés sont principalement les métaux lourds et quelques contaminants organiques : HAP, PCB, DDT, détergents.

2.4. Mesures réalisées

Le bilan de l'analyse bibliographique portant sur l'état du milieu a montré le besoin de disposer de mesures récentes réparties sur l'ensemble du golfe de Marseille. Ce besoin s'inscrit également dans le cadre de la mise en œuvre de la DCE.

Le milieu marin récepteur est constitué de trois principaux compartiments récepteurs et intégrateurs de la pollution d'origine urbaine : l'eau le sédiment et les organismes vivants, dont les facultés de stockage, de transformation et de restitution des contaminants sont différentes et complémentaires.

En tant que premier récepteur, l'eau assure la propagation dans les autres compartiments des divers apports allochtones. Le suivi de la qualité chimique de l'eau n'est pas aisé du fait de la dilution importante des contaminants et de la variabilité spatio-temporelle des masses d'eau. En conséquence, les deux autres compartiments sont généralement privilégiés. Cependant dans le cadre de cette étude, il a été choisi d'échantillonner ce compartiment en parallèle avec le sédiment pour les contaminants émergents analysés (Alkyl phénols et certains produits de type pharmaceutiques), compte tenu du caractère exploratoire de cette première approche.

Le sédiment représente le milieu d'accumulation des particules en suspension dans l'eau, d'origine géologique, biologique et anthropique. Il constitue un réservoir capable d'intégrer la pollution sur de longues périodes, ce qui n'est pas envisageable avec l'eau et les organismes vivants. Dans le cadre de cette étude, le sédiment a été analysé sous l'aspect non seulement des contaminants chimiques contenus mais également de sa toxicité biologique potentielle, à l'aide de bio-essais.



La matière vivante apporte des renseignements complémentaires à plus court terme, en raison de son pouvoir intégrateur et de concentration des contaminants. Elle permet d'évaluer les effets biologiques de la pollution à une échelle spatio-temporelle plus importante que l'eau.

2.4.1. Mesure de la contamination dans le sédiment

a. Plan d'échantillonnage

La campagne METROC Sédiments a eu lieu en Novembre 2004. Les 42 points de prélèvement sont situés entre le cap Méjean et le cap Devenson avec 8 stations face à Cortiou et 4 au débouché même de l'émissaire de la station d'épuration.

Les points sont situés selon des radiales, avec généralement 4 stations sur chaque radiale jusqu'à environ 15km de la côte. (cf. Vol 2, Carte 2, Campagne 2004 stations de mesures sédiments moules DGT).

b. Prélèvements

Dans le cadre du projet METROC, les prélèvements ont été effectués à partir du navire l'Europe ou en plongée grâce à un système de positionnement par GPS.

Le matériel utilisé pour prélever les carottes est le carottier-boîte « Petit-Reineck ». Ce carottier utilisé pour les prélèvements superficiels permet une perturbation minimale de l'échantillon : une boîte sans fond s'enfonce par gravité dans le sédiment, une plaque-couteau vient l'obturer

par le côté en traversant la couche de sédiment. Une fois à bord, ce couteau est remplacé par une plaque amovible et la boîte est désolidarisée du bâti.

La méthode utilisée est celle décrite dans (RNO, 1998) et précisée dans le Guide méthodologique du RLM, Evaluation de la contamination chimique et radiologique du sédiment (*Andral, RLM*)

c. Granulométrie et paramètres descriptifs

Soumis à diverses influences à la fois continentales et marines, les sédiments côtiers présentent des caractéristiques, et donc des capacités à retenir les contaminants, très variables. Ils contiennent principalement deux catégories de particules :

- Des particules d'origine continentale provenant de l'érosion des roches et des sols, amenées par les eaux douces. Ces particules subissent, au cours de leur transport, des transformations : ils chargent de revêtements divers parmi lesquels les oxyhydroxydes de fer et de manganèse ainsi que des composés organiques, qui leur confèrent des propriétés nouvelles. Ces revêtements jouent un rôle primordial dans la fixation et la rétention des contaminants chimiques ; une fois en mer, ces particules subissent des modifications plus ou moins profondes, en particulier elles s'appauvrissent en carbone organique.
- Des particules d'origine marine (détritus organiques divers, tests, minéraux formé in situ). Elles donnent généralement lieu à des dépôts plus riches en silice et en carbonates, moins riches en manganèse, en carbone organique et en contaminants.

Parmi les propriétés des sédiments, la granulométrie est un paramètre couramment associé. Elle permet d'expliquer en partie la variabilité naturelle des éléments-traces dans les sédiments. En effet, plus le pourcentage en particules fines est important, plus la capacité du sédiment à absorber les contaminants est forte.

Du point de vue de la granulométrie, les sédiments marins se divisent en deux catégories (Tableau 4) :

- Les sédiments fins (lutites), composés de particules inférieures à 63 µm de diamètre, regroupant d'une part les argiles (particules inférieures à 2 µm), et d'autre part les silts. Lorsque riches en matière organique, ils contiennent une quantité appréciable de sulfures et, présents en quantité, ils favorisent l'apparition de conditions anoxiques qui renforcent l'immobilisation de nombreux contaminants, tant qu'ils ne sont pas remis en suspension par l'action du courant notamment.
- Les sédiments grossiers (arénites et rudites), constitués d'éléments dont la granulométrie est supérieure à 63 µm, sont subdivisés en sables (de 63 µm à 2 mm) et graviers (>2 mm). Généralement pauvres en matière organique, ces sédiments ont une faible capacité de rétention des contaminants. Ces matériaux sont en général peu contaminés, sauf s'ils se trouvent à proximité d'un rejet.

Constituants		Granulométrie
Lutites	Argiles	de 0 à 2 µm
	Silts	de 2 à 63 µm
Arénites	Sablons et sables fins	de 63 à 200 µm
	Sables moyens et grossiers	de 200 m à 2 mm
Rudites	Graviers	de 2 à 20 mm
	Blocs (anguleux), galets (arrondis)	>20 mm

Tableau 4 : les principaux constituants des sédiments et leurs classes granulométriques

On considère en général qu'un sédiment présentant une fraction fine (< 63µm) inférieure à 30% en masse est un sédiment grossier. C'est le cas de 32 stations sur les 42 de la campagne METROC 2004.

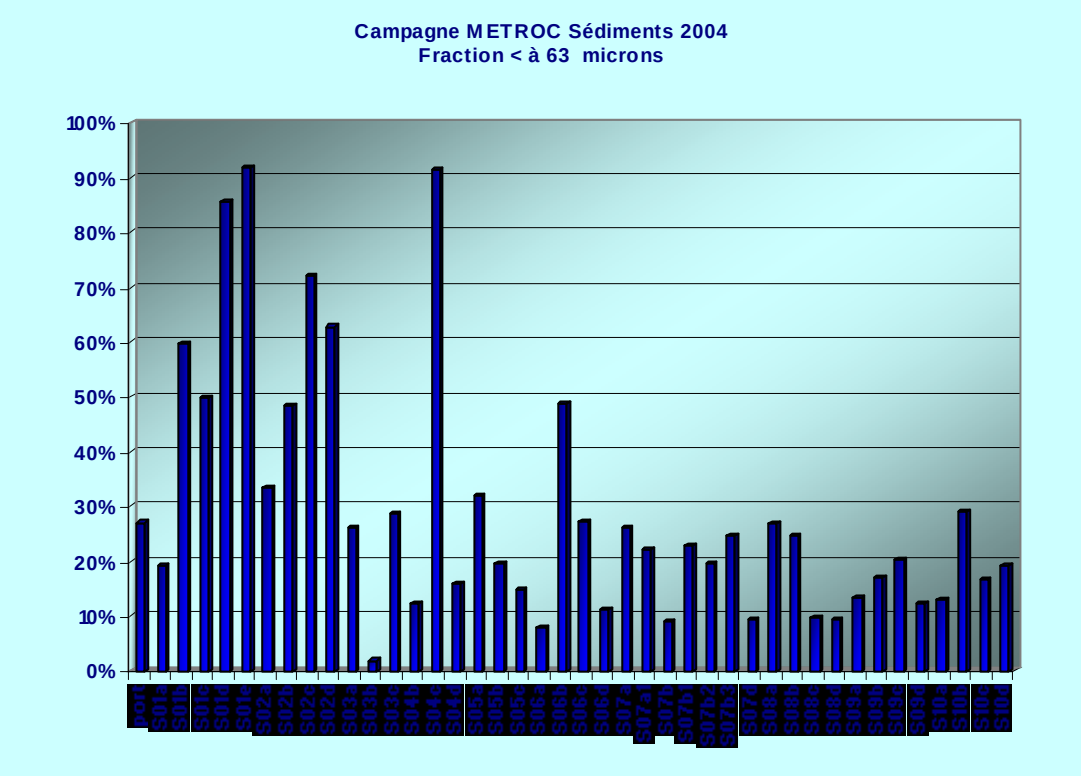


Figure 2 : Granulométrie inférieure à 63 microns

Outre la granulométrie, plusieurs paramètres descriptifs ont été mesurés dans le cadre de la campagne METROC 2004 :

- La teneur en aluminium (Al). Hors apport spécifique, l'aluminium est généralement considéré comme un constituant des argiles et donc représentatif des sédiments fins. Dans ce cas, un sédiment riche en aluminium adsorbera plus les contaminants qu'un sédiment pauvre en cet élément. Cette propriété est utilisée par certaines méthodes de normalisation.
- La teneur en carbonate (CaCO3). Elle constitue une source complémentaire d'information sur l'origine et les caractéristiques géochimiques des sédiments. Une partie importante des sédiments carbonatés sont formés en milieu marin par fixation du calcium dissous, principalement par des organismes benthiques et planctoniques. En général, les carbonates ne contiennent que des quantités insignifiantes de métaux traces, et jouent surtout le rôle de diluants. Dans certains cas, ils peuvent fixer des polluants tels que le cadmium et le cuivre.
- Le carbone organique total (COT). En général, les sédiments fins et riches en carbone organique ont une forte capacité d'adsorption des contaminants organiques hydrophobes.

d. Contaminants analysés

A partir des prélèvements réalisés, les concentrations de 26 éléments chimiques ont été mesurées :

- 5 métaux : Pb, Cd, Hg, Ni, Al
- 21 composés organiques dont :

- 16 PAH : Naphtalène, Acénaphtylène, Acénaphtène, Fluorène, Phénanthrène, Anthracène, Fluoranthène, Pyrène, Benzo(a)anthracène, Chrysène, Benzo(b)fluoranthène, Benzo(k)fluoranthène, Benzo(a)pyrène, Dibenzo(a,h)anthracène, Benzo(ghi)pérylène, Indéno(1,2,3-cd)pyrène.
- Le DDT et ses métabolites : DDD et DDE
- 2 polychlorobiphényles (PCB) : CB138 et CB 153

Ces analyses, comme celles portant sur la granulométrie et les paramètres descriptifs, ont été réalisées par le Laboratoire de Rouen, qui bénéficie de plusieurs agréments et accréditation dans ce domaine. Les méthodes et les seuils de quantification sont présentés en Vol 2 annexe 2.

e. Normalisation des résultats

Les concentrations de contaminants dans les sédiments dépendent fortement de la granulométrie et des propriétés physico-chimiques du sédiment. Des techniques de normalisation sont généralement utilisées pour s'affranchir de biais et permettre de comparer le niveau de contamination de sédiments de caractéristiques différentes. Elles sont basées sur l'hypothèse généralement vérifiée les relations fortes existant entre la richesse en particules fines du sédiment et sa concentration en contaminants. Cette affinité est attribuée principalement à l'argile, car les feuillets dont elle est constituée contiennent des sites capables de fixer les contaminants dissous, notamment les métaux. Plus la concentration est fine, plus la surface spécifique est grande, entraînant, pour une concentration en contaminant donnée dans l'eau, une concentration dans le sédiment plus forte. L'aluminium, présent en forte proportion dans les argiles, est souvent utilisé comme indicateur, car plus facile à déterminer que la proportion d'argile.

Le RNO (*Boutier et al., 2005*) utilise la technique de normalisation suivante, recommandée par le CIEM et la Convention OSPAR,consistant à normaliser à 5% d'aluminium. Il a été montré que pour un contaminant donné dans l'eau, sa concentration dans les sédiments est approximativement en relation linéaire avec celle en aluminium pour un même niveau de contamination. De plus, pour différents niveaux de contamination, l'ensemble de ces relations linéaires défini une famille de droites sur le plan « concentration en contaminant / proportion en aluminium », qui passent toutes par un même point, dit point pivot, caractérisé par une faible concentration en contaminant et en alumine. La connaissance de ce point pivot permet de normaliser les résultats à une valeur donnée en aluminium, comme indiqué dans la Figure 3.

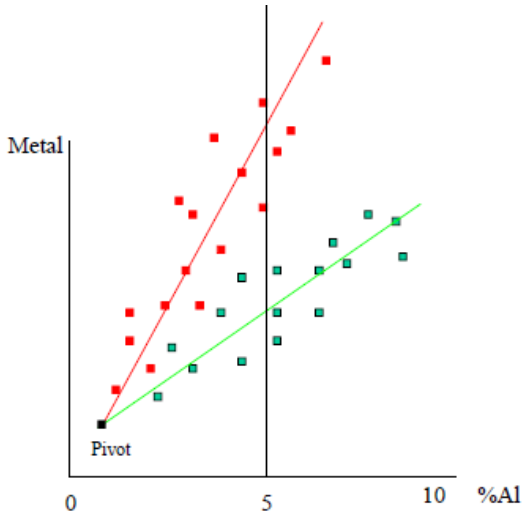


Figure 3 : Exemple de détermination graphique du point pivot pour un échantillon présentant deux niveaux de contamination pour un métal donnée, en rouge et vert.

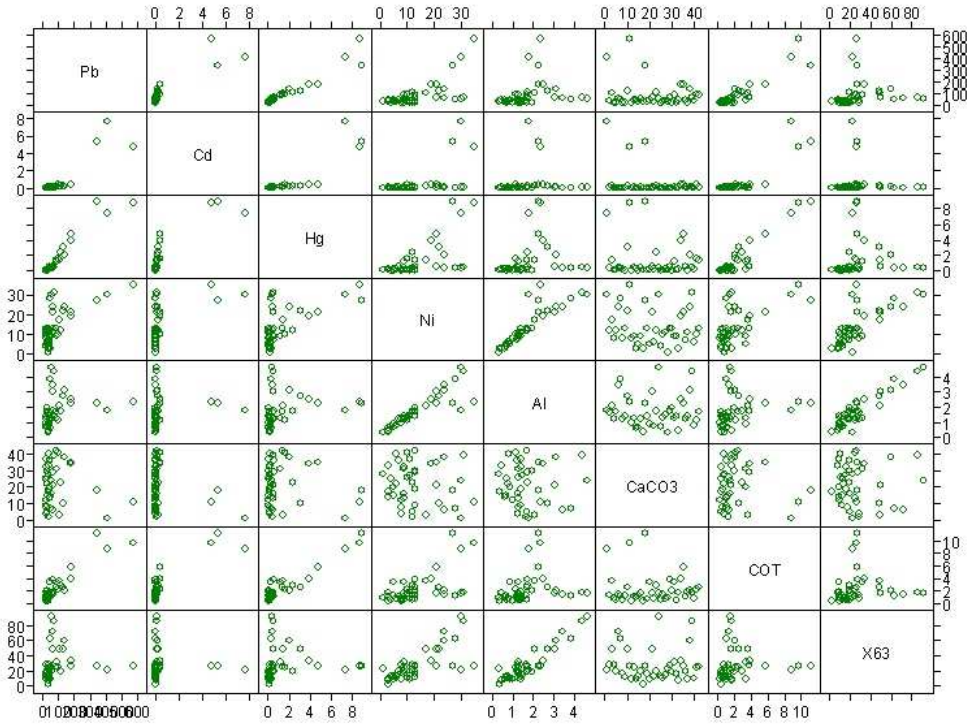
Cette méthode a évidemment des limites. Elle suppose l'existence d'une bonne corrélation entre le contaminant étudié et le paramètre choisi pour plusieurs situations de contamination, ce qui n'est généralement possible que pour des sédiments relativement fins. Ces limites sont également celles des autres méthodes de normalisation.

Il a été vu que les sédiments de la rade de Marseille sont caractérisés par un faible niveau de fractions fines, et la prédominance des sables, en particulier pour les stations les plus proches de la côte. La moyenne de la fraction de sable (63µm – 2mm) est de 67%. En conséquence la concentration en aluminium est relativement faible (Max 4.63 %, Min 0.3%, Moy 1.73%).

Par ailleurs des analyses de corrélation ont été effectuées sur les résultats bruts. (Figure 4). On constate qu'il existe bien une corrélation entre aluminium (Al) et fraction fine (X63). Par contre il n'y a pas de corrélation entre teneur en aluminium et teneurs en contaminant, à l'exception du nickel.

Les résultats obtenus permettent d'avancer une explication. La méthode de normalisation proposée est fondée sur l'hypothèse d'échantillons représentatifs de quelques niveaux de contamination, généralement un niveau de base et quelques sources. Dans le cas des échantillons prélevés lors de la campagne Metroc de 2004, on constate une multiplicité de sources pour la plupart des contaminants ne permettant pas de déterminer un point pivot. Dans le cas du nickel, les résultats montrent une zone contaminée, située à proximité de l'exutoire de Cortiou (Cf 3.1.4 Nickel).

En conséquence les résultats n'ont pas fait l'objet de normalisation.



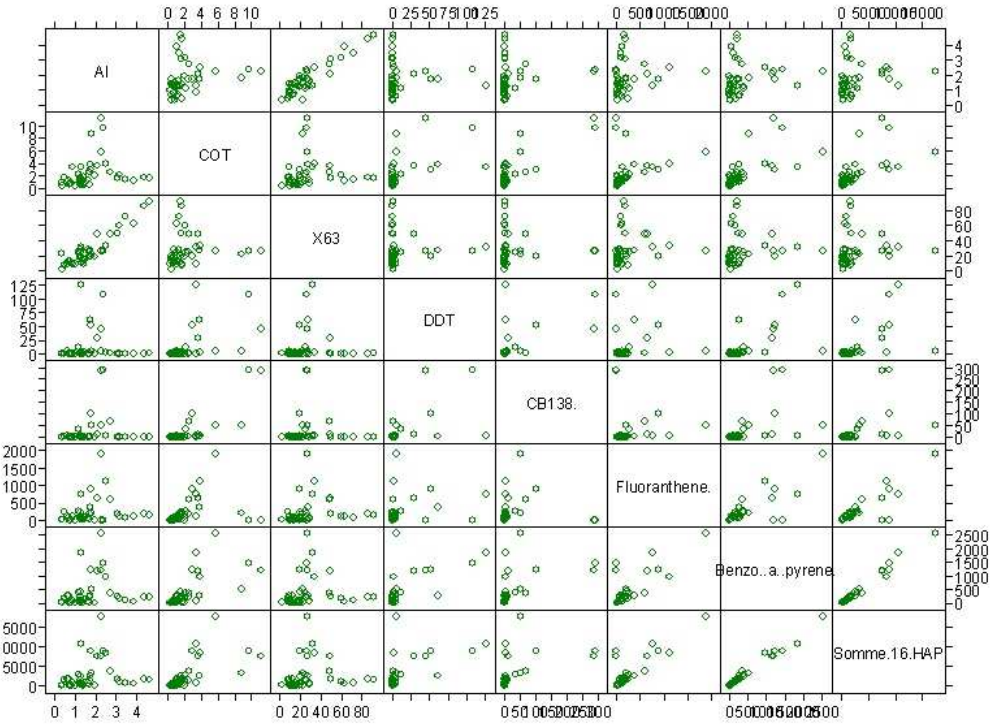


Figure 4 : Corrélations entre résultats de la campagne sédiment METROC 2004, les abscisses correspondent aux colonnes, les ordonnées aux lignes du tableau de graphes

f. Référentiels d'évaluation des résultats utilisés

Les mesures de concentration dans les sédiments ont été comparées aux données de références suivantes, par ordre de disponibilité :

RLM :

Donne 3 états déterminés sur la base du traitement des données RNO Méditerranée qui permettent de disposer d'une grille de seuils environnementaux afin d'évaluer la qualité des sédiments (*Andral, RLM)*. Cette grille a été déterminée en classant par quartiles les teneurs en contaminants mesurés et n'a donc pas de signification écologique directe. A noter qu'il est recommandé que l'emploi cette grille soit réservé aux sédiments fins, pour lesquels la fraction de sédiments de granulométrie inférieure à 63µm est supérieure à 30%, ce qui n'est le cas que de 10 stations sur 42.

GEODE :

Les niveaux GEODE ont une valeur règlementaire concernant les rejets de dragage : selon leur niveau dans la classification GEODE les sédiments récupérés par dragage peuvent ou non être rejetés dans le milieu. Ces niveaux ont été déterminés à partir de l'analyse des niveaux mesurés de contaminants sur un ensemble de mesures réalisées dans des sédiments portuaires en France. Il s'agit donc de valeurs indicatives, qui n'ont été utilisées que lorsque les résultats obtenus les excédaient.

NQE :

La Norme de Qualité Environnementale (NQE) est définie comme la concentration d'un polluant ou groupe de polluants dans l'eau qui ne doit pas être dépassée, afin de protéger la santé humaine et l'environnement (Article 2, 35 de la DCE). Courant 2006, la détermination de la norme des contaminants chimiques considérés est en cours d'établissement et une directive fille de la DCE est en préparation. A noter que les normes de qualité environnementales sont

exprimées en concentrations totales dans l'échantillon d'eau. La méthode de l'Equilibre de partage est recommandée dans le Document Guide Européen (TGD) pour la conversion entre concentrations sans effet sur l'eau et concentration sans effet sur les sédiments lorsque peu ou pas de tests écotoxicologiques sur organismes benthiques sont disponibles, ce qui est généralement le cas pour les sédiments marins (*Marchand M., Tissier C., 2005*).

Cette méthode connaît de multiples limites d'application et n'a finalement **pas été appliquée dans le cadre de cette étude**.

Par ailleurs la France a pris l'arrêté du 20 avril 2005 relatif au programme d'action contre la pollution des milieux aquatiques contre certaines substances dangereuses, pour le pélagos seulement. En septembre 2006, la cellule mixte Ifremer / INERIS d'Analyse des Risques Chimiques en milieu marin (ARC) a fait un point précis sur l'établissement des NQE pour les eaux côtières et de transition de la DCE (*Marchand, 2006*). La Cellule ARC a émis des avis négatifs sur certaines teneurs définies par l'arrêté ou proposées par le projet de Directive fille de juillet 2006. Ces avis négatifs portent sur 6 substances, 4 métaux lourds : le cadmium, le mercure, le plomb et le nickel, qui font partie de la liste METROC ainsi que deux organochlorés : l'hexachlorobenzène et l'hexachlorobutadiène.

Du fait des incertitudes actuelles portant à la fois sur les méthodes de conversion et sur les valeurs même des NQE à utiliser pour les contaminants étudiés, **les résultats obtenus n'ont pas été interprétés en relation avec les NQE**.

Il est recommandé d'interpréter ces résultats à l'aide des NQE lorsque les méthodes et les valeurs seront applicables.

2.4.2. Mesure de la contamination dans les moules

a. Principes

Les techniques des bio-indicateurs utilisent la propriété de bivalves marins (généralement la moule) de concentrer et sous certaines conditions d'accumuler les contaminants dans leurs tissus par rapport au niveau ambiant. Pour un contaminant donné, les concentrations dans les tissus représentent une réponse intégrée dans le temps de la fraction biodisponible dans la nourriture et l'eau.

Cependant, l'interprétation des mesures par bio indicateurs présente quelques difficultés relatives à la dynamique des contaminants, aux modifications d'environnement pendant la période d'exposition et des interactions avec la physiologie des animaux.

Des gisements naturels de moules n'étant pas présents sur tout le linéaire côtier, on réalise des transplants d'individus (selon le principe dit du biomonitorage actif) provenant d'un site unique de d'approvisionnement, dit de référence. Le bivalve utilisé est la moule de Méditerranée *Mytilus galloprovincialis* en raison de sa robustesse, des facilités d'approvisionnement et de la bonne connaissance de cette espèce.

b. Méthode

La méthode utilisée est celle mise au point par l'Ifremer et l'Agence de l'Eau RM&C pour le réseau RINBIO (*Andral, 2004*)

On réalise des lots de 3kg de moules calibrées : les individus ont une taille d'environ 50mm à plus ou moins 5 mm. Une fois constitués, les lots sont stockés dans une poche ostréicole et trempent ensuite 7 jours sur leur site d'origine avant la campagne de pose.

Les échantillons sont ensuite immergés de 2,5 à 3 mois entre fin avril et début juillet, période qui répond à plusieurs exigences :

- immerger des individus avec suffisamment de réserves énergétiques ;

- opérer lors de la phase de repos sexuel pendant laquelle le métabolisme des individus est le plus stable.

Un mouillage de subsurface constitué d'une poche conchylicole, relié à un lest de 30 kg, est maintenu en pleine eau à une profondeur de 15 m grâce à un flotteur de 11 litres (Figure 5). Pour garantir un meilleur pourcentage de récupération la poche peut être également fixée sur des points d'immersions adaptés (bouées des phares et balises, récifs artificiels, filières). Pour pallier aux pertes possibles liés aux activités de pêche, le mouillage de subsurface est doublé voir triplé sur de nombreuses stations pour accroître les chances de récupération.

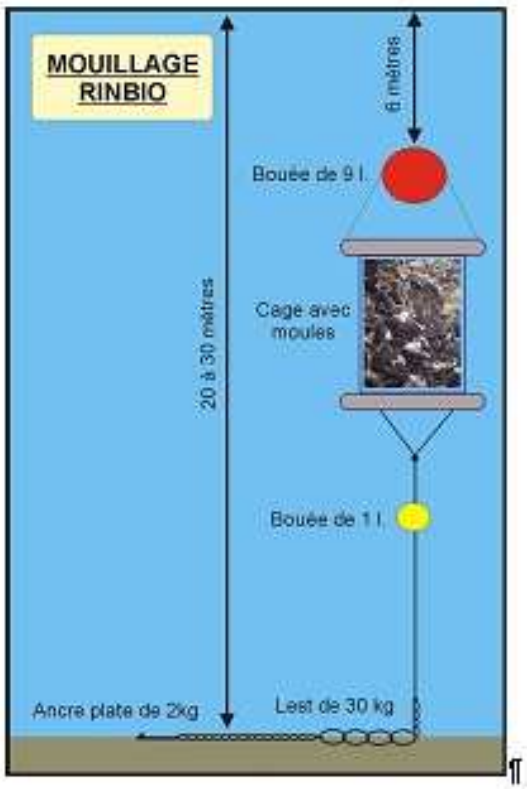


Figure 5 : Schéma de mouillage RINBIO

c. Plan d'échantillonnage

Dans le cadre du projet METROC, les résultats utilisés sont ceux de la campagne RINBIO 2004 qui s'est déroulée du 20 mars au 15 avril 2004, pour la partie qui concerne la rade de Marseille.

Quinze stations de la campagne RINBIO 2004 se situent dans la région littorale de Marseille et donc dans la zone d'étude du projet METROC. (Voir Vol 2, carte 2) Celles-ci sont situées selon des radiales, le plus souvent le long des isobathes 20, 40 et 70 m. Les poches ont été fixées entre 6 et 10 mètres de profondeur. Cette solution a l'avantage de faciliter la préparation des mouillages, sans conséquence majeure sur la notion de champ moyen. Elle harmonise la position des échantillons dans la colonne d'eau.

Les campagnes à la mer sont détaillées dans le rapport relatif au Programme Mytilos 2004, Résultats de la campagne d'intercalibration transfrontalière (*Andral, 2006*)

d. Contaminants mesurés

Les contaminants mesurés dans les moules dans la rade de Marseille ont été les suivants :

- Les métaux : cadmium, plomb, mercure, nickel ;
- 16 HAP (hydrocarbures polyaromatiques) : naphtalène et anthracène, Benzo(a)pyrène, Benzo(b)fluoroanthène, Benzo(g,h,i)pérylène, Benzo(k)fluoroanthène, Fluoroanthène, Indéno(1,2,3-cd)pyrène)…..(16 composés) ;
- Les polluants organiques persistants : Diphényléther polybromé (PBDE), PCBs, dioxines et furanes, DDT et ses métabolites ; Hexachlorocyclohexane : Lindane (ɣ -HCH) et α -HCH
- Les détergents non-ioniques comme les nonylphénols [4-(para)-nonylphénol] et les Octylphénols (para-tert-octylphénol).

Ces analyses ont été réalisées par le Laboratoire de Rouen, qui bénéficie de plusieurs agréments et accréditations dans ce domaine. Les méthodes et les seuils de quantification sont présentés en Vol 2 annexe 2.

e. Indice de condition et ajustement des résultats

De multiples travaux scientifiques sur la bioaccumulation des contaminants par les moules ont montré que celle-ci dépendait de plusieurs facteurs autres que le niveau de contaminant dans l'eau. Malgré l'homogénéité du lot de départ et la stabulation réalisée en période de repos sexuel, la concentration de la chair en contaminant est affectée par la croissance et la composition des tissus, en relation avec les conditions trophiques des sites de stabulation. La comparaison spatiale des résultats bruts n'est donc possible qu'à l'intérieur de secteurs trophiques homogènes.

Les travaux réalisés dans la cadre du réseau RINBIO depuis 1996 ont permis de mettre au point une méthode statistique d'ajustement des résultats à un individu type. Cette méthode suppose une corrélation forte entre concentration en contaminant dans la chair et indice de condition (ratio poids sec de chair / poids de coquille) du lot de moule d'une même station pour l'ensemble de l'échantillon statistique de résultats considéré pour établir ces ajustements (par ex. l'ensemble des résultats d'une même campagne).

L'indice de condition pour les 15 stations de la zone d'étude varie de 0.126 à 0.211. Assez paradoxalement le secteur de Cortiou (M7, M8, M9, M10) présente les plus faibles indices de condition, y compris comparés à des stations du large tel que M15 (0.175) et M13 (0.203). Il a été toutefois considéré **qu'il n'était pas nécessaire d'ajuster les résultats à un indice type pour l'interprétation de la campagne METROC 2004**.

f. Référentiel d'évaluation

Pour interpréter les résultats obtenus, ont été utilisées les méthodes suivantes :

Classement par rapport à la médiane

En première analyse, les résultats ont été classés par contaminants en trois classes relatives au jeu de données de la campagne METROC 2004 :

- inférieur à la médiane du jeu de donnée,
- supérieur à la médiane,
- supérieur à deux fois la médiane.

	mg/kg				µg/kg			
	Cd	Hg	Ni	Pb	Σ DD	CD138	CB158	Σ HAP
< médiane	0,76	0,06	0,50	1,40	6,15	12,00	16,50	40,15
> médiane	1,51	0,12	1,00	2,80	4,70	3,80	3,70	12,30
> 2 x médiane	sup	sup	sup	sup	sup	sup	sup	sup

Tableau 5 : Classes relatives « Matière Vivante » établies à partir de résultats METROC 2004

Les classes RINBIO

Elles correspondent à une appréciation de la qualité des masses d'eau basée sur une répartition en 5 classes des mesures faites tout le long du littoral méditerranéen pour un contaminant par le réseau RINBIO pour une campagne donnée. Elles sont sans relation avec les effets écologiques potentiel de la contamination et donnent un ordre de grandeur de la variabilité spatiale des concentrations dans la zone d'étude.

Les classes RINBIO sont relatives à un contaminant pour une campagne donnée, il a été utilisé à titre de référence les valeurs issues de la campagne RINBIO 2003 (*Andral, 2004*).

- Le niveau de base correspond au bruit de fond de la contamination côtière. Elle correspond à la gamme de référence des données à l'échelle du réseau pour chaque xénobiotique en l'absence d'une contamination du milieu.
- Le niveau faible correspond à une gamme de sécurité afin d'éviter de conclure à une contamination certaine du milieu. Cette gamme de sécurité permet de tenir compte de la variabilité inhérente à l'utilisation d'un bio-intégrateur et à la précision des méthodes analytiques.
- Le niveau modéré correspond à des valeurs sub-normales par rapport au bruit de fond de la contamination. Elle témoigne donc d'une pollution certaine mais faible du milieu
- Le niveau élevé correspond à des valeurs anormales de contamination par rapport au bruit de fond. Elle permet avec la classe 4 de caractériser le degré d'intensité de la contamination du milieu.
- Le niveau très élevé correspond à des valeurs extrêmes de contamination. Elle englobe les résultats excédants la borne supérieure du niveau précédant.

Classes RINBIO

	Pb	Cd	Hg	Ni	Fluo.	ΣHAP	DDT	DDE	DDD	CB138	CB153
	mg/kg				µg/kg						
niveaux de base	1,04	0,99	0,08	1,16	2,34	39,70	1,5	2,64	3,81	3,49	4,42
niveaux faibles	2,17	1,67	0,13	2,23	6,64	91,48	3,15	7,87	12,16	9,8	11,11
niveaux modérés	3,31	2,36	0,18	3,3	10,95	143,26	4,79	13,11	20,51	16,12	17,8
niveaux élevés	4,44	3,04	0,23	4,44	15,25	195,04	6,44	18,34	28,86	22,43	24,28
niveaux très élevés	sup	sup	sup	sup	sup	sup	sup	sup	sup	sup	sup

Tableau 6 : Limites supérieures des classes de qualité calculées pour les résultats RINBIO 2003 (mesures dans la chair de moules en cage)

Les valeurs mesurées dans le cadre du RNO Matière vivante

Contrairement aux mesures RINBIO, les mesures RNO sont effectuées le long du littoral dans individus issus des populations sauvages. Une publication récente dans le bulletin RNO (*RNO 2006*) présente la ligne de base pour les contaminants chimiques dans les huîtres et les moules du littoral français, avec un détail par façade, retranscrit en page suivante.

A noter que les niveaux de base des classes RINBIO sont inférieurs aux médianes mesurées par le RNO, à l'exception notable du cadmium pour lequel les « niveaux de base » et les « niveaux faibles » sont relativement élevés.

Tableau 2 : Données statistiques sur les contaminants dans les moules et les huîtres du littoral français de 2000 à 2004, sauf pour Cr (2001-2004), Ag, Ni et V (2003-2004). Résultats exprimés par rapport au poids sec.

Médiane
Mini - maxi
(Nb de données)

	Manche - Atlantique		Méditerranée	Antilles	
	Crassostrea gigas	*Mytilus spp.*	*Mytilus spp.*	*Isognomon alatus*	*Crassostrea rhizophorae*
Ag (mg.kg^{-1})	**8.71** 0.76 - 99 (118)	**0.12** 0.03 - 7.75 (119)	**0.03** 0.01 - 0.36 (69)	**0.03** 0.01 - 27.2 (40)	**0.48** 0.16 - 0.97 (10)
Cd (mg.kg^{-1})	**1.75** 0.43 - 56.3 (299)	**0.60** 0.17 - 3.03 (303)	**0.72** 0.20 - 10.0 (179)	**0.35** 0.13 - 1.15 (61)	**0.39** 0.12 - 0.66 (16)
Cr (mg.kg^{-1})	**0.87** 0.15 - 14.1 (239)	**1.17** 0.32 - 9.21 (244)	**0.83** 0.12 - 3.77 (142)	**0.62** 0.23 - 19.3 (61)	**0.71** 0.36 - 7.20 (16)
Cu (mg.kg^{-1})	**190** 6.72 - 2208 (299)	**6.7** 4.0 - 23 (303)	**6.8** 3.8 - 67 (179)	**9.2** 5.4 - 83 (61)	**83.9** 9.0 - 248 (16)
Hg (mg.kg^{-1})	**0.20** 0.04 - 0.51 (299)	**0.12** 0.03 - 0.53 (303)	**0.12** 0.04 - 0.68 (179)	**0.10** 0.04 - 0.22 (61)	**0.09** 0.04 - 0.15 (16)
Ni (mg.kg^{-1})	**1.02** 0.34 - 4.83 (118)	**1.55** 0.45 - 6.00 (119)	**1.48** 0.47 - 8.41 (69)	**0.66** 0.31 - 7.24 (40)	**0.94** 0.47 - 1.35 (10)
Pb (mg.kg^{-1})	**1.4** 0.4 - 6.1 (299)	**1.4** 0.4 - 9.6 (303)	**1.8** 0.1 - 27.7 (179)	**0.2** 0.1 - 18.3 (61)	**0.2** 0.1 - 3.4 (16)
V (mg.kg^{-1})	**1.17** 0.50 - 6.02 (118)	**1.62** 0.49 - 5.29 (119)	**1.4** 0.43 - 15.4 (69)	**1.35** 0.66 - 6.64 (40)	**1.14** 0.98 - 2.78 (10)
Zn (mg.kg^{-1})	**2310** 425 - 7030 (299)	**85** 36 - 409 (303)	**152** 43 - 357 (179)	**4607** 973 - 13450 (61)	**1652** 883 - 3126 (16)
ΣDDT (µg/kg)	**7.09** 2.75 - 30.2 (119)	**5.3** 0.63 - 36.6 (120)	**15.1** 1.87 - 83.2 (69)	**0.76** 0.27 - 7.9 (53)	**0.71** 0.33 - 1.11 (9)
γ-HCH (lindane) (µg.kg^{-1})	**0.82** 0.29 - 7.12 (117)	**0.70** 0.13 - 4.96 (112)	**0.36** 0.10 - 1.75 (64)	**0.23** 0.11 - 3.92 (48)	**0.23** 0.13 - 0.78 (7)
CB153 (µg.kg^{-1})	**20.7** 4.19 - 189 (148)	**19.4** 0.16 - 495 (148)	**18.7** 1.57 - 593 (86)	**1.39** 0.22 - 15.1 (53)	**0.83** 0.54 - 14.3 (9)
Fluoranthène (µg.kg^{-1})	**34.7** 8.0 - 95.1 (149)	**21.4** 4.0 - 245 (151)	**13.2** 2.19 - 243 (87)	**4.72** 0.47 - 32.3 (61)	**3.80** 0.86 - 12.5 (16)

Tableau 7 : Données statistiques du RNO sur les contaminants dans les moules et les huîtres du littoral français. Extrait du bulletin RNO 2006, ch 3.

Les Normes de Qualité Environnementales (NQE biote)

Les NQE ne distinguent que deux états et prennent en compte les effets de la contamination en distinguant deux cas : « bon état écologique » et « mauvais état écologique ». Etant encore en cours d'élaboration et faisant pour certaine l'objet d'un avis négatif de la part de la cellule ARC (INERIS/Ifremer), elles n'ont pas été utilisées.

Tout comme pour les sédiments, il est recommandé de compléter l'interprétation des résultats obtenus dans cette études par référence aux NQE, dés que les méthodes de conversion eau / matière vivante et les valeurs de référence seront validées. Voir à ce sujet (*James A. & al, RNO 2006*)

Cas particulier des dioxines et furanes

Afin de pouvoir caractériser la charge toxique liée aux dioxines et furanes, un indicateur a été retenu au niveau international : la toxicité équivalente en dioxine (au singulier, la 2,3,7,8,-TCDD), ou TEQ. A chaque congénère est ainsi attribué un coefficient de toxicité (TEF) établi par comparaison de l'activité du composé considéré avec celle de la 2,3,7,8-TCDD. Pour un

échantillon, la quantité toxique équivalente (TEQ) se calcule en sommant les concentrations des 17 composés les plus toxiques, pondérées par leurs facteurs respectifs de toxicité équivalente.

Cependant, en milieu marin les concentrations de certains composés sont en dessous du seuil de quantification. Le laboratoire d'analyse calcule alors le TEQ en retenant comme concentration pour ces composés trois hypothèses : (1) zéro, (2) la moitié du seuil de quantification, (3) le seuil de quantification.

Dans les trois cas, les résultats analytiques sont donnés en pg/g de poids sec de chair dans les organismes.

Le référentiel d'évaluation utilisé est extrait du rapport Ifremer « Les dioxines et composés apparentés » (*Abarnou et Loizeau, 2001*), qui donne la contamination en dioxines dans les organismes de la baie de Seine en pg/g de poids frais de chair dans les organismes. Pour comparer les mesures réalisées à ces valeurs de références, celles-ci ont été converties en poids sec, en utilisant un facteur 5, correspondant à une teneur en eau de 80%.

	2378 TCDD	Somme PCDD	Somme PCDF	TEQ (PCDD et PCDF)	Somme TEQ
Moule (pg/g frais)	0,08-0,012	39-47	94-148	2,6-3,0	13-23
Moule (pg/g sec)	0,4-0,06	195-235	470-740	13-15	65-115

Tableau 8: Contamination en dioxines dans les organismes de l'estuaire et de la baie de Seine, extrait de (*Abarnou et Loizeau, 2001*) - TEQ : Quantité Toxique Equivalente

2.4.3. Mesure de la contamination par les échantillonneurs passifs

a. Méthode

L'utilisation d'échantillonneurs passifs à temps de réponse court (quelques heures), de type « gels à gradient de diffusion » (DGT), peut permettre d'évaluer la fraction dissoute biodisponible de nombreux contaminants métalliques.

Ces dispositifs accumulent (sur une résine Chelex100) les cations métalliques dissous les plus « labiles » (ions hydratés, complexes minéraux, « petits » complexes organiques) en fonction de leur concentration dans le milieu et du temps d'immersion du capteur.

Lors de la campagne de juin 2004, les capteurs (triplicats) ont été positionnés au sein de la masse d'eau, près du fond (environ 2 m au dessus) et en sub-surface (environ 2 m de profondeur). Le dispositif de mouillage est présenté en Figure 6:

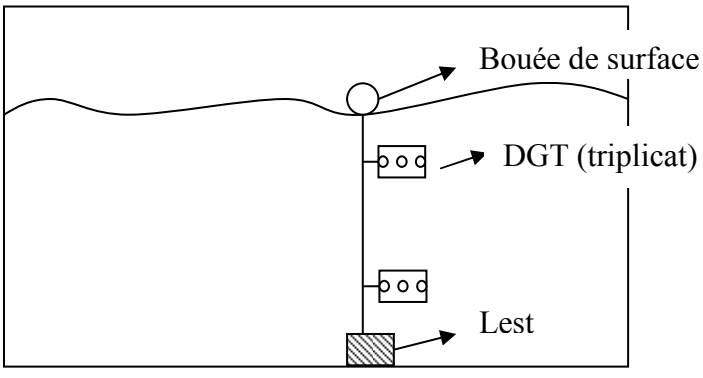


Figure 6: Dispositif de mouillage des DGT

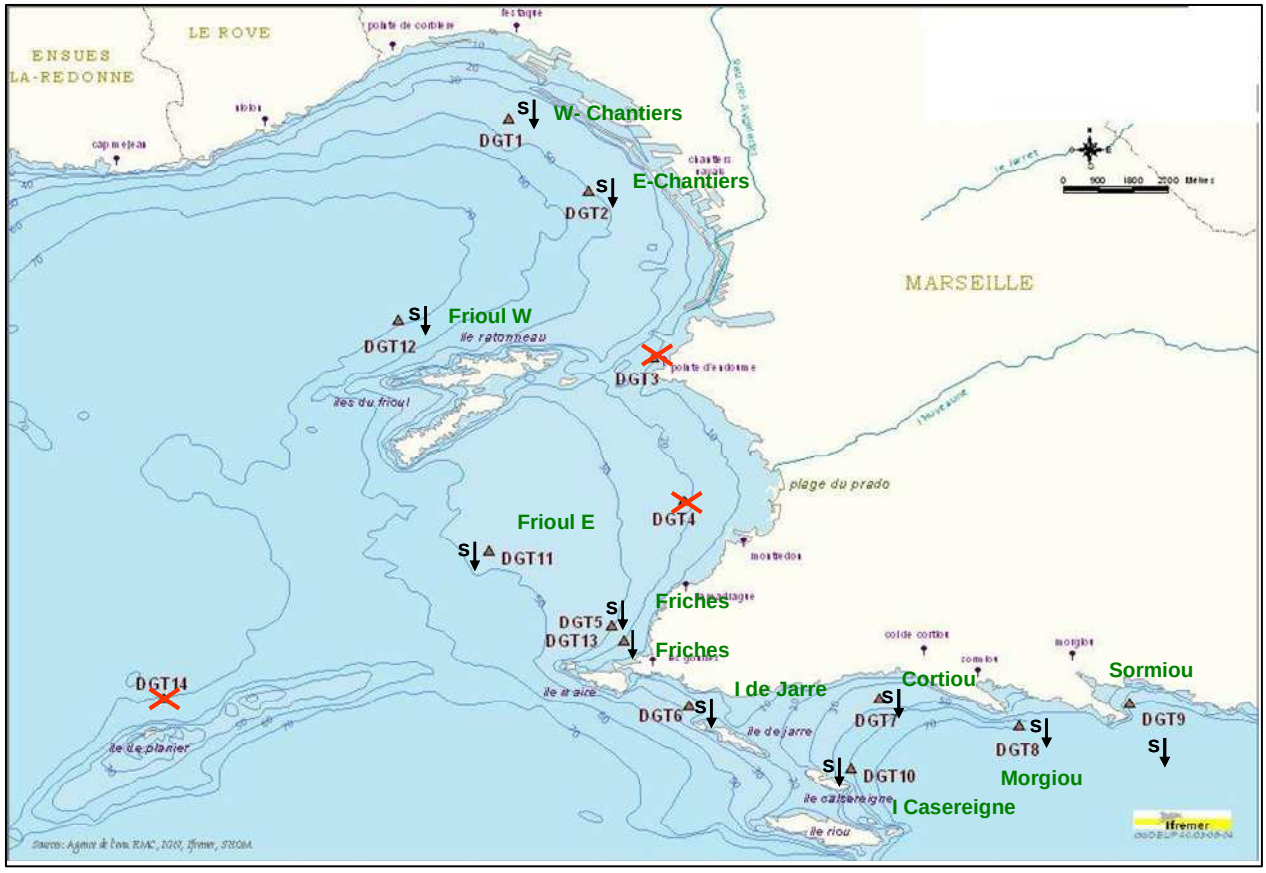
Les dispositifs sont restés immergés pour des durées comprise entre 44 et 51 heures, la durée d'immersion devant être connue avec précision. La pose a eu lieu le 21/06/04 et la récupération le 23/06/04.

Cette campagne a été réalisée avec le soutien logistique du Service Maritime des Bouches du Rhône / CQEL.

Après récupération, de retour au laboratoire, dans des conditions « ultra propres » requises pour l'échantillonnage et le traitement d'échantillons destinés à l'analyse d'éléments traces (hotte à flux laminaire, eau "ultra-pure, utilisation de réactifs suprapurs..), la résine est récupérée et éluée en milieu acide et les métaux sont extraits de la résine. La masse de contaminant accumulée dans la résine est mesurée par ICPMS. Connaissant le temps d'immersion et la température de l'eau, il est possible de calculer les concentrations dans l'eau en métaux traces sous forme soluble «labile» (*Davison et Zhang, 1994*).

b. Plan d'échantillonnage

Quatorze stations ont été installées le long du littoral marseillais avec, pour chaque station, un échantillonneur en surface et un échantillonneur en profondeur. Les positions des stations sont approximativement celles des stations de matière vivante sur les isobathes 20, 40 et 70 m.



Carte 2 : Stations DGT, campagne 2004

c. Contaminants mesurés

Les éléments qui ont été mesurés sont: Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sn et Zn.

Il est à noter:

- En ce qui concerne As et Sn, les résultats obtenus ne sont pas présentées car demandant validation. En effet, ces deux éléments sont surtout présents dans le milieu marin sous des formes spécifiques, anionique pour As et organométallique pour Sn.
- Pour Zn, les fortes valeurs de blanc DGT qui ont été obtenues ne permettent pas d'utiliser les DGT dans des milieux peu contaminés en Zn, ce qui est le cas des zones côtières en général.
- Pour Hg, les faibles concentrations de cet élément ne permettent pas d'obtenir une concentration supérieure à la limite de détection, après un temps d'immersion de l'ordre de 48 h, des périodes d'immersion beaucoup plus longues seraient probablement nécessaires. De plus, il y a peut être des interférences du mercure avec le gel de diffusion standard utilisé pour cette campagne.
- Les valeurs qui sont données (concentrations dans l'eau en ng.L-1) correspondent à la moyenne de 3 échantillons (parfois 2 échantillons quand l'une des mesures du triplicat est anormalement élevée ou anormalement faible).

En conclusion, les résultats présentés dans le cadre de cette synthèses se limitent à : Ag, Cd, Co, Cu, Ni, Pb.

2.4.4. Test écotoxicologique de la contamination du sédiment

a. Méthode

Le bio-essai sur le développement embryo-larvaire est un test d'écotoxicité aquatique aiguë. Cette méthode est décrite dans (*Quiniou & al, 2005*). Le bio-essais est réalisé à partir d'un prélèvement de sédiment. Le sédiment à tester est agité avec de l'eau de mer de référence, dans un rapport standardisé de 4mL pour 1g de sédiment. Le surnageant, ou élutriat, contient alors la fraction relarguée de l'ensemble des micropolluants présents initialement et constitue la solution mère du milieu à tester. Des larves d'huîtres creuses, fraîchement fécondés et en cours de division cellulaire, sont plongées dans la solution mère et éventuellement dans plusieurs dilution de celle ci avec l'eau de mer de référence, selon les résultats attendus. Il est également réalisé un test sur plusieurs témoins constitués d'eau de mer de référence. A l'issue de la période d'incubation, de 24h pour les larves d'huître, correspondant normalement au stade D de développement, les expérimentations sont arrêtées par fixation des larves au formol. Le résultat du test est exprimé en fonction du pourcentage de larves « D » anormales observées au microscope sur 100 individus par répliquat, en tenant compte également des résultats obtenus pour les témoins. Les anomalies peuvent concerner l'altération de la coquille, l'hypertrophie du manteau ou le blocage de l'embryogénèse.

b. Plan d'échantillonnage

Les mesures d'écotoxicité ont été réalisées à partir de matériel prélevé sur les 42 stations de prélèvement sédimentaires (cf. Volume 2, Carte 2), lors de la campagne METROC sédiment réalisée avec le N/O l'Europe en novembre 2004.

c. Résultats

Pour chaque point de mesure, on obtient un pourcentage d'anomalie larvaire qui donne une évaluation de la toxicité du sédiment en ce point. Les résultats sont exprimés en PNA (pourcentage d'anomalie larvaire - pourcentage d'anomalie mesuré dans le témoin avec l'eau de référence). Dans le cas de la campagne METROC, et compte tenu du caractère exploratoire de ces mesures, les tests ont été réalisés sur solution mère uniquement, sans dilution.

2.4.5. Mesure des contaminants émergents

a. Composés mesurés

L'évaluation de la contamination par des contaminants émergents fait partie de la stratégie de MEDICIS. En collaboration avec le Laboratoire de Physico et Toxico Chimie des Systèmes Naturels de l'UMR CNRS / Université Bordeaux I (LPTC), il a été choisi d'évaluer les niveaux de deux familles de composés allochtones peu mesurés jusqu'à présent en milieu marin :

- Les alkyl phénols-polyéthoxyles, qui sont des agents tensio-actifs de type non-ioniques et qui viennent au deuxième rang en production industrielle des tensio-actifs ou surfactants
- Une série de substances médicamenteuses largement utilisées : Anti-inflammatoires non stéroïdiens, Anti dépresseurs, Hypolipémiants (agissant sur les lipides dans le sang), Bronchodilatateurs et Caféine.

b. Méthodes

Cette évaluation a fait l'objet de deux rapports d'étude de H. Budzinski, A. Togola et S. Lardy, du Laboratoire de Physico- et Toxico-Chimie des Systèmes Naturels qui sont intégralement reproduits en Annexe 4 :

- Etude du rejet de la station d'épuration de Marseille dans la calanque de Cortiou – Cas des alkyl phénols-polyéthoxyles.
- Etude du rejet de la station d'épuration de Marseille dans la calanque de Cortiou – Cas des substances pharmaceutiques

Ces rapports présentent les substances analysées, le site d'étude, les méthodes de prélèvement et d'analyse utilisées, les résultats obtenus dans les différentes phases prélevées ainsi qu'une partie discussion, conclusion et perspectives.

Le plan d'échantillonnage et les résultats sont présentés succinctement dans le corps du rapport (chapitre 3).

c. Plan d'échantillonnage

Ces substances se retrouvent dans les rejets urbains. Il a donc été choisi de situer les 6 points de prélèvement dans le panache du rejet de l'émissaire de Cortiou (eau 0), selon deux radiales, l'une orientée vers le sud ouest (eau 1, eau 2, eau 3) sur environ 300 m à partir du rejet, l'autre orientée vers le sud est, sur environ 600 m. Les prélèvements d'eau brute ont fait l'objet de filtration afin de pouvoir mesurer séparément la phase dissoute et la phase particulaire.

Six prélèvements de sédiments superficiels ont également été effectués dans la même zone, légèrement élargie. (Cf. Volume 2, Carte 2).

3. Analyse par contaminant

3.1. Contaminants métalliques

3.1.1. Plomb

Rarement disponible à l'état natif; le plomb est présent dans de nombreux minerais, notamment la galène (PbS). Utilisé pour la fabrication d'accumulateurs et jusqu'à quelques années comme antidétonant dans les carburants, il arrive majoritairement en milieu marin par les apports atmosphériques.

Les formes inorganiques sont moins écotoxiques que les formes organiques (composés alkylés) qui inhibent la croissance du phytoplancton. Le plomb peut également provoquer des anomalies dans le développement embryonnaire des bivalves.

Les résultats concernant les concentrations en plomb sont issus des mesures dans le sédiment, dans la matière vivante et par les DGT.

Voir Vol 2, Carte 5 pour la contamination mesurée dans la matière vivante et Carte 8 synthèse des résultats d'analyse des sédiments – plomb.

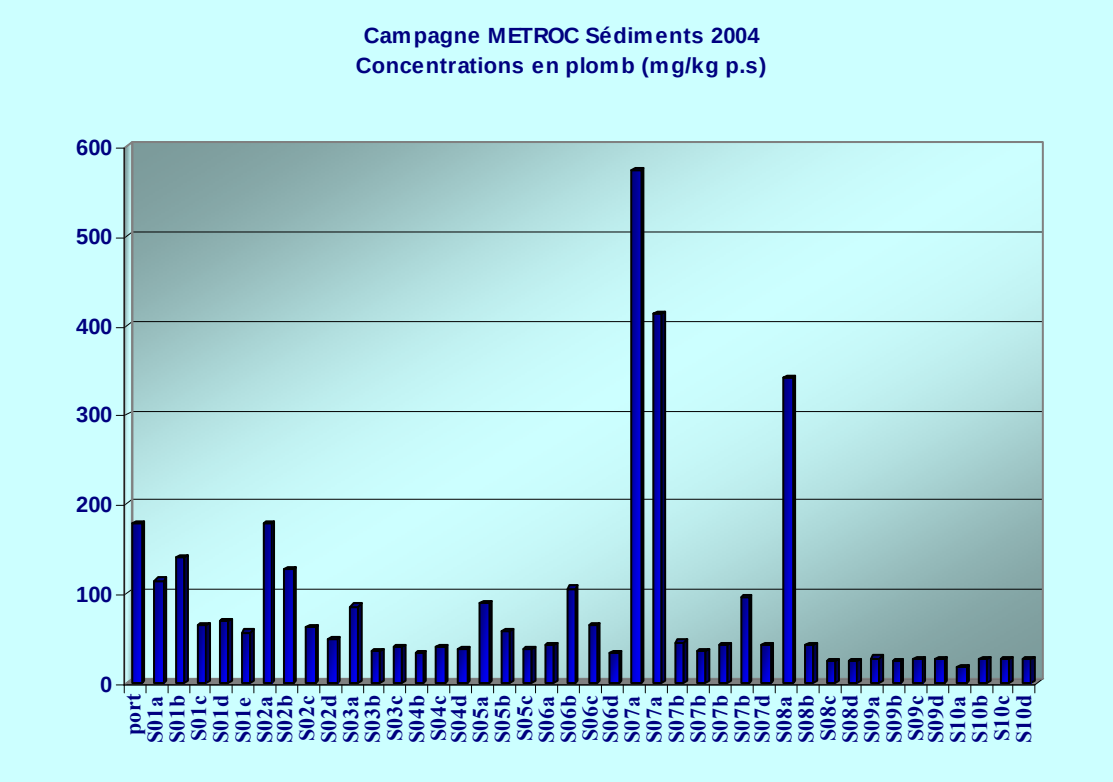


Figure 7 : Profils des concentrations en plomb mesurées dans le sédiment

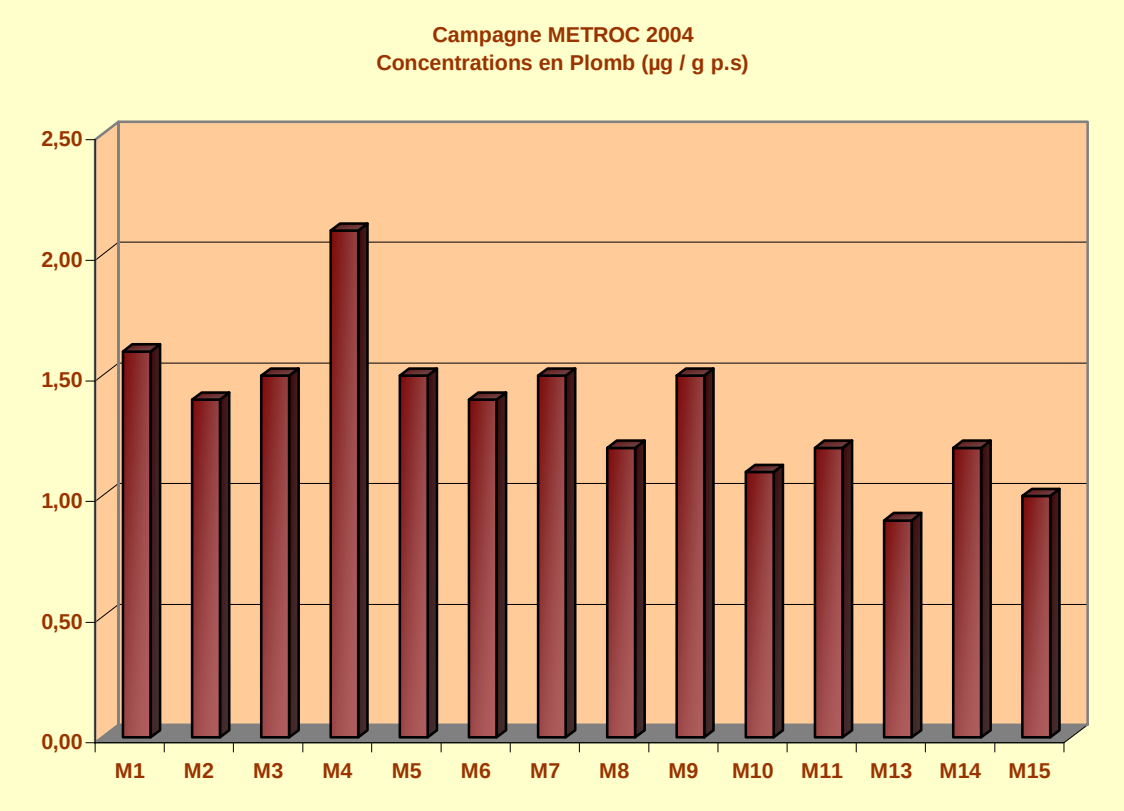


Figure 8 : Profils des concentrations en plomb mesurées dans le biote (cf carte 6 vol 2)

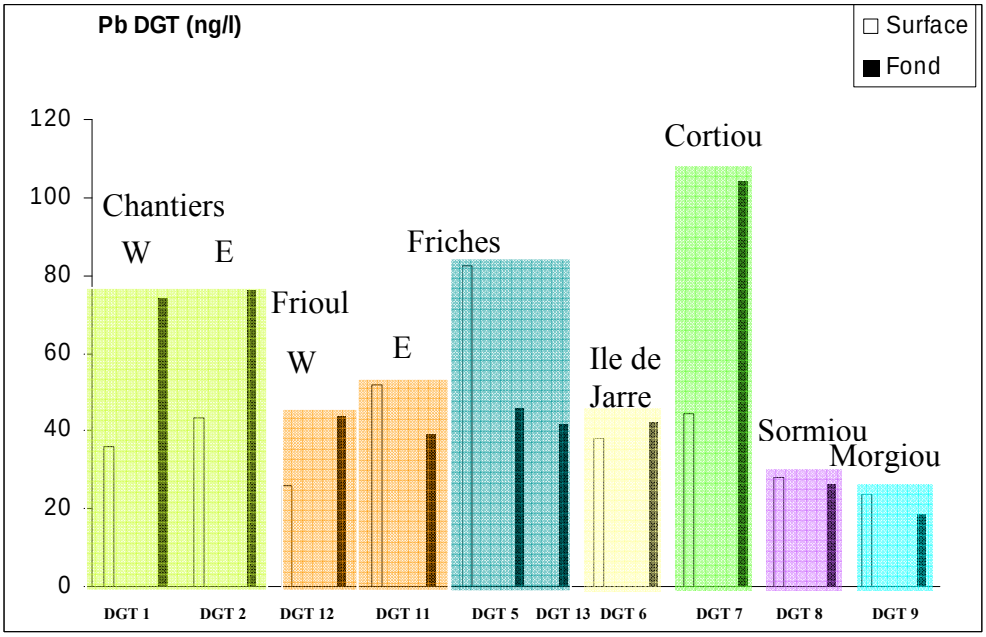


Figure 9 : Profil des concentrations en plomb mesurées par les DGT (cf carte 7 vol 2)

Pour le sédiment, les niveaux en plomb sont élevés à très élevés, par référence aux états du RLM, seules les stations S10a et S9b sont situées dans l'état 1. Trois zones montrent des concentrations particulièrement élevées :

- stations S8a, S7a, S7a1 dans le panache du rejet de Cortiou, avec un niveau extrêmement élevé (573 mg/kg pour la S07a), qui excède celui mesuré par le RNO en 1994 dans le même secteur, alors que le pourcentage en particules fine est plus faible.
- stations, S5b, S5a, S6b, S6c autour de l'île Maire, au niveau des Goudes.
- stations S1a, S1b, S1c, S1d, S1e, S2a, S2b, S2c, S3a, port, dans la rade de Marseille entre les îles du Frioul et le cap Méjean.

A noter que les résultats les plus élevés sont relativement faibles comparés à ceux mesurés par le REPOM dans les ports (2288 mg/kg mat sèche, bassin de radoub, 2001), soit plus de 10 fois le seuil du niveau N2 de GEODE.

Paradoxalement, les résultats des analyses dans la matière vivante révèlent un ensemble assez homogène avec niveau faible général comparés aux niveaux Rinbio. Les niveaux relevés sont tous inférieurs aux moyennes observées par le RNO matière vivante en Méditerranée (2,62mg/kg).

L'analyse de la masse d'eau par les DGT révèle une forte concentration en plomb dans 3 zones :

- La rade de Marseille (DGT1 et DGT2)
- L'île Maire, les Goudes (DGT5)
- L'émissaire de Cortiou (DGT7)

Ailleurs, les DGT6, 8, 9, 11, 12, montrent des concentrations proches des concentrations mesurées au large des eaux méditerranéennes.

L'analyse des divers compartiments révèle que deux zones sont relativement contaminées :

- **le champ proche de l'émissaire de Cortiou, avec des niveaux extrêmement élevés dans le sédiment,**
- **la zone proche de la côte dans la rade nord de Marseille qui correspond au PAM.**

3.1.2. Cadmium

Le cadmium n'existe pas à l'état natif. Son minerai, très rare, est un sulfure, la greenockite (CdS), mais on le rencontre dans presque tous les minerais de zinc et il est exploité industriellement comme un sous-produit de la métallurgie du zinc. Il est principalement utilisé pour la fabrication de batteries et le traitement de surface des aciers (revêtements anti-corrosion). Il est également employé pour la décoration des porcelaines, en peinture, en caoutchouterie, en émaillerie et pour la fabrication d'antiseptique. En milieu marin, le cadmium provoque des effets sur le développement larvaire de certains organismes, notamment les crustacés. Les processus responsables de la détoxification des molécules organiques sont par ailleurs inhibés par le cadmium.

Les résultats concernant les concentrations en cadmium sont issus des mesures dans le sédiment, dans la matière vivante et les DGT.

Voir Vol 2, Carte 6 pour la contamination mesurée dans la matière vivante et Carte 10 synthèse des résultats d'analyse des sédiments –cadmium.

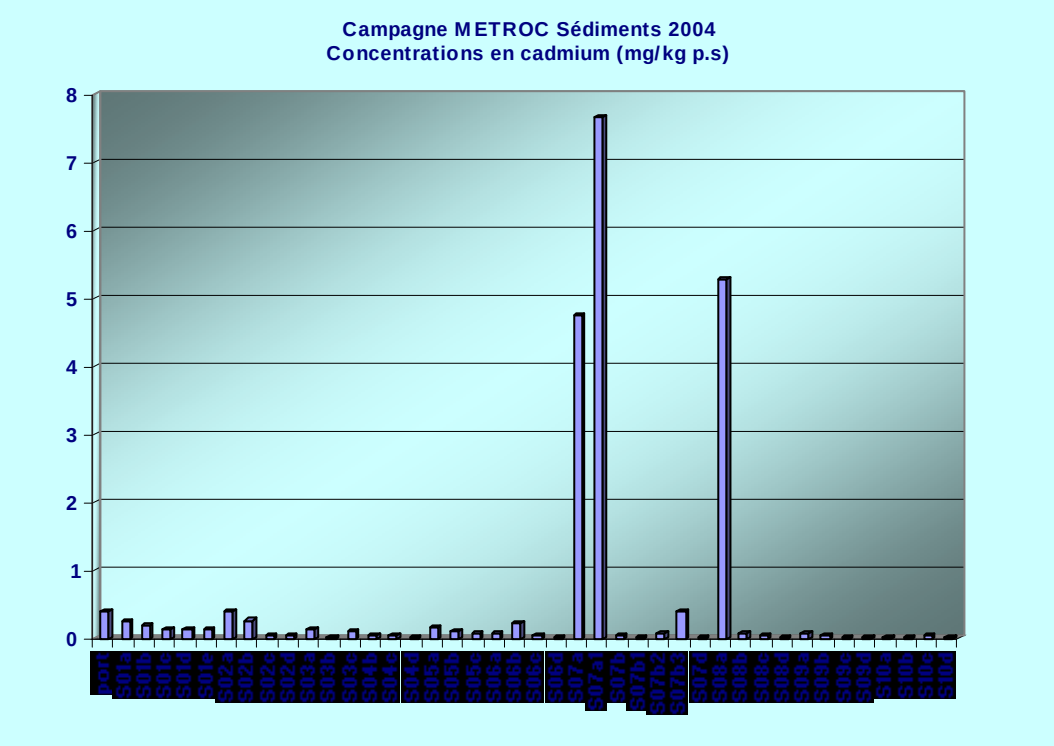


Figure 10 : Profil des concentrations en cadmium mesurées dans le sédiment

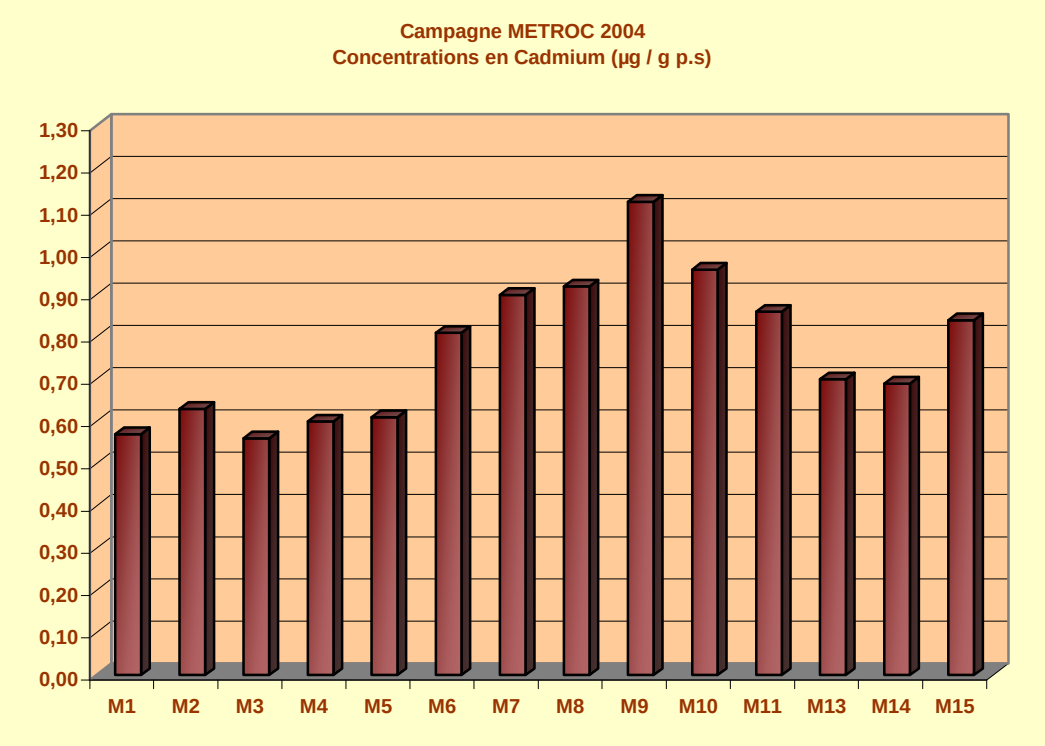


Figure 11 : Profil des concentrations en cadmium mesurées dans le biote.

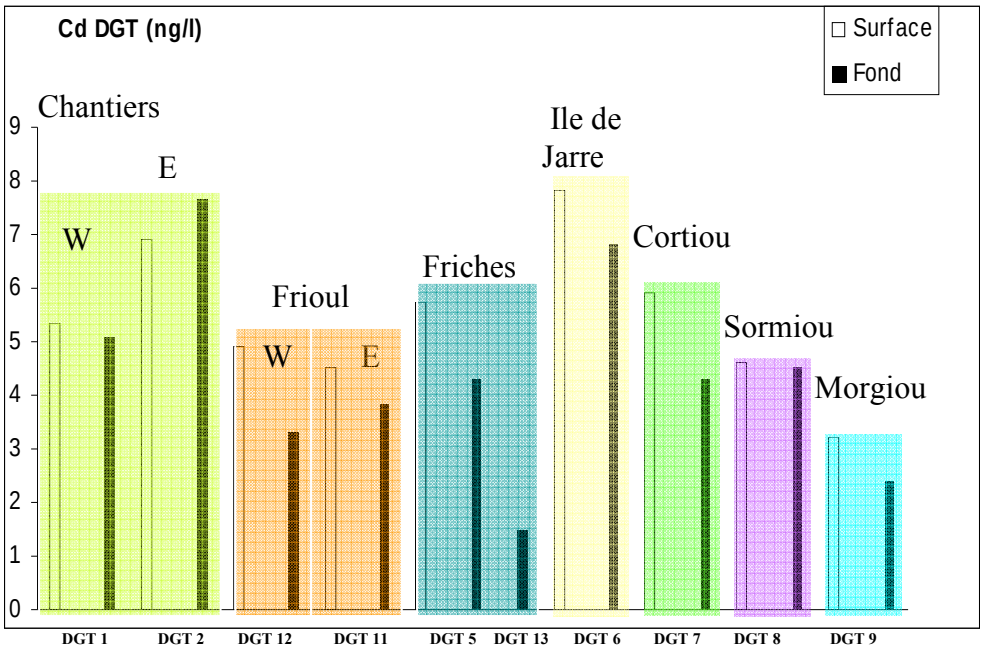


Figure 12 : Profil des concentrations en cadmium mesurées par les DGT

L'analyse des sédiments indique que la plupart des stations de prélèvement se situent dans le niveau de base pour la classification RLM, à l'exception notable de la zone proche du rejet de Cortiou, qui se situe très largement dans l'état 3. Le champ proche de l'émissaire présente des concentrations très élevées, avec 7.66 mg/kg pour la S07a1, ce qui excède beaucoup le niveau RNO 1994, dans le même secteur, bien que le pourcentage en particules fines soit plus faible. A noter également deux zones classées en état 2: la rade nord de Marseille, avec des concentrations qui peuvent atteindre 0.41mg/kg p.s à la station port et la zone entourant l'île Maire avec 0.16mg/kg p.s en S06b.

L'étude des stations de moules indique que pour toutes les stations les concentrations mesurées se situent dans le niveau de base des classes RINIBIO avec des concentrations de l'ordre de 1mg/kg p.s.

Les DGT confirment cette observation avec des concentrations en Cadmium partout inférieures à la concentration dissoute mesurée au large des eaux méditerranéennes.

Alors que les mesures dans l'eau et dans les moules ne révèlent aucune contamination notable par le cadmium, l'analyse des sédiments laisse apparaître un pic très important dans le champ proche de l'émissaire de Cortiou et des pics moyens dans la rade nord de Marseille et au niveau des Goudes.

3.1.3. Mercure

Les composés du mercure connaissent de nombreux emplois : industrie chimique, agriculture (fongicide), traitement du bois, explosif d'amorçage, peintures, piles ou batteries, plastiques et caoutchoucs. Le mercure pur est utilisé sous forme métallique, comme électrode dans la fabrication de la soude et du chlore. Il est utilisé dans la fabrication d'instruments de mesures (thermomètres, baromètres etc), d'appareillages électriques (contacts au mercure, etc.) et dans les lampes à décharge.

Le mercure est le plus toxique des métaux traces, plus particulièrement ses formes organiques. La méthylation du mercure est effective dans les sédiments sous l'action des microorganismes et, dans la colonne d'eau, en présence de phytoplancton. La croissance du plancton et de larves de bivalves est retardée à de très faibles concentrations. Le transfert du mercure est très important dans les chaînes trophiques; des concentrations en méthylmercure toxiques pour l'homme peuvent être atteintes dans la chair de poissons situés en fin de chaîne alimentaire (thonidés, merlus, squales).

Les résultats concernant les concentrations en mercure sont issus de mesures dans le sédiment et la matière vivante, à titre indicatif, compte-tenu des caractéristiques particulières du mercure.

Voir Vol 2, Carte 6 pour la contamination mesurée dans la matière vivante et Carte 11 synthèse des résultats d'analyse des sédiments –mercure.

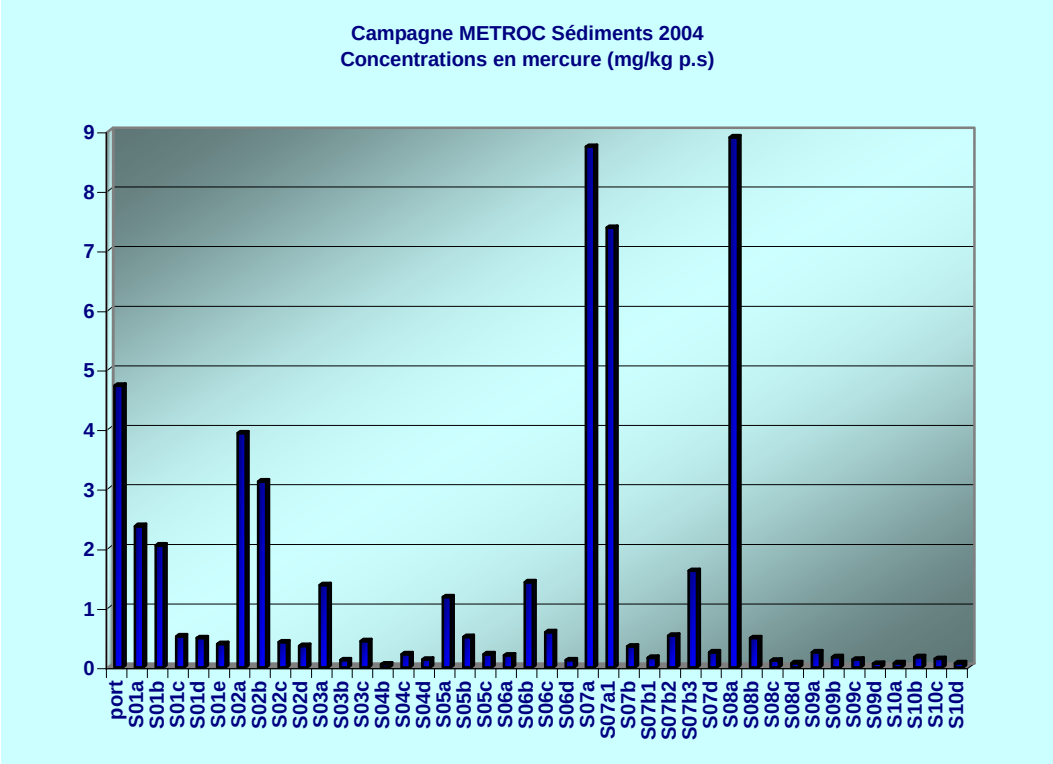


Figure 13 : Profil des concentrations en mercure mesurées dans les sédiments

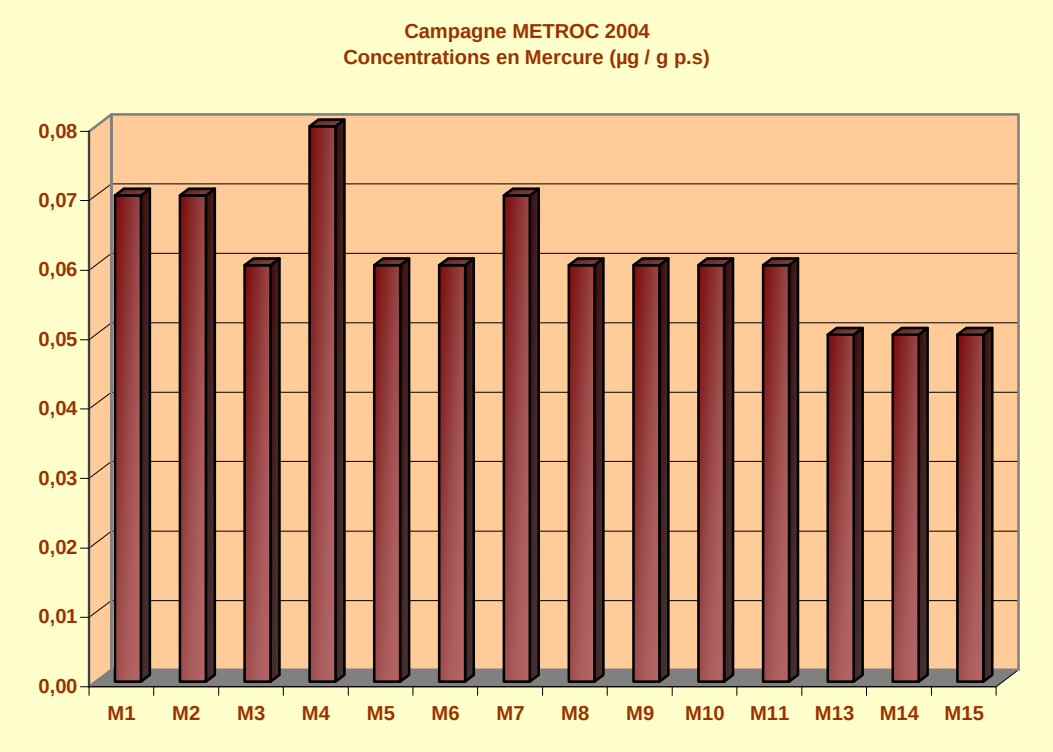


Figure 14 : Profil des concentrations en mercure mesurées dans le biote (cf carte 6 vol 2)

L'analyse des sédiments montre que toute la zone littorale de la ville de Marseille présente des concentrations en Mercure supérieures au niveau de base RLM avec notamment 3 zones dans l'état 3 :

- l'émissaire de Cortiou avec une concentration mesurée allant jusqu'à 8.7 mg/kg pour la S08a, soit plus de 20 fois le seuil du niveau 3 (0.4 mg/kg p.s.), très supérieure au niveau de 4.9 mg/kg mesuré par le RNO en 1994 dans la même zone,
- la rade Nord de Marseille avec jusqu'à 3.9 mg/kg p.s.
- le pourtour de l'île Maire avec des concentrations jusqu'à 1.4 mg/kg p.s.

Les concentrations dans les moules révèlent une contamination dans le niveau de base, (inférieure à 0.08 mg/kp p.s.), semblable à la concentration moyenne mesurée lors de la campagne RINBIO 2003.

A noter que le RNO matière vivante fait apparaître sur la station de Pomègue Est un pic comparé aux autres stations du littoral français, de l'ordre de 2,5 fois la médiane de la façade.

Alors que la matière vivante ne montre pas de contamination particulière en mercure, l'analyse du sédiment fait apparaître 3 pics :

- **La zone du rejet de Cortiou, avec un niveau très élevé**
- **La rade Nord de Marseille**
- **La zone des Goudes**

3.1.4. Nickel

L'introduction de nickel d'origine anthropique vers l'atmosphère provient de l'utilisation des combustibles fossiles et de la production de métaux non ferreux. L'activité volcanique et l'érosion éolienne constituent l'essentiel des flux naturels vers l'atmosphère. Le nickel est beaucoup moins toxique pour les organismes marins que le cadmium ou le mercure. Faiblement bio-accumulable, des effets sur le développement embryonnaire d'invertébrés marins ont cependant été observés.

Les résultats concernant les concentrations en nickel sont issus des mesures dans le sédiment, la matière vivante et les DGT.

Voir Vol 2, Carte 6 pour la contamination mesurée dans la matière vivante.

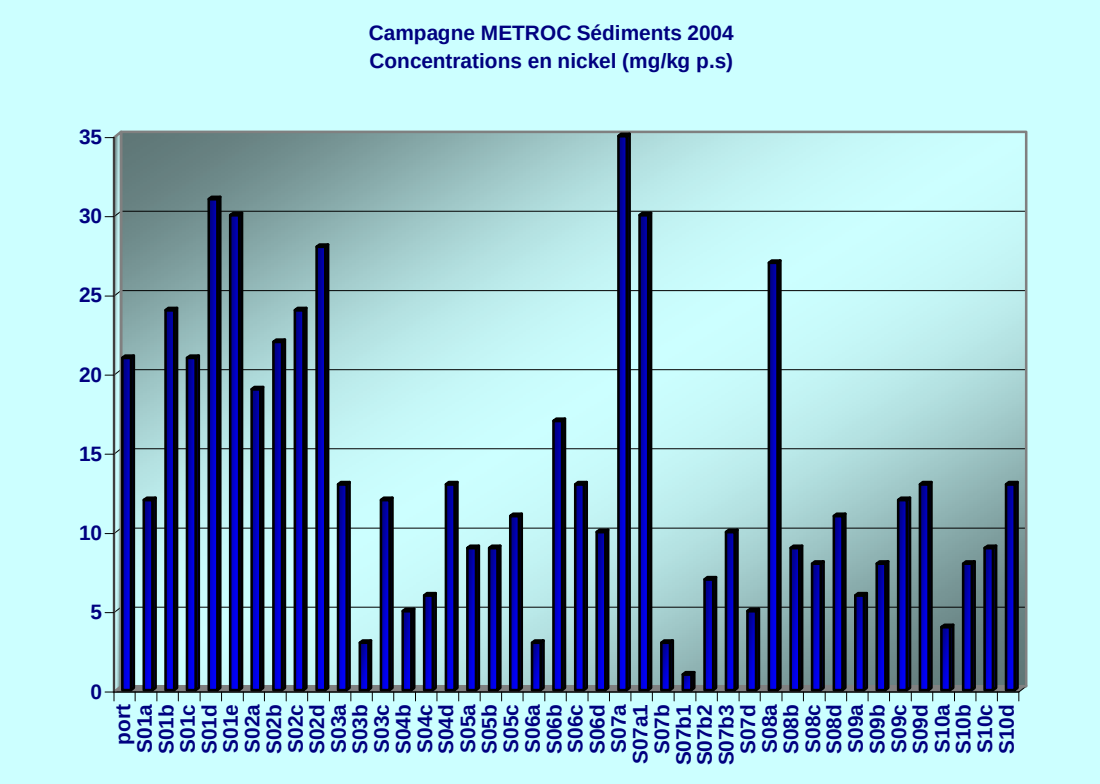


Figure 15 : Profil des concentrations en nickel mesurées dans les sédiments

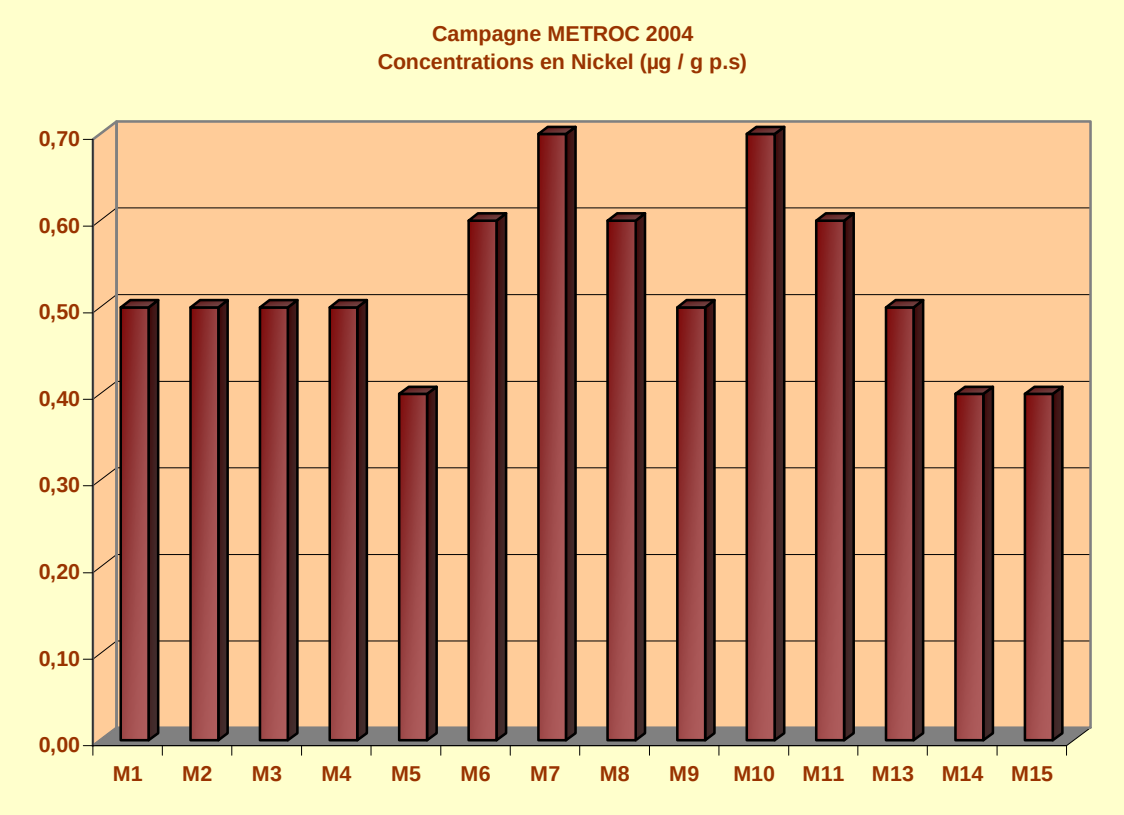


Figure 16 : Profil des concentrations en nickel mesurées dans le biote (cf carte 6 vol 2)

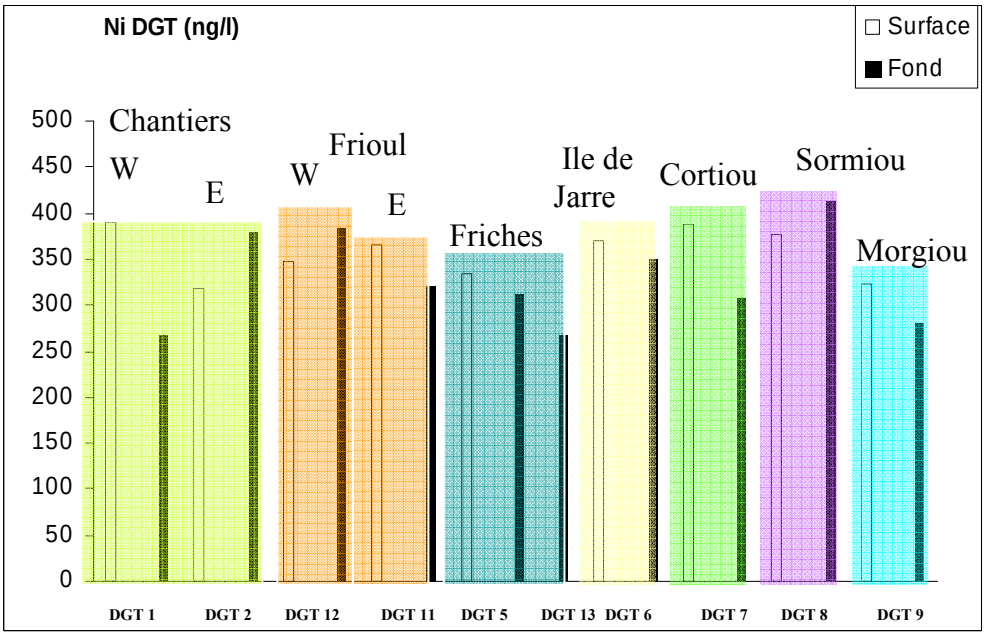


Figure 17 : Profil des concentrations en nickel mesurées par les DGT

Pour le nickel dans le sédiment, on ne dispose pas de classes RLM. On note un pic de nickel dans les sédiments proches de l'exutoire de Cortiou, non explicable par une teneur relativement

élevée en aluminium, comme les pics de certaines stations de la rade nord. Ce pic est toutefois inférieur du niveau N1 de GEODE. L'analyse de la matière vivante montre que tous les points de mesure se situent dans le niveau de base des classes RINBIO.

Les concentrations de nickel mesurées par les DGT sont sensiblement les mêmes dans toute la zone d'étude et sont partout plus élevées que celles mesurées par des méthodes classiques dans l'eau au niveau du panache du Rhône, marquant ainsi une certaine contamination.

L'analyse des divers compartiments révèle que la contamination en nickel est modérée le long du littoral marseillais avec cependant une fixation significative par les DGT.

3.1.5. Argent

L'argent (Ag) présent en milieu côtier provient du lessivage des sols, de la corrosion des équipements industriels, des rejets atmosphériques issus de la combustion des déchets urbains. C'est d'ailleurs un indicateur de pollution urbaine. Mais l'origine essentielle de la contamination en milieu naturel vient des effluents des industries photographiques qui l'utilisent sous forme de nitrate d'argent. Les traitements en station d'épuration ne sont pas toujours efficaces pour débarrasser les eaux usées de cet élément.

Des études expérimentales ont montré que l'argent est très toxique pour les larves des mollusques. En revanche, les individus ayant dépassé le stade larvaire supportent des expositions prolongées en même temps qu'ils accumulent des quantités importantes de ce métal.

L'argent a été mesuré à titre expérimental avec les DGT.

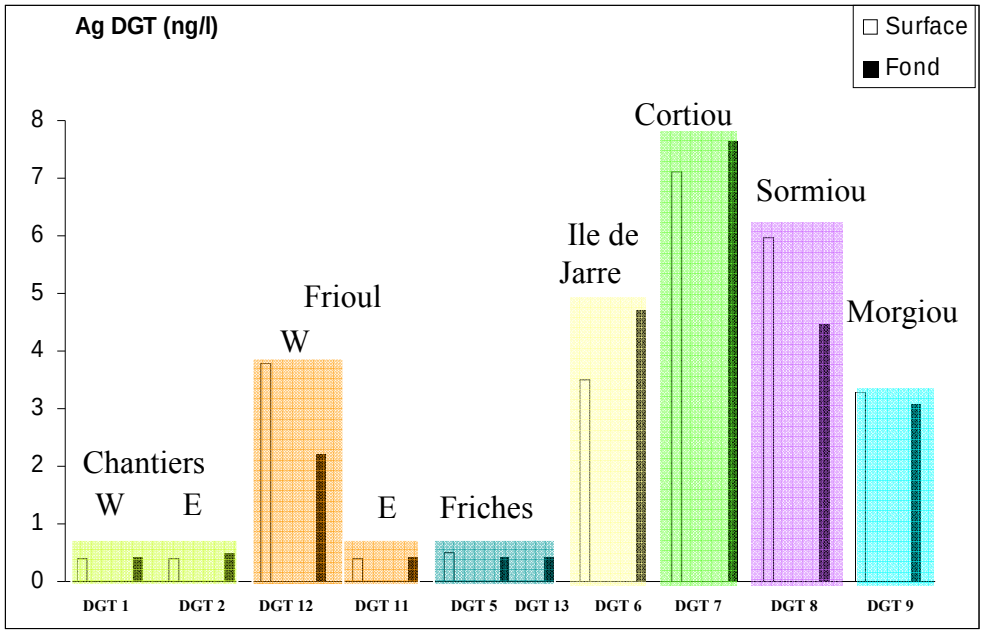


Figure 18 : Profil des concentrations en argent mesurées par les DGT

Celles-ci indiquent qu'il y a des grands écarts de concentrations entre les différents points de mesures avec des pics au niveau de l'émissaire de Cortiou et d'autres beaucoup moins contaminées comme les zones proches de l'île Maire. Ceci est cohérent avec un apport préférentiel par les rejets urbains.

A noter que le RNO matière vivante (2000-2004) montre une contamination relativement faible des eaux méditerranéennes.

3.1.6. Cobalt

Le cobalt (Co) est principalement utilisé dans des alliages avec le fer et le nickel. Il entre également dans la composition des peintures en tant que pigment. Son isotope artificiel 60Co est une importante source de rayons γ très largement utilisée comme traceur et agent radiothérapeutique, qui peut se retrouver dans les eaux usées.

Le cobalt a été mesuré à titre expérimental avec les DGT.

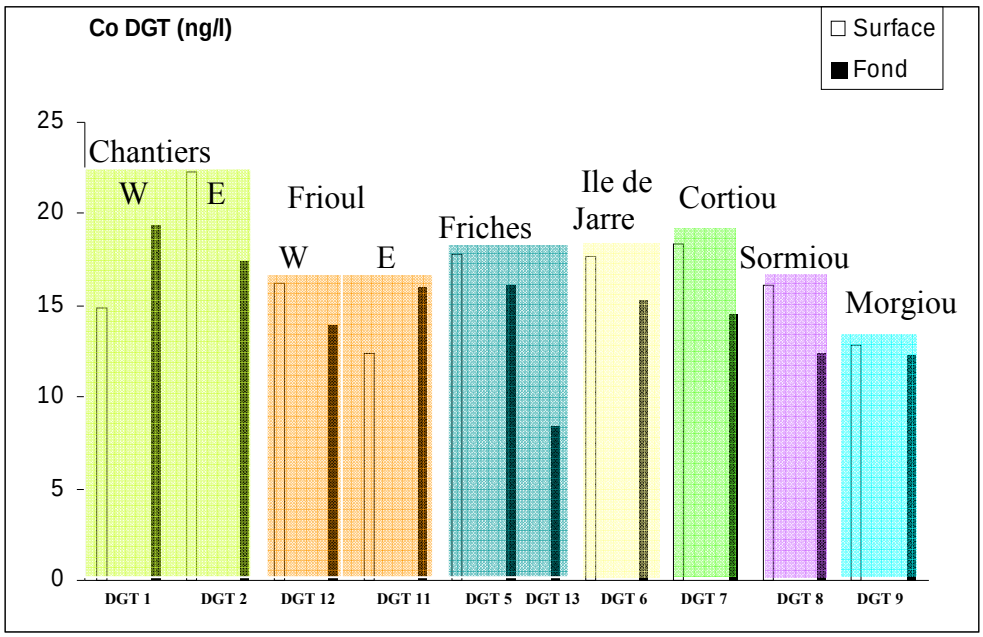


Figure 19 : Profil des concentrations en cobalt mesurées par les DGT

On constate des niveaux à peu près constants le long du littoral marseillais, compris entre 15 et 20 ng/l avec cependant un maximum dans le champ proche du PAM avec 22,3ng/l.

3.1.7. Chrome

Le chrome fait partie des métaux les plus utilisés (10 millions de tonnes/an) dans le monde (industrie chimique, métallurgie, technologie des réfractaires). La majeure partie du chrome parvenant à la mer depuis le continent provient des fleuves, l'atmosphère constituant une source beaucoup moins importante.
Sa forme réduite (Cr III) fait partie des éléments essentiels dans la vie animale, la forme oxydée (Cr VI) est par contre extrêmement toxique, cancérigène à forte dose pour l'homme ; elle provoque des anomalies dans le développement larvaire des bivalves.

Les résultats concernant les concentrations en Chrome sont issus des mesures par DGT.

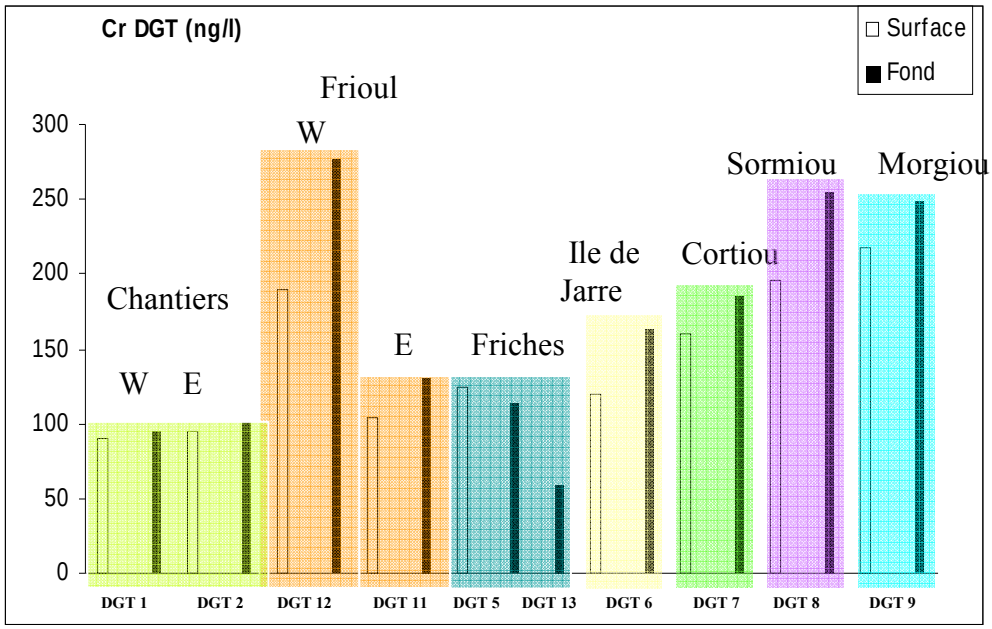


Figure 20 : Profil des concentrations en chrome mesurées par les DGT (cf carte 7 vol 2)

Par rapport à un niveau des eaux du large évalué à 200ng/l par des techniques classiques de mesures dans l'eau, on constate de façon surprenante des niveaux inférieurs pour les stations situées dans le champ proche de la rade nord, dans la rade sud, autour de l'île Maire et au niveau de l'émissaire de Cortiou, alors que ce niveau est dépassé pour les stations situées à l'ouest des îles du Frioul, et dans les zones de Sormiou et Morgiou.

3.1.8. Cuivre

Son emploi est extrêmement diversifié, sa toxicité étant mise à profit dans les peintures antisalissures (comme celle du tributylétain), dans le traitement des bois et dans des produits phytosanitaires (désherbants, insecticides, fongicides). Le cuivre est un matériau de base de l'industrie électrique (en concurrence avec l'aluminium) et de la construction (conduites d'eau). Ses qualités mécaniques rendent possibles de nombreux procédés d'usinage (emboutissage, forgeage, laminage, matriçage, tréfilage).
Il agit sur le développement embryonnaire des bivalves et sur la croissance du phytoplancton.

Les résultats concernant les concentrations en cuivre sont issus des mesures par DGT.

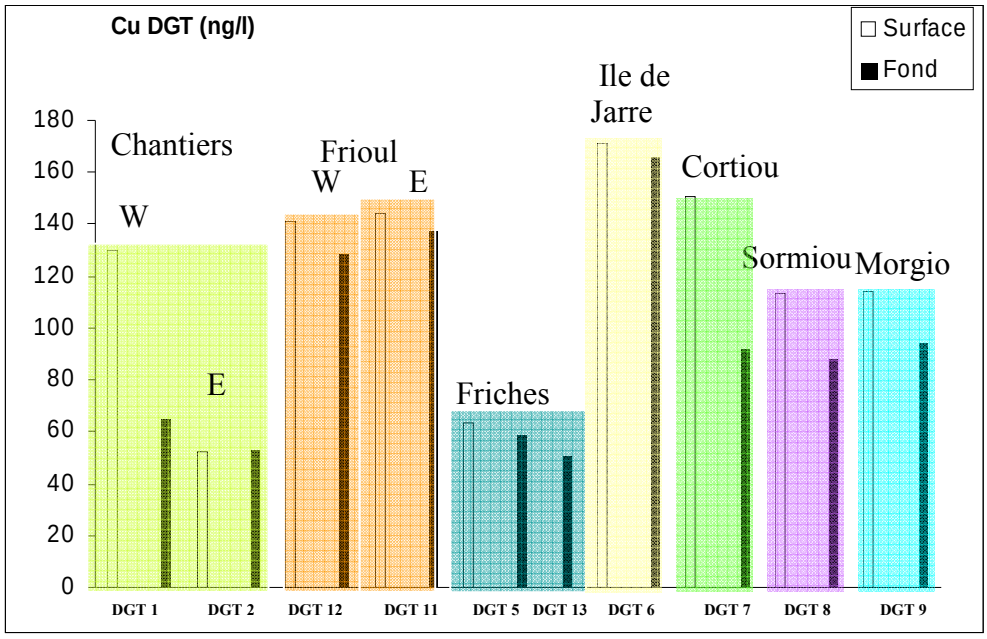


Figure 21 : Profil des concentrations en cuivre mesurées par les DGT

Les points de mesure situés au Nord de l'île Maire ainsi que le point le plus à l'est de la rade nord présentent de très faibles concentrations en cuivre. Les autres stations montrent des concentrations en surface supérieures à la concentration au large. Les concentrations mesurées en profondeur sont proches de ce niveau pour les zones de Sormiou et Morgiou et le dépassent pour le sud de l'île Maire, l'ouest de l'île du Frioul et la petite rade.

3.2. Contaminants organiques

3.2.1. Les HAP

Les HAP présents dans l'environnement résultent de différents processus : la biosynthèse par les organismes vivants, les pertes à partir du transport ou de l'utilisation des carburants fossiles, charbons, pétroles, la pyrolise des matières organiques à haute température, feu de forêts, combustion des charbons et pétroles. Ce dernier processus constitue la principale voie d'introduction des HAP dans l'environnement et résulte majoritairement des activités anthropiques.

Il est bien connu que la combustion des essences est une source importante d'introduction de HAP dans l'atmosphère.

Les activités industrielles telles que les usines de production d'aluminium, les raffineries de pétrole ou les rejets urbains contribuent également de manière importante aux apports atmosphériques et aquatiques.

Toxiques (certains étant cancérigènes) pour l'homme, la flore et la faune marine, ils sont très rémanents dans l'environnement.

Les résultats obtenus pour les HAP tant dans le sédiment que dans les moules sont interprétés :

- pour la somme des 16 molécules dosées
- par molécule, pour celles qui ont donné des résultats supérieurs aux seuils analytiques. Ainsi, sont interprétés 6 composés représentatifs de l'ensemble des HAP : Fluoranthène*, Naphtalène*, Fluorène, Phénanthrène, Benzo(a)pyrène*, Anthracène*. Ceux marqué (*) font partie des 8 HAP de la liste des 41 substances de la DCE.

Pour les HAP mesuré dans les moules, la concentration de contaminants varie très peu avec la croissance des moules, et toutes les valeurs n'ont donc pas été ajustées.

a. Fluoranthène

Voir Vol 2, Carte 5 pour la contamination mesurée dans la matière vivante et Carte 12 synthèse des résultats d'analyse des sédiments –fluoranthène.

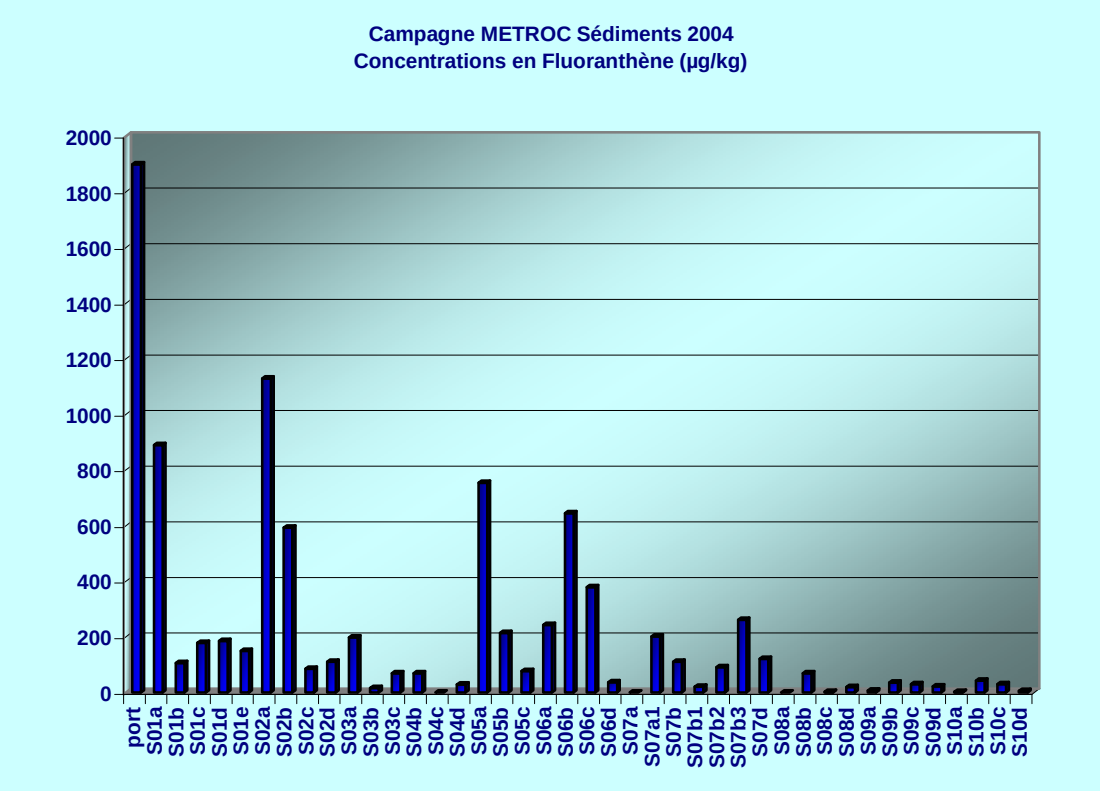


Figure 22 : Profil des concentrations en Fluoranthène mesurées dans les sédiments

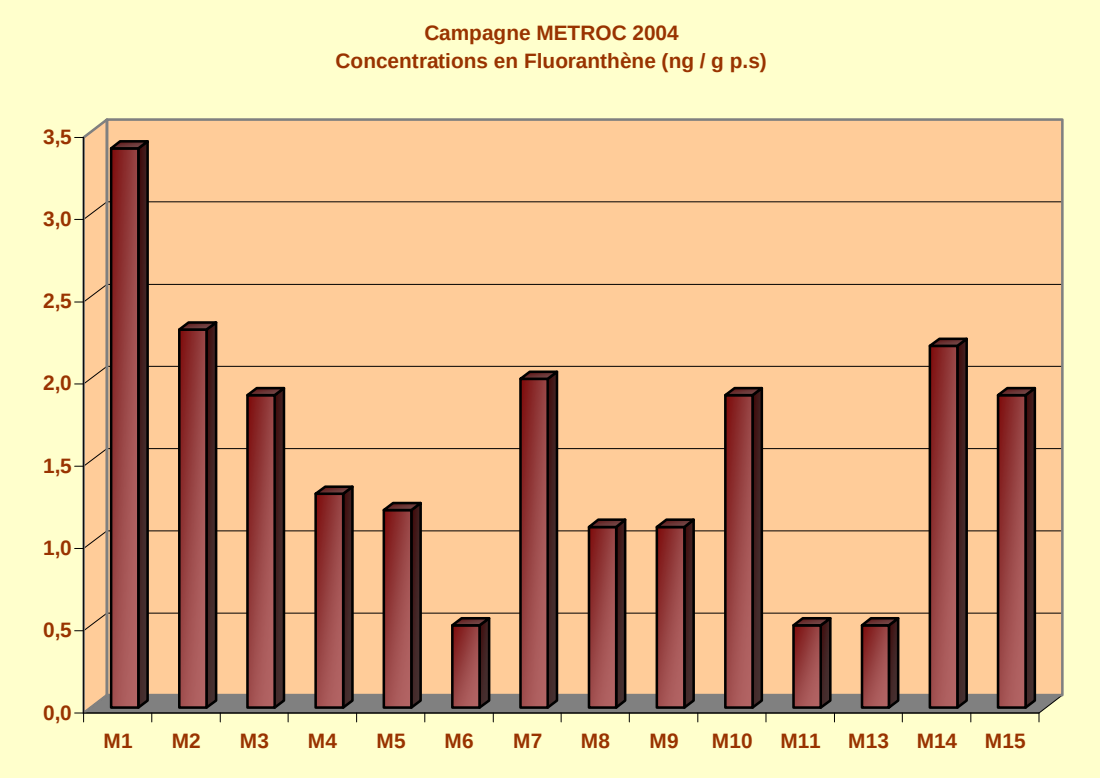


Figure 23 : Profil des concentrations en Fluoranthène mesurées dans les moules.

L'analyse des sédiments révèle de grands écarts de concentrations en Fluoranthène au sein de la zone littorale marseillaise. Ainsi, on voit que la rade nord de Marseille est fortement contaminée avec un maximum de 1900µg/kg à la station port, près de 10 fois le seuil de l'état 3 du RLM. Les stations port, S2b, S2a et S1a, les plus proches de la côte dans la rade, sont toutes 3 dans l'état 3 du RLM, les autres stations de la rade étant dans l'état 2.

Hors la rade nord, la zone des Goudes est également marquée par une forte contamination avec des concentrations mesurées situées très largement dans l'état 3 de la classification RLM (stations S5a, S5b, S6a, S6b, S6c). La zone du rejet de Cortiou présente des stations dans l'état 3 S7a1, S7b3. La rade sud et les zones de Morgiou et Sormiou ne présentent pas de contamination particulière.

Les concentrations en fluoranthène mesurées dans le biote se situent dans le niveau de base des classes RINBIO 2003 à l'exception de la station M1 pour laquelle la concentration atteint le niveau « faible ».

b. Naphtalène

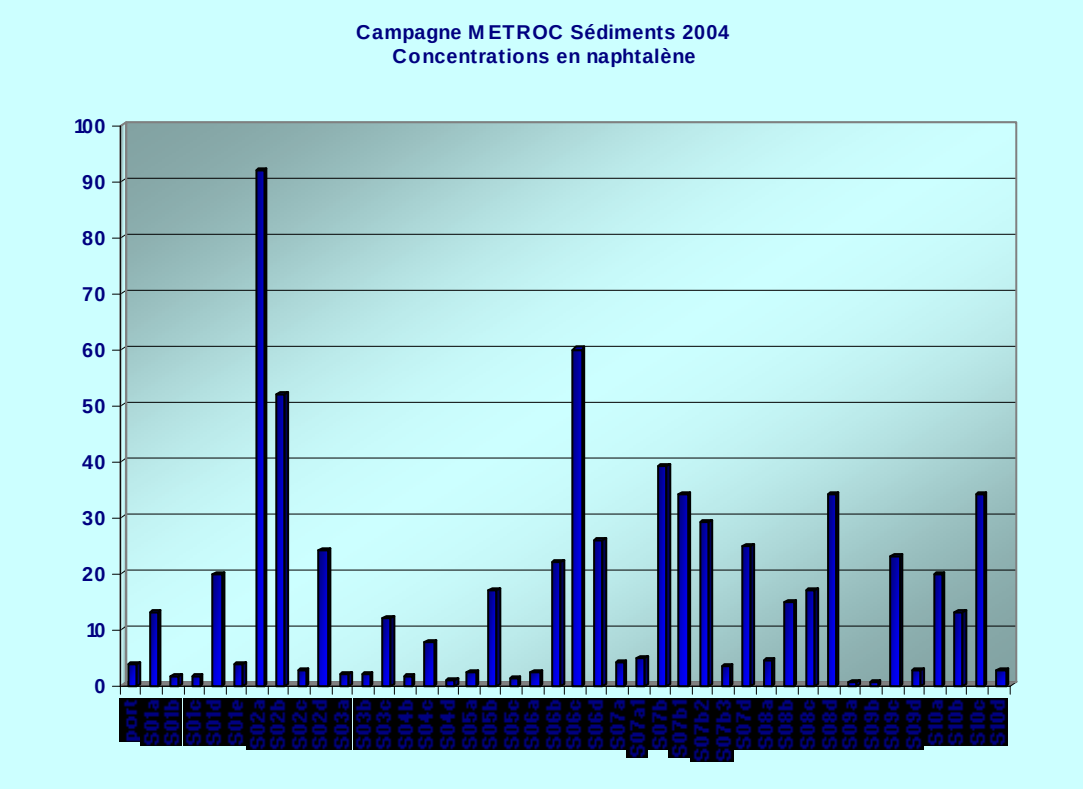


Figure 24 : Profil des concentrations en naphtalène mesurées dans les sédiments

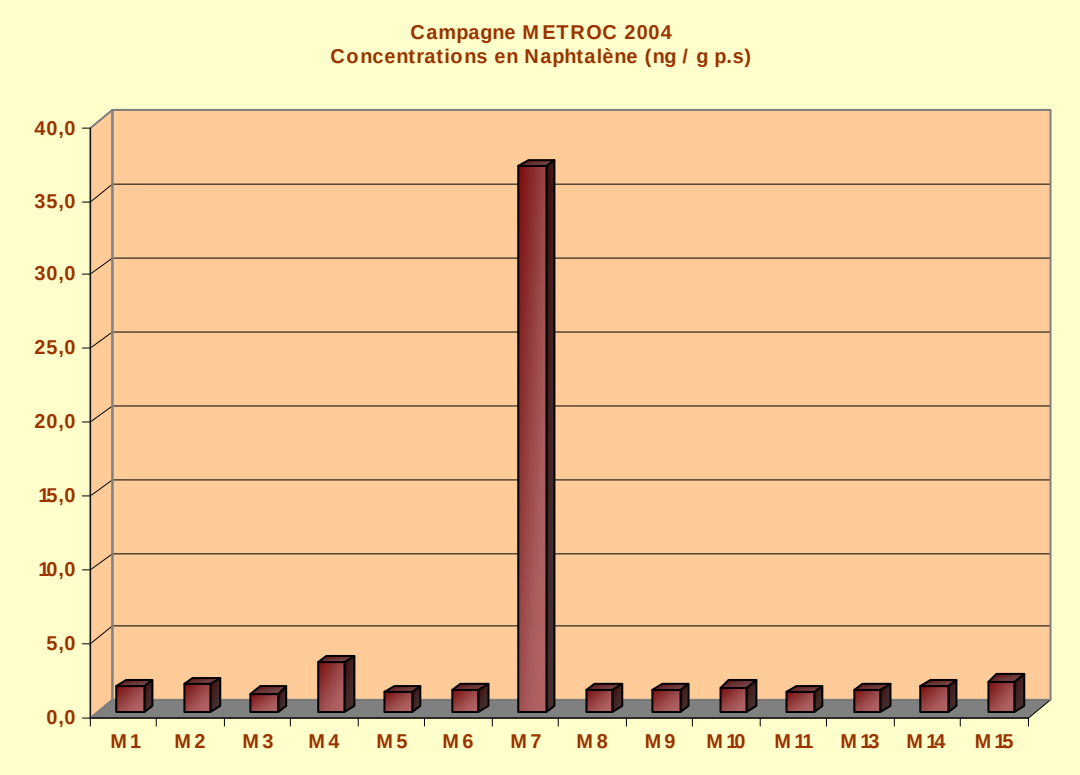


Figure 25 : Profil des concentrations en naphtalène mesurées dans le biote

Les concentrations en Naphtalène mesurées dans le sédiment sont très différentes d'une station à l'autre. Alors qu'on relève à peine 1µg/kg au niveau de la station S4d (au large de l'île de Planier), on atteint 92µg/kg à la station S2a, face aux chantiers navals.

On ne dispose pas de données de référence RLM, LIMA ou GEODE pour le naphtalène, Cependant quelques zones se dégagent pour leur contamination relativement élevée :

- La rade nord où on relève des concentrations de 92, 52 et 24µg/kg le long de la radiale faisant face aux chantiers navals.
- Le large de l'île Maire avec des concentrations de 60 et 26µg/kg entre les isobathes 70 et 100m.
- L'ouest de l'émissaire de Cortiou avec quatre stations où les concentrations dépassent la NQE.

Pour les mesures dans le biote, on ne dispose pas non plus de données de référence. Concernant la répartition des concentrations le long du littoral on constate un niveau à peu près constant variant entre 1,3µg/kg (pointe d'Endoume) et 3,4µg/kg (embouchure de l'Huveaune), à l'exception du rejet de Cortiou avec 37 µg/kg se démarquant nettement.

c. Fluorène

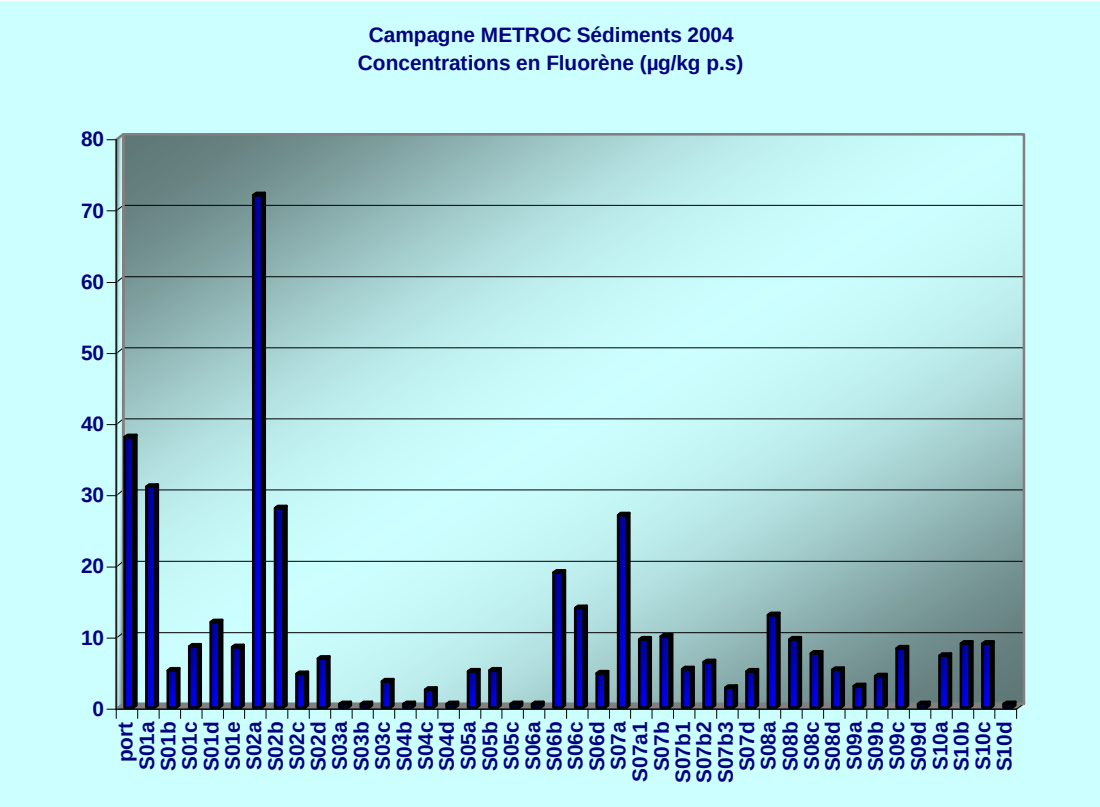


Figure 26 : Profil des concentrations en Fluorène mesurées dans les sédiments

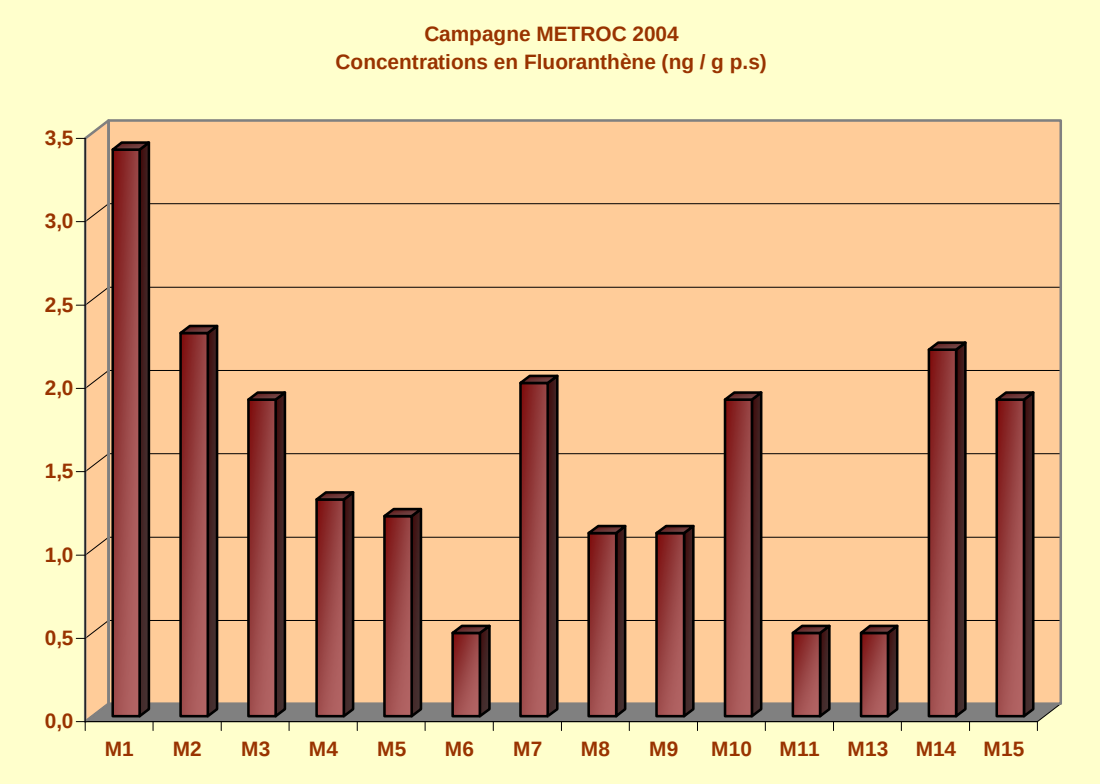


Figure 27 : Profil des concentrations en Fluorène mesurées dans les moules

Les concentrations en Fluorène dans le sédiment varient le long du littoral marseillais entre 0.5µg/kg et 72µg/kg, maximum atteint dans la rade nord , zone la plus chargée avec les stations port, S2b, S2a, S1a. Les plus proches de la côte qui montrent respectivement des concentrations de 38, 28, 72 et 31 µg/kg. Le Fluorène atteint un niveau relativement élevé de 10 µg/kg pour les stations de la zone du rejet de Cortiou.

Dans le biote, on relève plusieurs pics relatifs : le maximum est relevé à la station M7 (émissaire de Cortiou) avec 7,6µg/kg p.s. Les autres pics sont relevés au niveau des stations M1 et M14, dans la rade nord et dans une moindre mesure à la station M15, entre la rade sud et la zone de Cortiou.

d. Phénanthrène

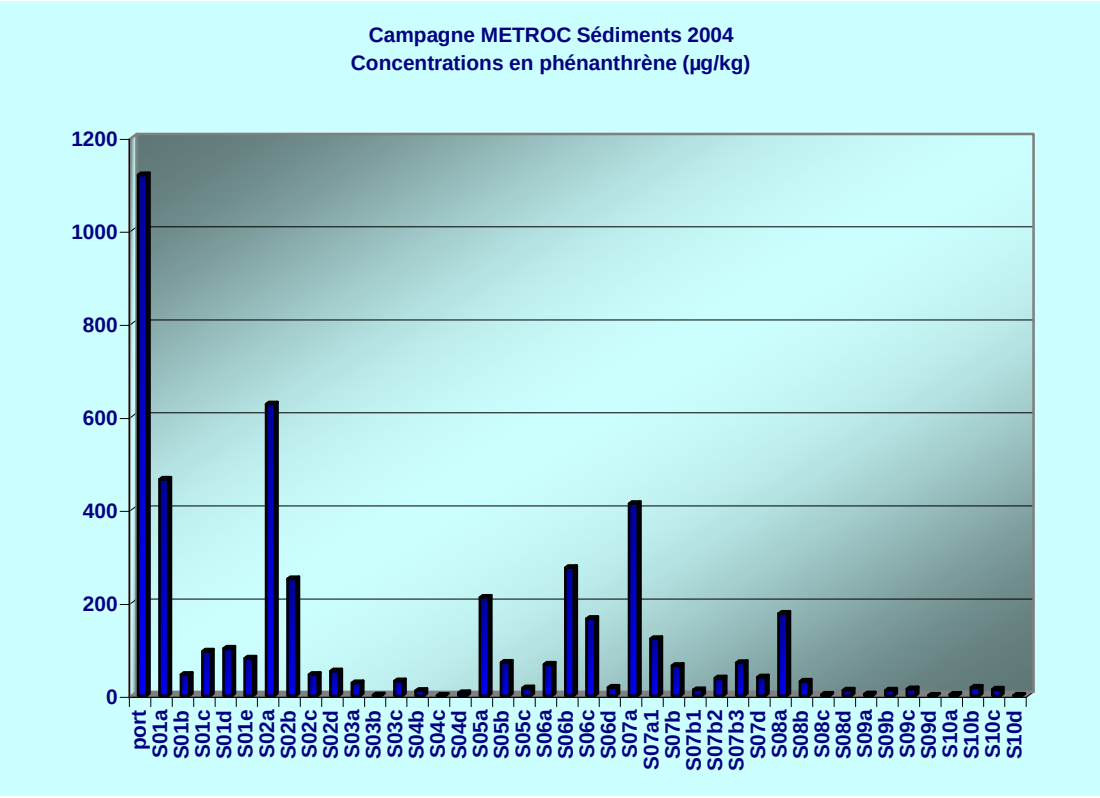


Figure 28 : Profil des concentrations en Phénanthrène mesurées dans les sédiments

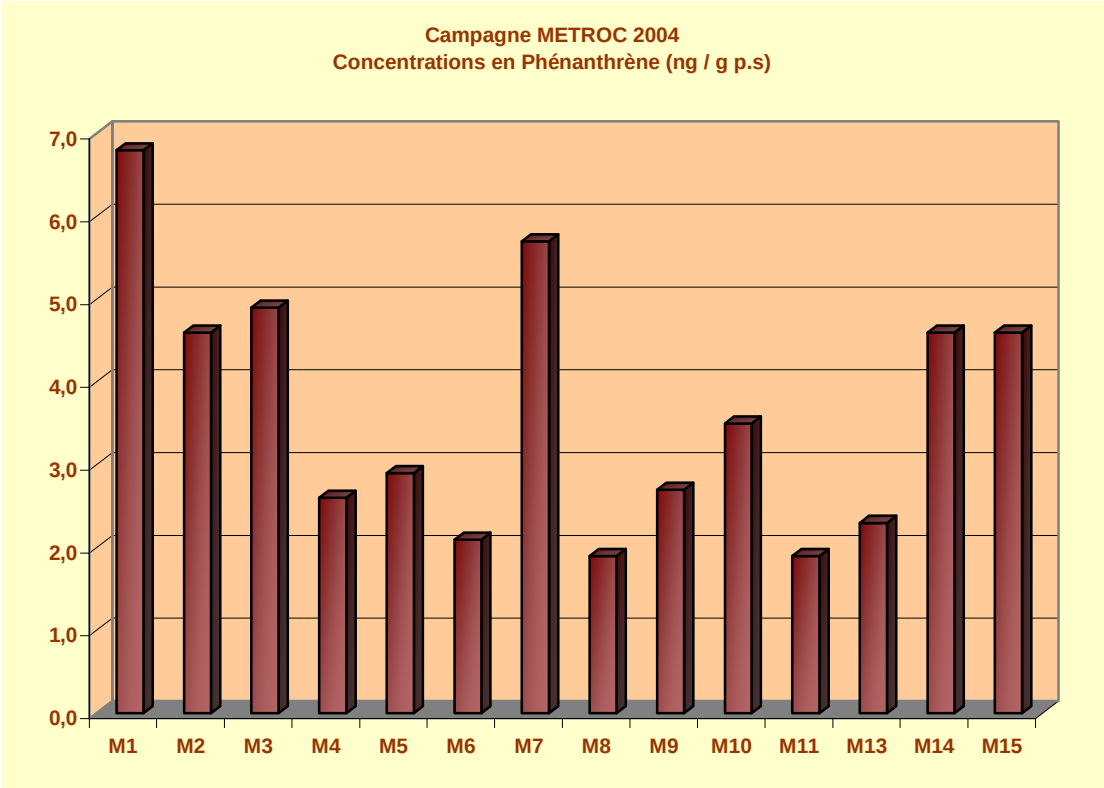


Figure 29 : Profil des concentrations en Phénanthrène mesurées dans le biote

Les concentrations de Phénanthrène mesurées dans les sédiments varient entre 0,5µg/kg (au large de la rade sud) et 72µg/kg, maximum mesuré au niveau de la station S2a face aux chantiers navals.

Sur l'ensemble des mesures réalisées, 8 stations présentent des concentrations supérieures à 10µg/kg. Elles sont situées proches des chantiers navals, au niveau de l'émissaire de Cortiou et entre l'île Maire et l'île de Jarre. Les stations situées sur les mêmes radiales mais plus éloignées de la côte présentent des concentrations assez faibles.

Les concentrations mesurées dans le biote sont comprises entre 1,9 et 6,8µg/kg, maximum atteint dans la rade nord de Marseille. La rade nord ne montre d'ailleurs aucune concentration inférieure à 4,6µg/kg. Hors la rade nord, le rejet de Cortiou présente également une contamination assez marquée avec 5,7µg/kg mesurés à la station M7.

e. Benzo(a)pyrène

Voir Vol 2, Carte 15 synthèse des résultats d'analyse des sédiments.

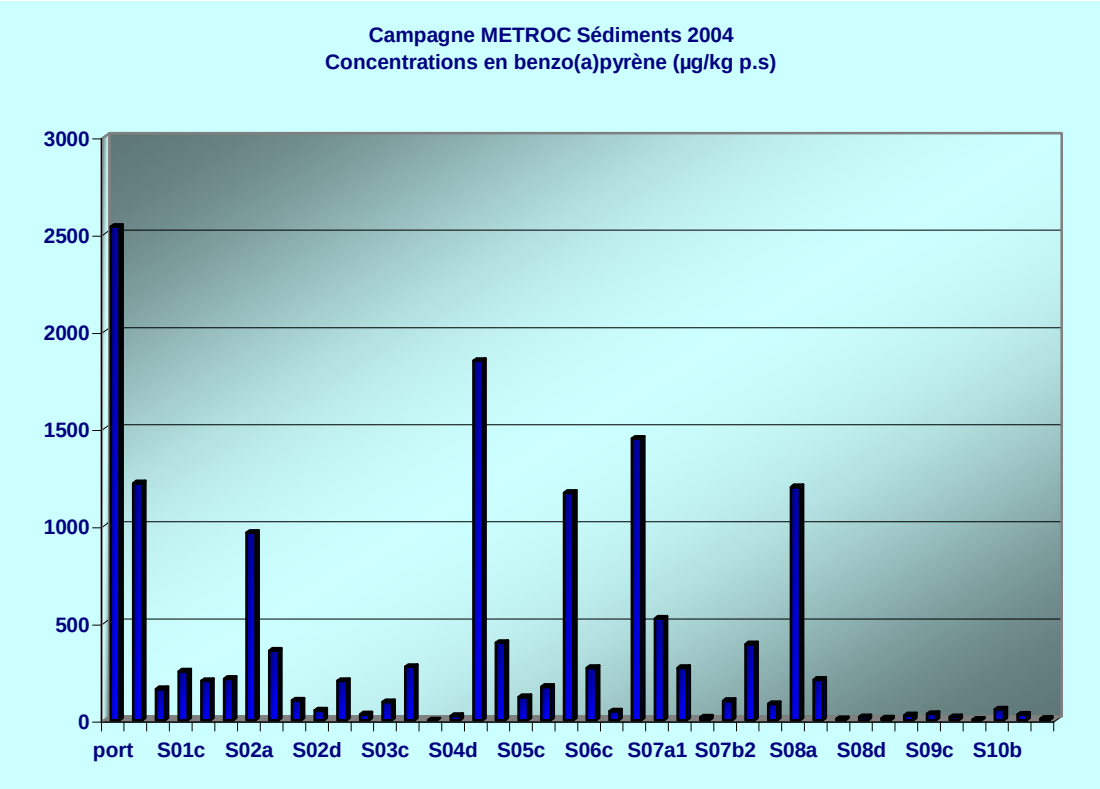


Figure 30 : Profil des concentrations en benzo(a)pyrène mesurées dans les sédiments

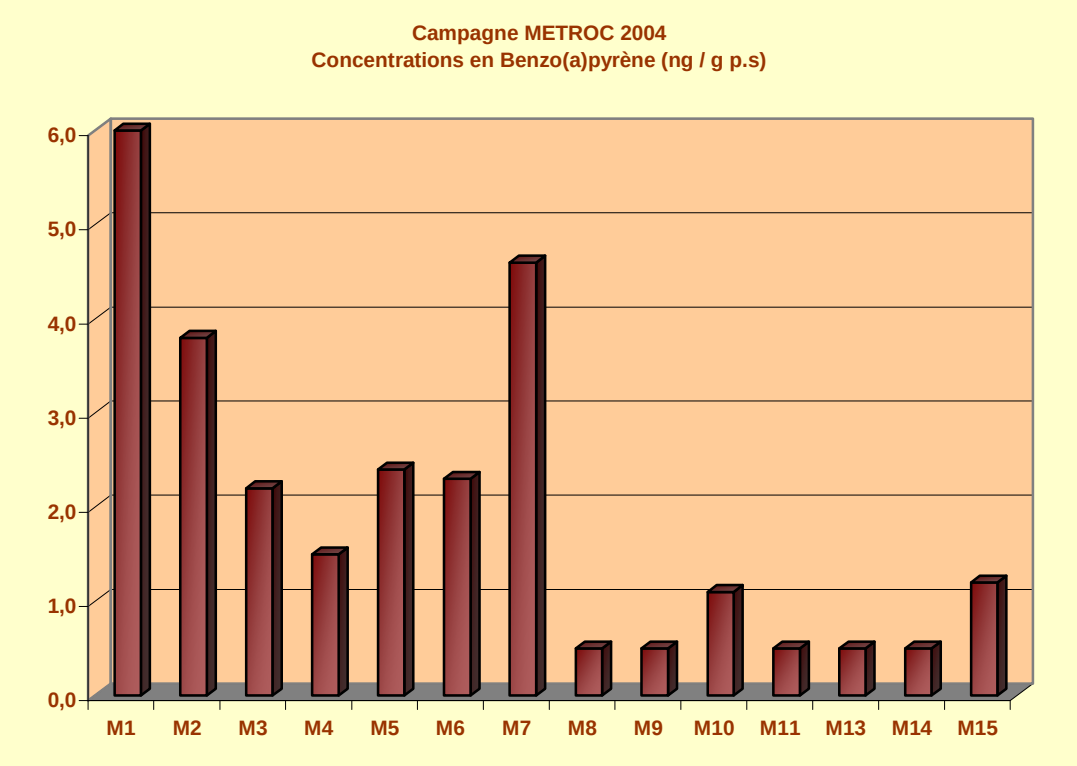


Figure 31: Profil des concentrations en benzo(a)pyrène mesurées dans les moules

L'analyse des sédiments montre de fortes variations avec un minimum de 0.1µg/kg dans la rade sud et jusqu'à 2540µg/kg dans la rade nord. On distingue ainsi 3 pics relatifs :

- La rade nord avec 3 points dans l'état 3 du RLM et les autres dans l'état 2.
- L'émissaire de Cortiou où les stations les plus proches de la côte atteignent également l'état 3 de contamination.
- La zone des Goudes où les stations S5a et S6b dépassent le double de la limite supérieure de l'état 2 (500µg/kg).

Pour l'étude du biote, les mesures varient entre 0.5 et 5.30 µg/kg p.s. Les concentrations les plus élevées sont relevées aux stations M1, M2, M3, M7 qui sont les stations proches du PAM et du rejet de Cortiou.

f. Anthracène

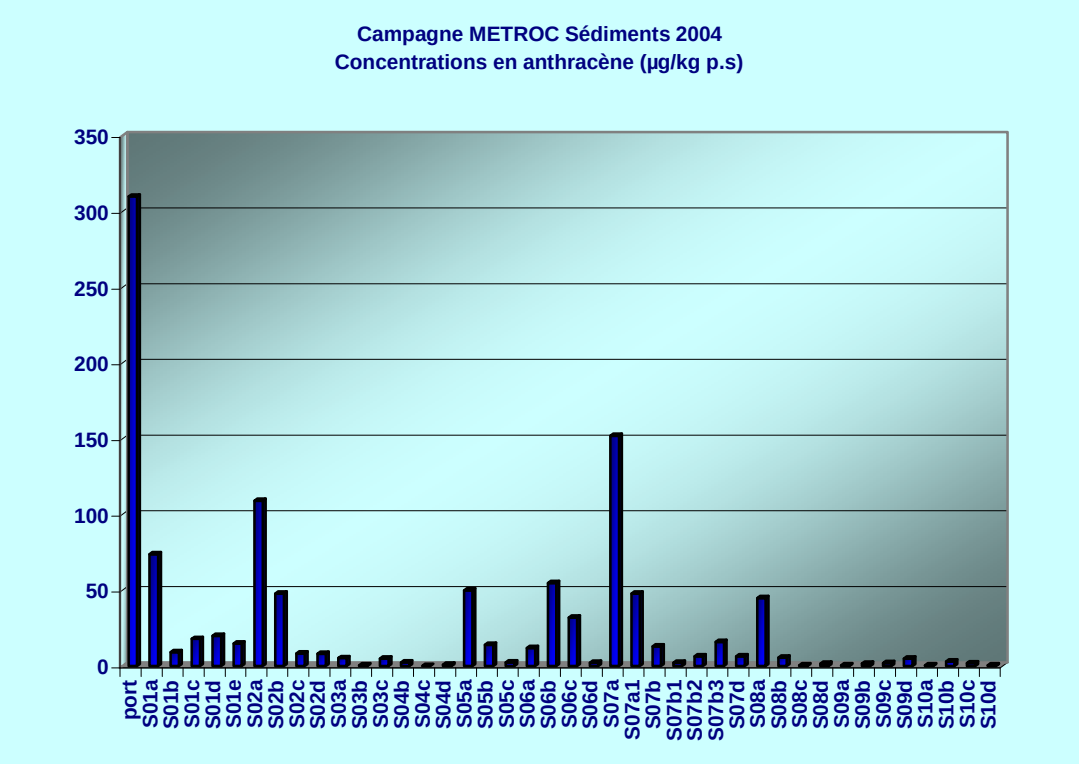


Figure 32 : Profil des concentrations en anthracène mesurées dans les sédiments

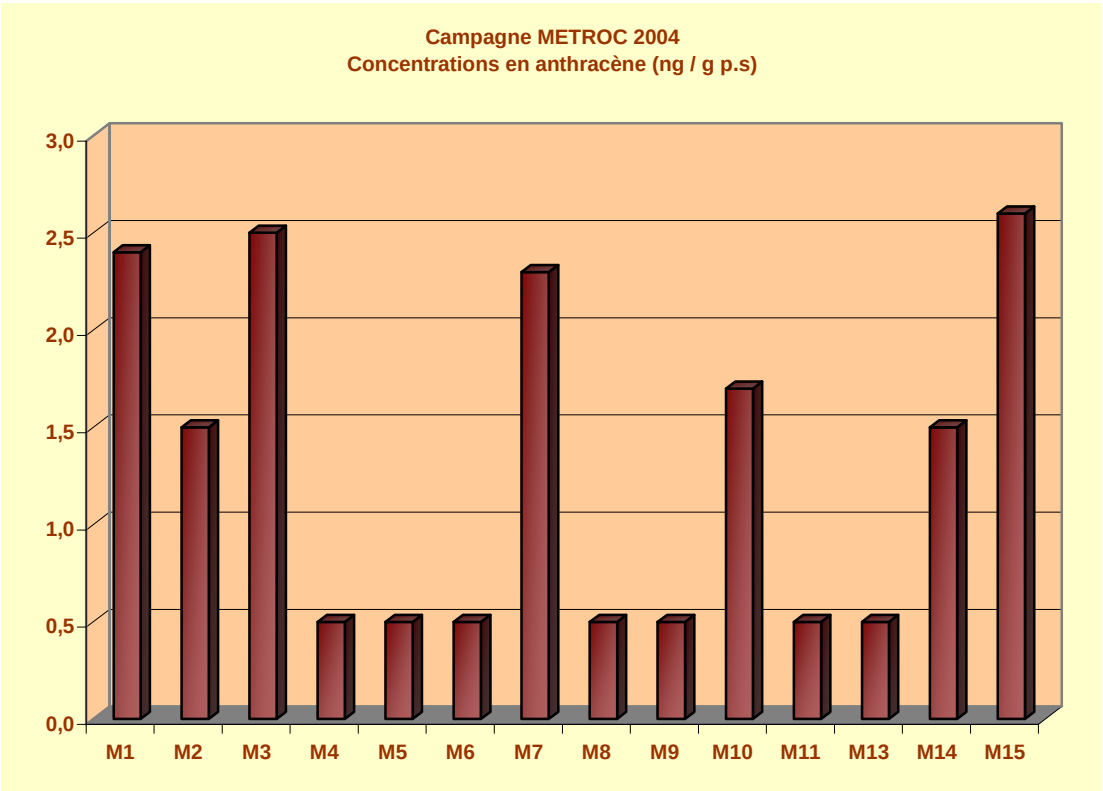


Figure 33 : Profil des concentrations en anthracène mesurées dans les moules

Les stations montrant les valeurs les plus élevées sont celles situées :

- le long de la rade nord avec un maximum de 310µg/kg
- au plus proche de l 'émissaire de Cortiou avec un maximum pour cette zone de152µg/kg au niveau de la station S7a
- dans l'axe des Goudes, de part et d'autre de l'île Maire

Pour les mesures dans le biote on ne dispose pas de données de référence. Les concentrations le long du littoral varient entre 0,5 et 2,6µg/kg, maximum atteint en M15 ente l'île Maire et l'île de Planier. Les autres concentrations les plus élevées sont mesurées dans la rade nord en M1 et M3 et au débouché du rejet de Cortiou en M7.

g. Somme des HAP

La teneur en hydrocarbures aromatiques évaluée par la somme de 16 HAP, est particulièrement élevée dans la rade, puisque des teneurs supérieures à 5000 µg/kg, avec des pics dépassant ponctuellement 15 mg/kg, sont constatées dans toute la partie nord, à proximité des chantiers navals et de la zone portuaire, ainsi qu'à proximité des Goudes.

Au débouché du rejet de Cortiou, les teneurs sont comparables avec les valeurs enregistrées dans la partie nord.

On constate une contamination plus importante vers l'ouest, qui peut être due aux effets combinés du régime général des courants et à la proximité de la zone industrielle de Fos.

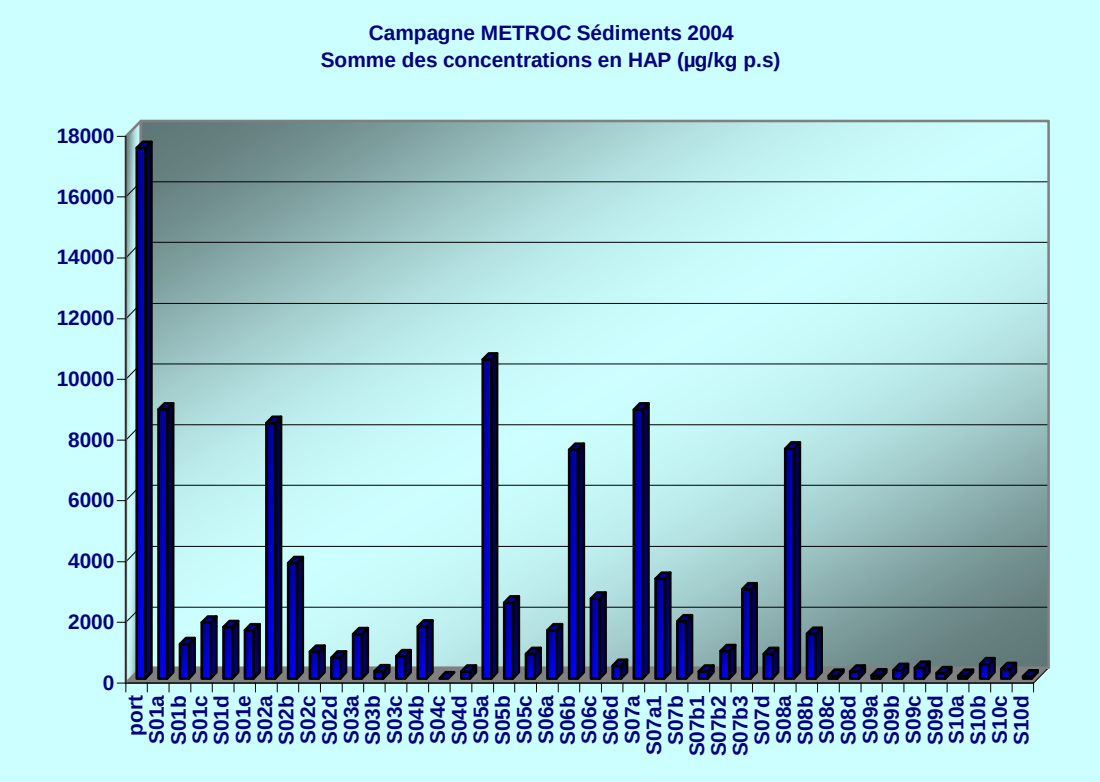


Figure 34 : Profil des concentrations de la somme des HAP mesurées dans les sédiments

Le pic très élevé à la station correspondant à l'entrée du port de Marseille (17 469 µg/kg p.s) est remarquable, d'autant que sédiment prélevé présente une fraction fine relativement faible (27%).

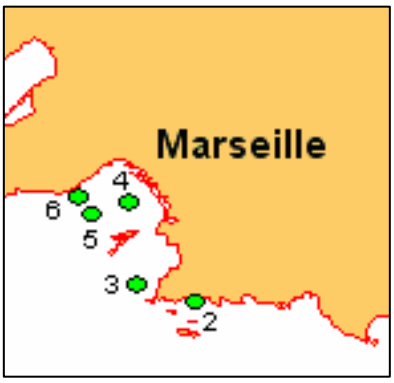
Hors ce point, les HAP relevés au niveau des Goudes (S05a, avec 10 500 µg/kg) et du rejet de Cortiou (S07a, avec 8 850 µg/kg) font également partie des niveaux les plus élevés.

Globalement, 21 stations (soit 50%) ont un taux de HAP inférieur à 1000 µg/kg tandis que 9 stations (soit 20%) sont supérieures à 3000 µg/kg.

Il n'existe pas de référence « sédiment » concernant la somme des 16 HAP, ces références n'existant pour l'instant que pour la matière vivante. Les résultats obtenus sont comparés à ceux du RNO.

Evolution des concentrations entre 1994 et 2004 :

Parmi les 16 HAP, seulement 4 (Fluoranthène, Benzo pyrène, Benzo fluoranthène et Benzo pérylène) ont été pris en compte lors de la campagne de RNO en 1994 car il s'agissait des contaminants les plus représentatifs d'une pollution.



Lors de la campagne de 1994 dans le cadre du Réseau National d'Observation (RNO), 4 prélèvements ont été effectués dans la rade de Marseille (3-6) et 1 prélèvement sur le site de Cortiou (2) (Voir carte des points RNO 94).

Afin de comparer les niveaux de 1994 avec ceux de 2004 (METROC), les valeurs moyennes des 5 stations pour chaque contaminant ont été comparées dans le Tableau 9.

Station	Fluoranthène	Benzo pyrène	Benzo fluoranthène	Benzo pérylène
Moyenne RNO	2035	675	796	703
Moyenne METROC	382	454	660	262

Tableau 9 : Comparaison des valeurs moyennes RNO 1994 METROC 2004 (en µg/kg)

On constate que la teneur moyenne en fluoranthène était environ 5 fois plus élevée lors de la campagne RNO de 94, avec une moyenne de 2035 µg/kg en 1994 contre 382µg/kg en 2004. Les concentrations en benzo pyrène et en benzo fluoranthène sont légèrement plus basses (respectivement de 30 et 20%) en 2004. Le benzo pérylène, quant à lui, présente des valeurs également plus faibles en 2004 : environ 700 µg/kg en 1994 et 260 µg/kg en 2004).

La comparaison par secteur est plus délicate car les prélèvements n'ont pas été effectués exactement aux mêmes points. Les numéros entre parenthèses correspondent aux stations de la campagne METROC.

	Fluoranthène		Benzo pyrène		Benzo fluoranthène		Benzo pérylène	
Stations	1994	2004	1994	2004	1994	2004	1994	2004
2 (S07a1)	600	202	390	524	500	739	400	324
3 (S05b)	400	215	160	399	160	518	153	228
4 (S02a)	8200	1130	2340	967	2790	1320	2525	475
5 (S01c)	285	179	154	252	185	385	170	158
6 (S01d)	690	186	332	131	345	341	271	125

Tableau 10: Résultats bruts obtenus lors des campagnes RNO 94 et METROC 04 pour les HAP (en µg/kg)

Les comparaisons avec les niveaux de référence permettent de constater que :

- Le niveau de fluoranthène est supérieur à l'état 3 du RLM sur les deux campagnes et sur la quasi totalité des stations (les stations 5 (S01c) et 6 (S01d) se situent au niveau de l'état 2 RLM avec respectivement 179 et 186 µg/kg).
- Le niveau de benzo pyrène est élevé pour la station située à proximité des installations du PAM (S02a), malgré une baisse possible de 60% entre 1994 et 2004, mais celui-ci reste bien au-dessus du dernier état de référence de RLM (avec 967 µg/kg alors que le seuil est de 500 µg/kg). Les 4 autres stations correspondent à l'état 2.

Cette même station a un niveau de benzo fluoranthène également élevé. Mais malgré une baisse de près de 50% entre 1994 et 2004 (2790 µg/kg en 1994 et 1320 µg/kg en 2004), cette valeur correspond au niveau 3 de RLM (seuil de 500 µg/kg pour ce contaminant). Seulement deux stations sur cinq présentent des concentrations inférieures à 500 µg/kg (station 5 et 6) correspondant à l'état 2 du RLM.

Cette même station présente un niveau de benzo pérylène supérieur à l'état 3 proposé par RLM, malgré une baisse possible de 80% par rapport à 1994. Toujours pour ce contaminant, trois stations sur cinq se situent à l'état 2 du RLM.

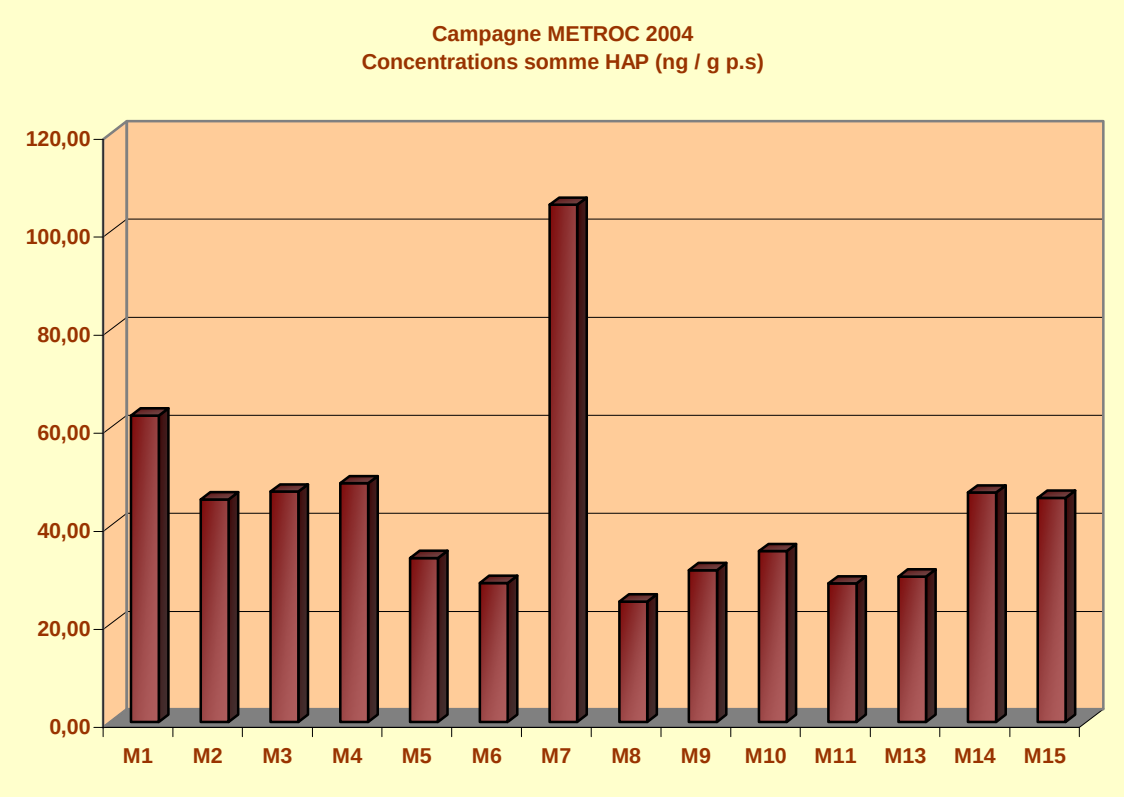


Figure 35 : Profil des concentrations de la somme des HAP mesurées dans les moules

Les mesures de concentrations en HAP dans le biote mettent en évidence à nouveau 2 pics relatifs de contamination dont le plus marqué est en M7 et correspond à l'émissaire de Cortiou, qui se révèle donc être une source importante d'apports en HAP. Le second pic notable est celui de la station M1 (rade nord) correspondant aux chantiers navals. Ces pics sont cependant bien une nouvelle fois des pics relatifs car à l'exception de la station M7 (Cortiou) pour laquelle le niveau de classification atteint est le niveau faible, les autres concentrations se situent toutes dans le niveau de base de la classification RINBIO 2003.

h. Bilan 2004 concernant les HAP :

La contamination en HAP dans le golfe de Marseille est importante même si les mesures réalisées en 2004 dans le sédiment montrent une diminution depuis 1994 (RNO) au débouché du rejet de Cortiou, notamment à l'entrée du port de commerce. Les teneurs des quatre HAP de la liste des substances prioritaires de la DCE restent au-dessus des niveaux de référence proposés par le RLM.

En particulier, la station située à proximité des installations du PAM (S02a) montre des niveaux d'hydrocarbures aromatiques polycycliques très importants, vraisemblablement dus à la navigation marchande du port de Marseille, ainsi qu'à des apports atmosphériques et du bassin versant, qui mériteraient des études plus approfondies.

3.2.2. Les Pesticides

a. HCH : Lindane (γ-HCH) et α-HCH

Le gamma hexachlorocyclohexane est un insecticide chloré toxique et rémanent, largement utilisé pour le traitement des cultures et la lutte contre les moustiques et les termites. L'isomère alpha est un sous produit de fabrication. Les produits commerciaux doivent contenir plus de 99 % de γHCH pour avoir droit à l'appellation Lindane. Facilement bioaccumulable dans la matière vivante, le Lindane présente une forte toxicité aiguë pour les crustacés.

Les mesures de concentrations en HCH n'ont été faites que dans les stations de moules.

Les résultats obtenus sont inférieur au seuil de quantification (1 µg/kg p.s.) pour toutes les stations.

b. DDT et ses métabolites

Insecticide organochloré utilisé en grandes quantités depuis 1940 pour la lutte contre les larves et les stades adultes d'insectes (notamment la démoustication), il a fait l'objet dès 1972 d'importantes limitations d'emploi.

Le DDD provient de la transformation du DDT en milieu réducteur, c'est à dire principalement dans les sédiments. Le DDE est métabolisé par les organismes.

Extrêmement rémanent et bio-accumulable, le DDT est doté d'une forte toxicité. Il provoque des perturbations du métabolisme chez de nombreux organismes terrestres et marins. Il est potentiellement cancérogène et mutagène.

Voir Vol 2 Cartes 18 (DDE), 19 (DDD) et 20 (DDT) synthèse des résultats d'analyse des sédiments.

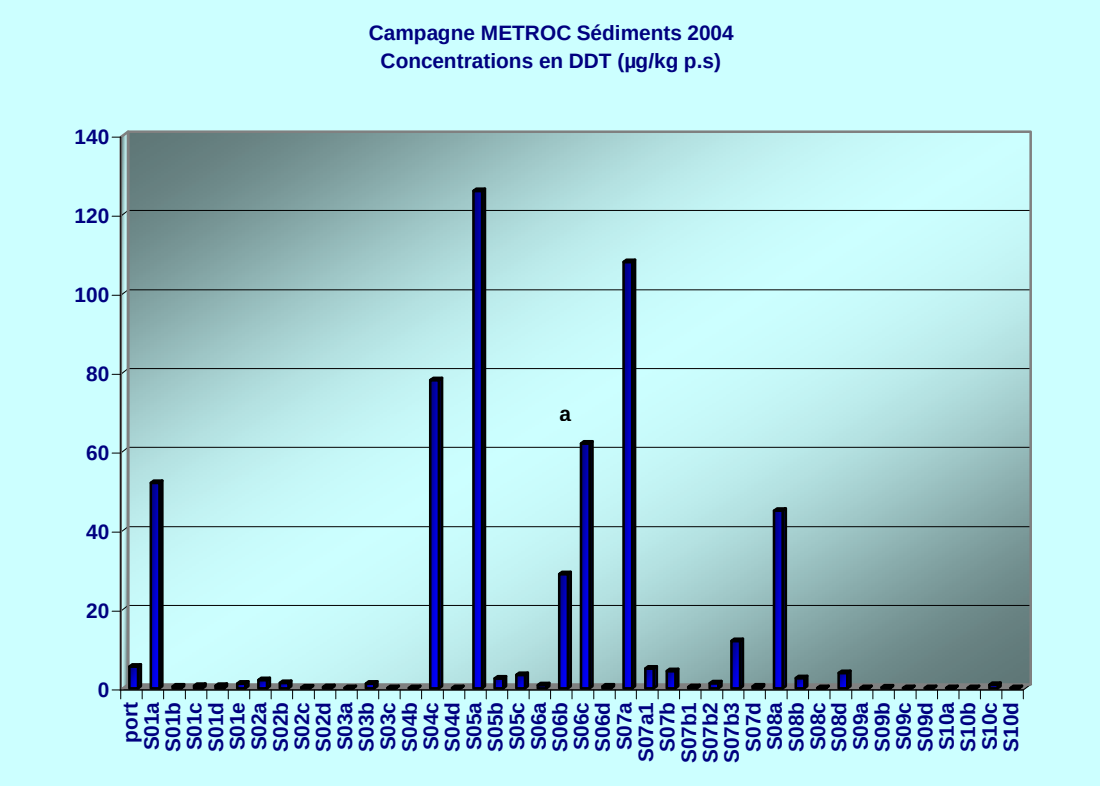


Figure 36 : Profil des concentrations en DDT mesurées dans les sédiments

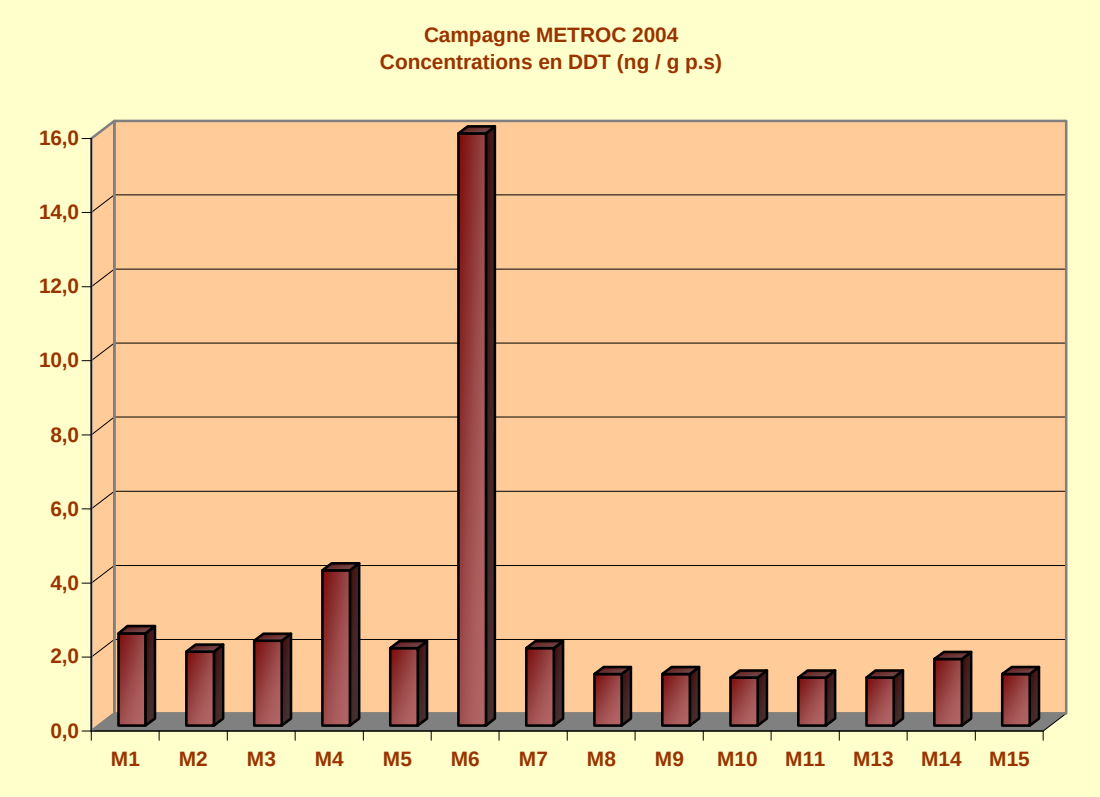


Figure 37 : Profil des concentrations en DDT mesurées dans le biote

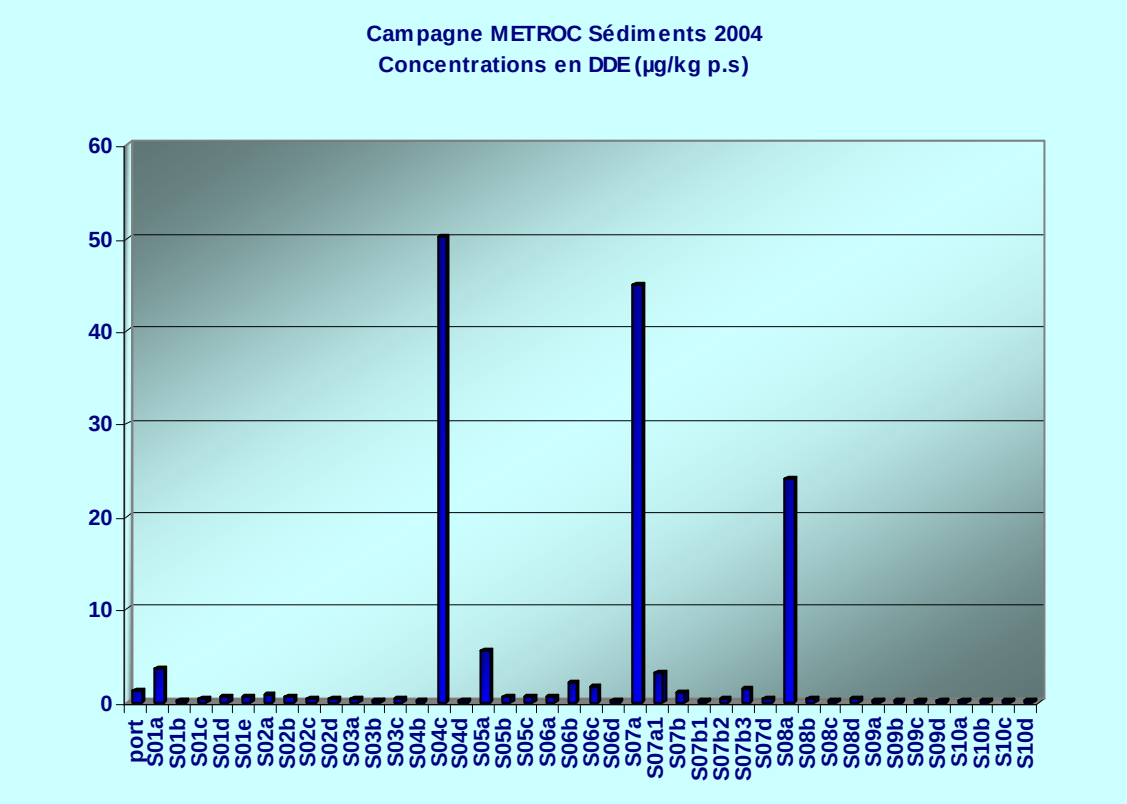


Figure 38 : Profil des concentrations en DDE mesurées dans les sédiments

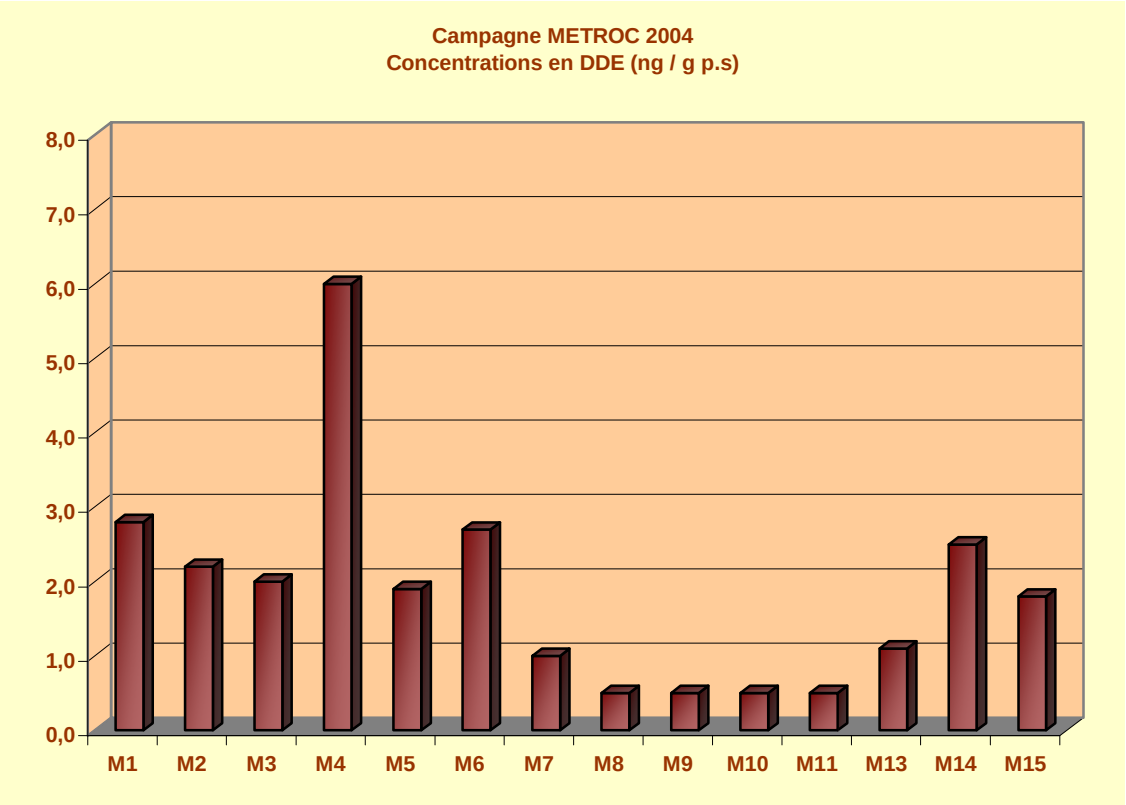


Figure 39 : Profil des concentrations en DDE mesurées dans le biote

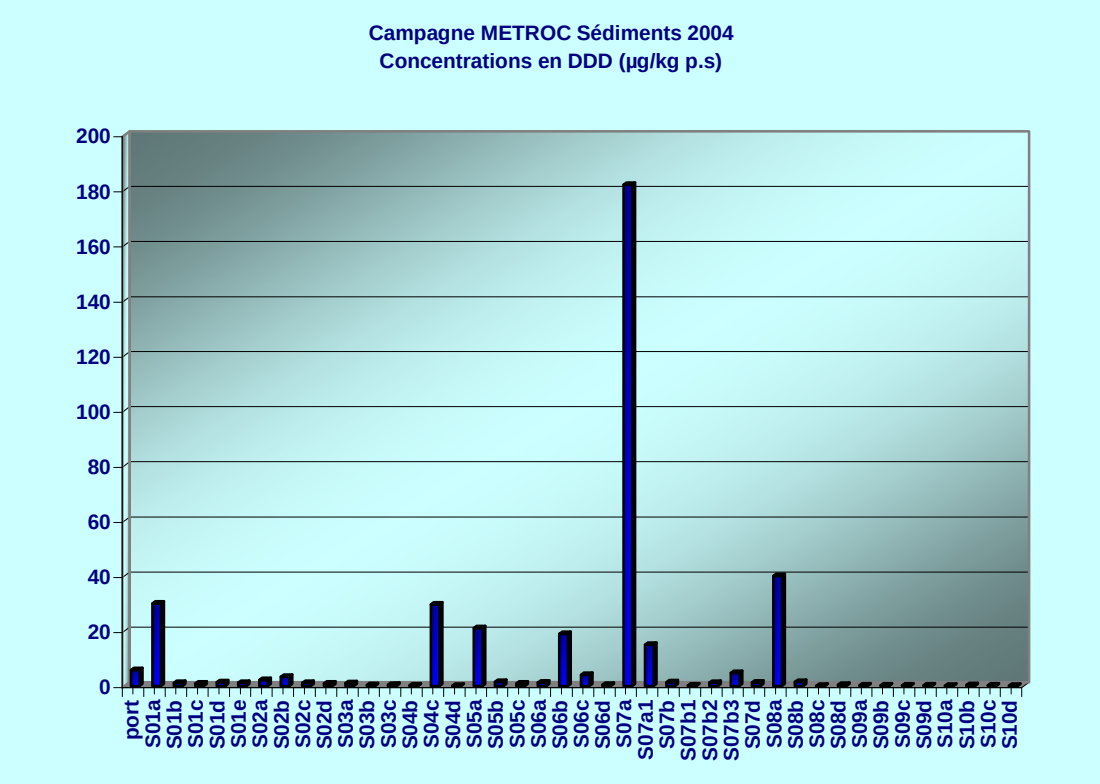


Figure 40 : Profil des concentrations en DDD mesurées dans les sédiments

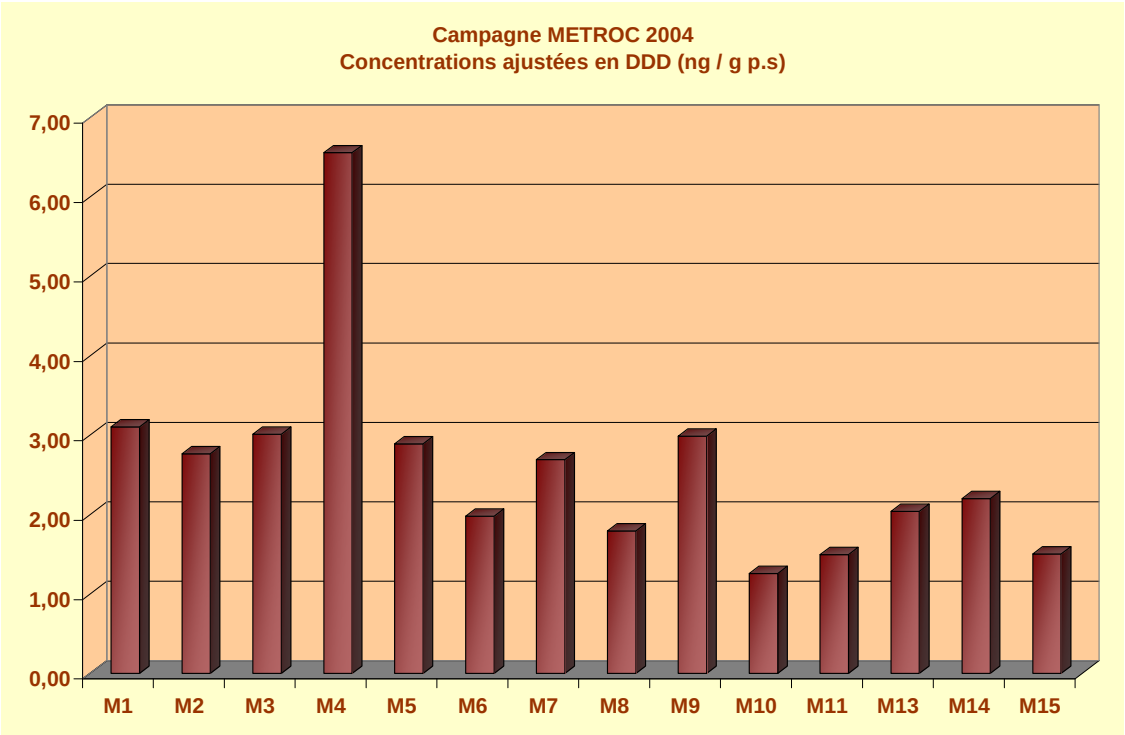


Figure 41 : Profil des concentrations en DDD mesurées dans le biote

Pour le DDT, les concentrations mesurées dans le sédiment indiquent des concentrations très variées comprises entre 0.2 et un pic à 126 µg/kg, soit plus de 30 fois le seuil du niveau 3 du RLM (4µg/kg).

Quatre zones se distinguent :

- La zone des Goudes révèle des niveaux extrêmement importants avec des concentrations toutes situées dans les états 2 ou 3 de la classification RLM et le pic de 126 µg/kg pour la station S05a.
- La station S4c, située sur l'isobathe 50 m face à l'Huveaune, indique une concentration très élevée (78,06 µg/kg) contrairement aux stations qui l'entourent qui se sont dans l'état 1 ;
- La rade nord de Marseille entièrement dans l'état 2 du RLM, à l'exception des stations « port » et S1a qui sont dans l'état 3 (avec une concentration 10 fois plus importante en S1a qu'à la station port).
- L'émissaire de Cortiou semble également être une source significative de contamination, avec des valeurs importantes en S7a (108 µg/kg) et S8a (45 µg/kg) et des stations alentour qui dépassent toutes la limite supérieure de l'état 1 du RLM.

Paradoxalement, les concentrations en DDE et DDD mesurées sont inférieures à celles en DDT, ce qui semble indiquer la poursuite de la dispersion dans l'environnement de ce produit. Les concentrations en DDE dans les sédiments sont plus marquées que celle du DDD, en raison des conditions réductrices à l'origine de la formation de ce composé. Plusieurs stations sont dans l'état 3 du RLM, aux mêmes zones où sont observées de fortes concentrations de DDT.

Evolution de la contamination :

Le Tableau 11 donne les moyennes en DDT et DDE, en µg/kg, de chaque station par contaminant, pour les campagnes RNO 1994 et METROC 2004. Les DDT et DDE sont probablement en diminution depuis 1994 , avec des niveaux en baisse de 40 et 75% respectivement.

Contaminant	DDT	DDE
Moyenne RNO	19,7	20,4
Moyenne METROC	10,8	5,3

Tableau 11 : Comparaison moyennes RNO 1994 et METROC 2004 (en µg/kg)

Contrairement au sédiment, les moules marquent peu la contamination en DDT, à l'exception notable de la station M6, située entre l'île Jarre et l'île Maire, et classée avec 16,4 µg/kg dans les niveaux élevés des classes RINBIO. Pour les autres stations, les concentrations mesurées aux stations proches de la côte se placent dans le niveau faible des classes RINBIO et celles situées plus au large dans le niveau de base.

Les moules ne marquent pas de contamination particulière en DDD et DDE, toutes les concentrations mesurées se situant dans le niveau de base, à l'exception de la station M4 située en face de l'Huveaune en niveau faible.

c. Les PCB – (Polychlorobiphényles)

La présence de résidus de PCB dans l'environnement résulte de leur importante utilisation comme fluides diélectriques, utilisations strictement réglementées depuis plusieurs années. En plus des pertes lors des remplissages et retraitement des systèmes clos, les rejets urbains, les décharges de matériel usagé et les activités liées à la récupération des matériaux ferreux sont potentiellement des sources d'apport dans l'environnement. En raison de leur persistance, de leur caractère bio-accumulable et de leur toxicité, les PCB font partie des contaminants prioritaires. Ils ne présentent pas de caractère de toxicité aiguë. Par contre, l'exposition chronique à de faibles doses peut être à l'origine de divers dysfonctionnements observés chez les animaux de laboratoire : hypertrophie hépathique, effets cancérogènes, chloro-acné, altération des fonctions reproductrices, etc.

On ne s'intéresse ici qu'aux congénères 138 et 153 pour lesquels on dispose de valeurs de référence (classes RINBIO pour les mesures réalisées dans les moules et classification RLM pour les mesures dans les sédiments).

Voir Vol 2, Carte 5 pour la contamination mesurées dans le biote 15 et Carte 21 (CB 138) et Carte 22 (CB 153), Synthèse des résultats d'analyse des sédiments.

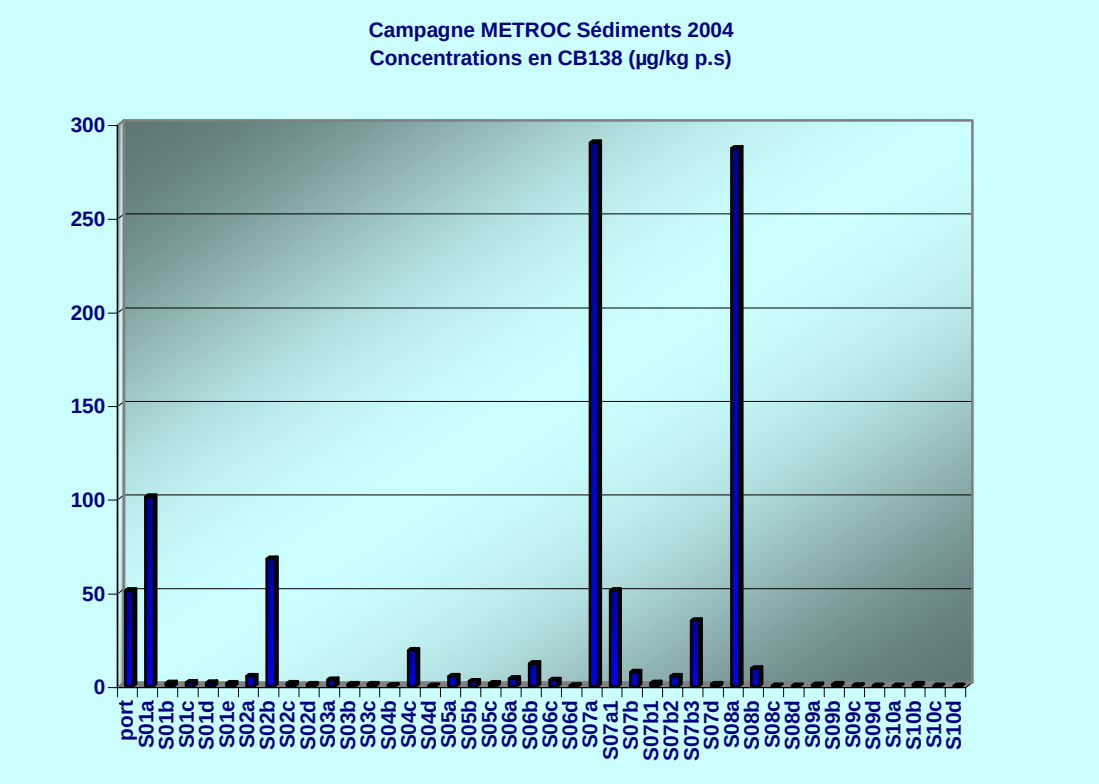


Figure 42 : Profil des concentrations en CB138 mesurées dans les sédiments

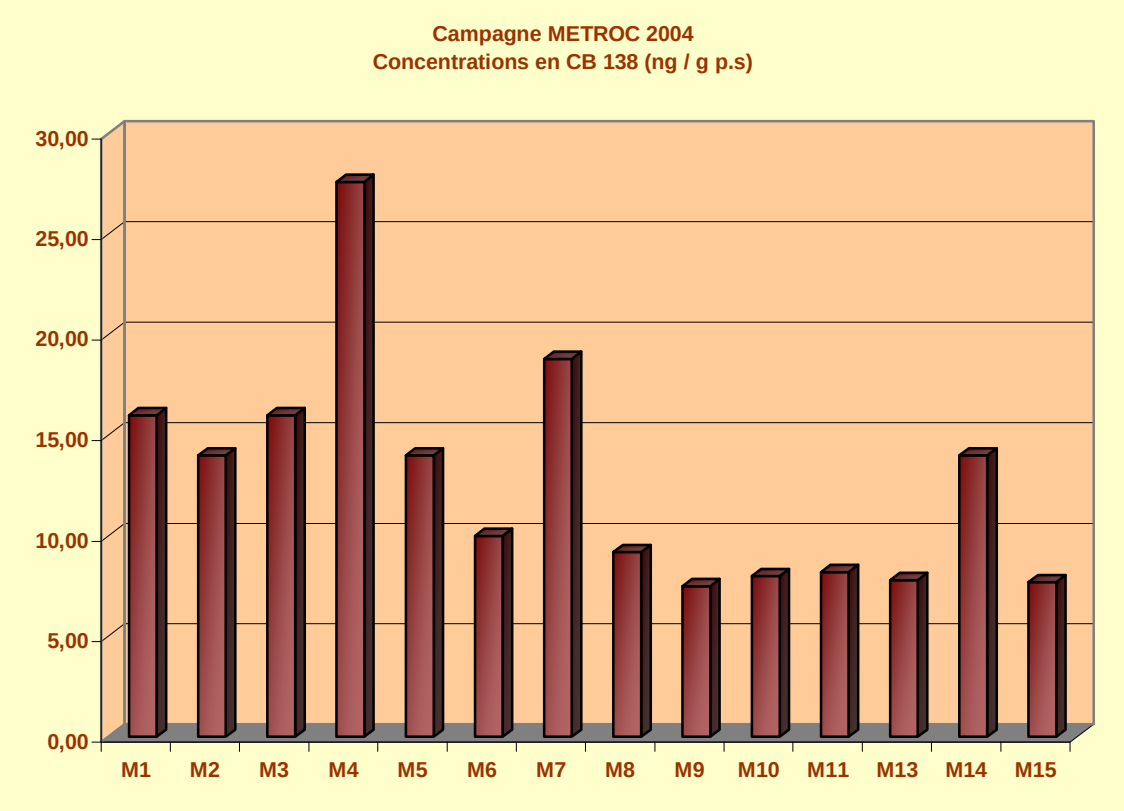


Figure 43 : Profil des concentrations en CB138 mesurées dans le biote

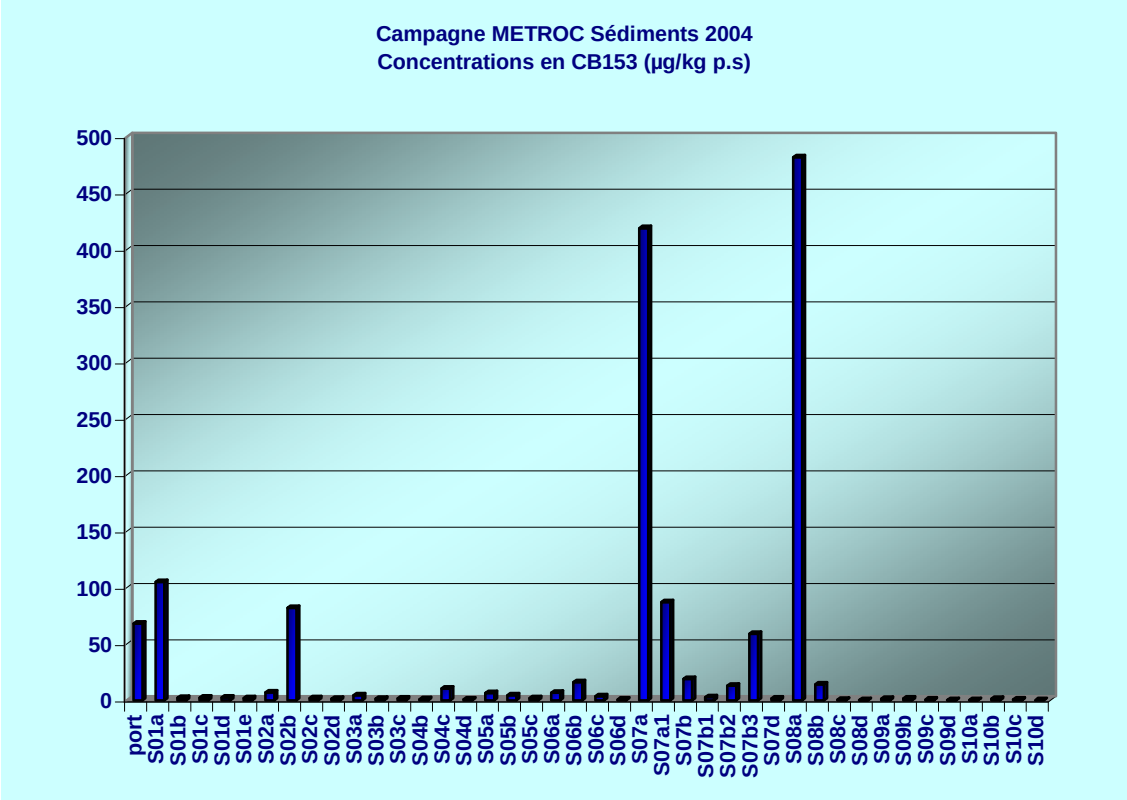


Figure 44 : Profil des concentrations en CB153 mesurées dans les sédiments

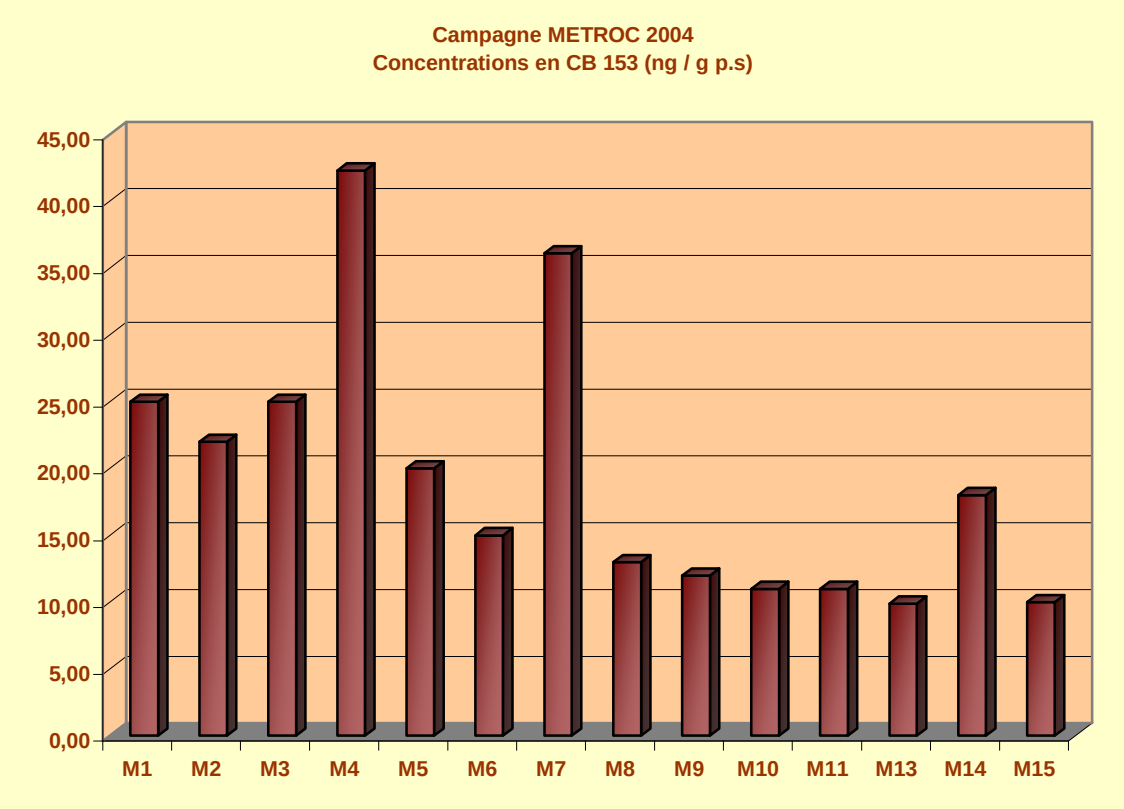


Figure 45 : Profil des concentrations en CB153 mesurées dans le biote

Pour les sédiments, les deux congénères présentent des profils semblables pour avec toutefois un marquage plus important du CB153, avec 13 stations sur 15 classées en niveaux modéré à très élevé de la classification RLM. Certaines zones se dégagent par les fortes concentrations mesurées :

- la rade nord de Marseille avec les stations port, S1a, S2b ;
- la zone des Goudes avec les stations S5a, S6a, S6b ;
- et particulièrement la zone de Cortiou avec les stations S7a, S7a1, S7b, S7b2, S7b3, S8a, S8b.

Les zones de Morgiou et Sormiou sont les moins contaminées avec des concentrations de l'ordre de l'unité (µg/kg).

Les résultats des mesures dans les moules excédent tous le niveau de base des classes RINBIO avec plusieurs stations atteignant le niveau très élevé :

La station M4, située dans la rade sud à l'embouchure de l'Huveaune, enregistre les plus hauts niveaux de CB 138 et 153 avec 41 µg/kg.

A noter que les stations Huveaune et Cortiou correspondent à des pics très marqués comparé aux autres statons mesurées lors de la campagne d'intercalibration transfrontalière MYTILOS 2004 (voir figure 46).

Ce pic reste cependant relatif puisque les concentrations qui y sont mesurées sont inférieures à la moyenne du RNO Méditerranée (34 µg/kg pour le CB138, 56 µg/kg pour le CB153).

La station M1 pour le CB153, située face aux chantiers navals dans la rade nord, avec une concentration de 26 µg/kg, également inférieure à la moyenne du RNO Méditerranée.

La station M7 pour le CB 153, située au niveau de l'émissaire de Cortiou, cette station enregistre des niveaux élevés de PCB, cependant inférieurs aux moyennes RNO Méditerranée.

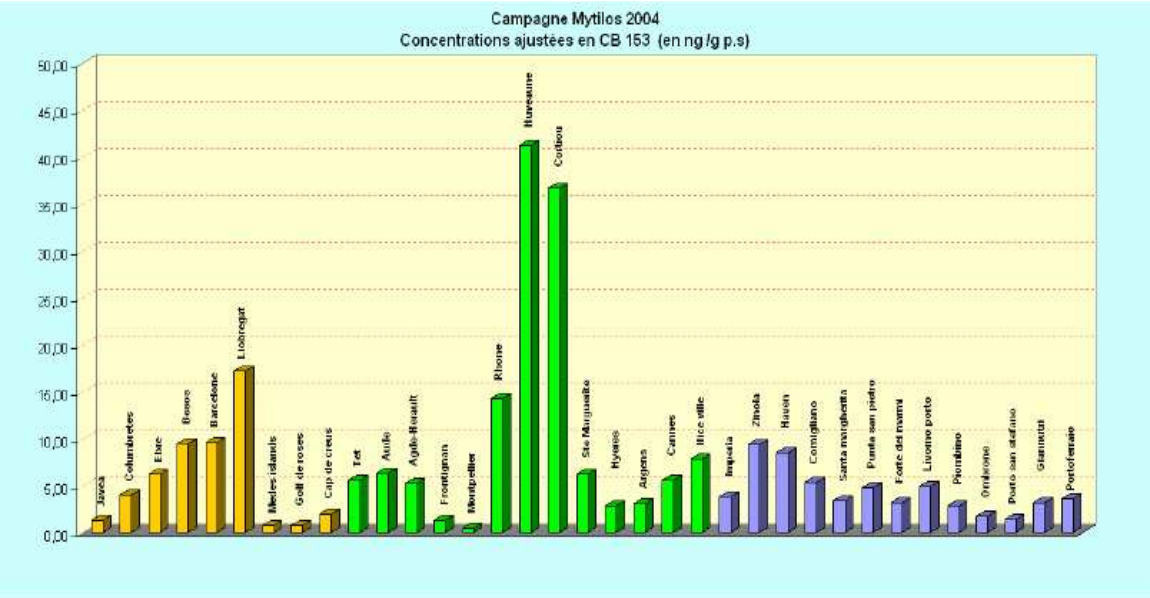


Figure 46 : Extrait de MYTILOS 2004, Concentration en CB 153

3.2.3. Dioxines et Furanes

Les dioxines (PCDD : Polychlorodibenzo-para-dioxines) et Furanes (PCDF : Polychlorodibenzo-furanes) sont considérés comme les composés les plus toxiques produits par les activités humaines. En plus de cette toxicité, leur présence dans l'environnement marin ainsi que leur caractère persistant et bio-accumulable en font des polluants prioritaires du milieu marin. Certains procédés chimiques peuvent donner lieu à la formation de PCDD et PCDF comme sous-produits indésirés (production de PCB, chloration de pâtes à papier…) mais ce sont les procédés de combustion qui contribuent le plus à leur dissémination dans l'environnement : incinération des déchets urbains, échappements de véhicules automobiles, recyclage des métaux.

La toxicité de ces composés se traduit par divers symptômes : effets cutanés, atteintes hépatiques, altération de la fonction immunitaire, altération de la fonction de reproduction. Les effets de ces substances vis-à-vis des organismes aquatiques et marins aux concentrations rencontrées dans la nature sont encore assez mal connus.

Les concentrations en dioxines et furanes ont été mesurées dans les moules.

Il existe peu de référence pour des matrices marines. La plus utilisable dans le cadre de cette étude est celle relative aux mesures réalisées par l'Ifremer obtenues dans l'estuaire de la Seine en 1991 et 1994, comprises entre 2.6 et 3pg/g de poids frais, soit entre 11,2 et 15 pg/g de poids sec (en utilisant le facteur 5 de conversion poids frais/poids sec).

En comparaison, les valeurs mesurées le long du littoral marseillais sont largement inférieures, avec un ordre de grandeur proche de l'unité.

La Figure 47 présente la somme des dioxines et furanes calculée en équivalent toxique avec l'hypothèse 1: Calcul du TEQ en considérant que la masse des congénères dont la concentration est inférieure au seuil de quantification est égale à zéro.

La campagne d'intercalibration transfrontalière MYTILOS 2004 a montré que la station Huveane présentait un pic très important par rapport aux autres stations (Figure 48), sans explication à ce stade, sauf à supposer des apports notables dans la zone (atmosphériques, hydriques ?).

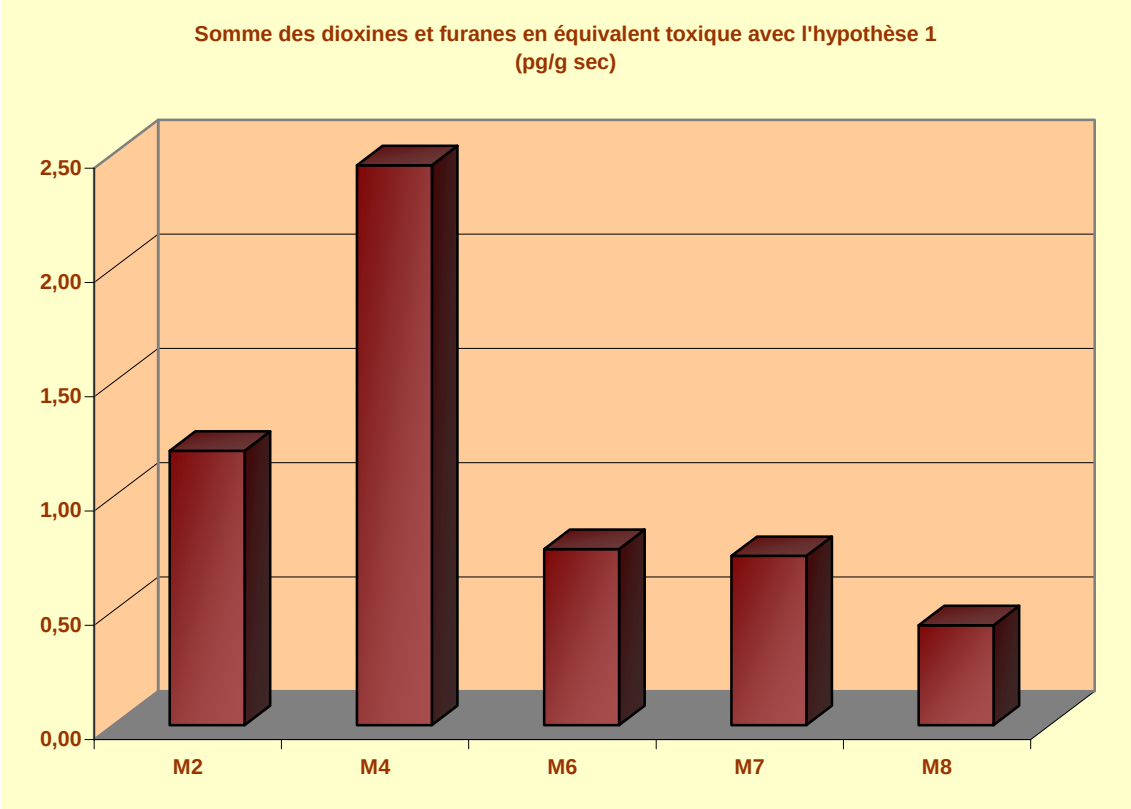


Figure 47 : Concentrations en dioxines et furanes mesurées dans les moules

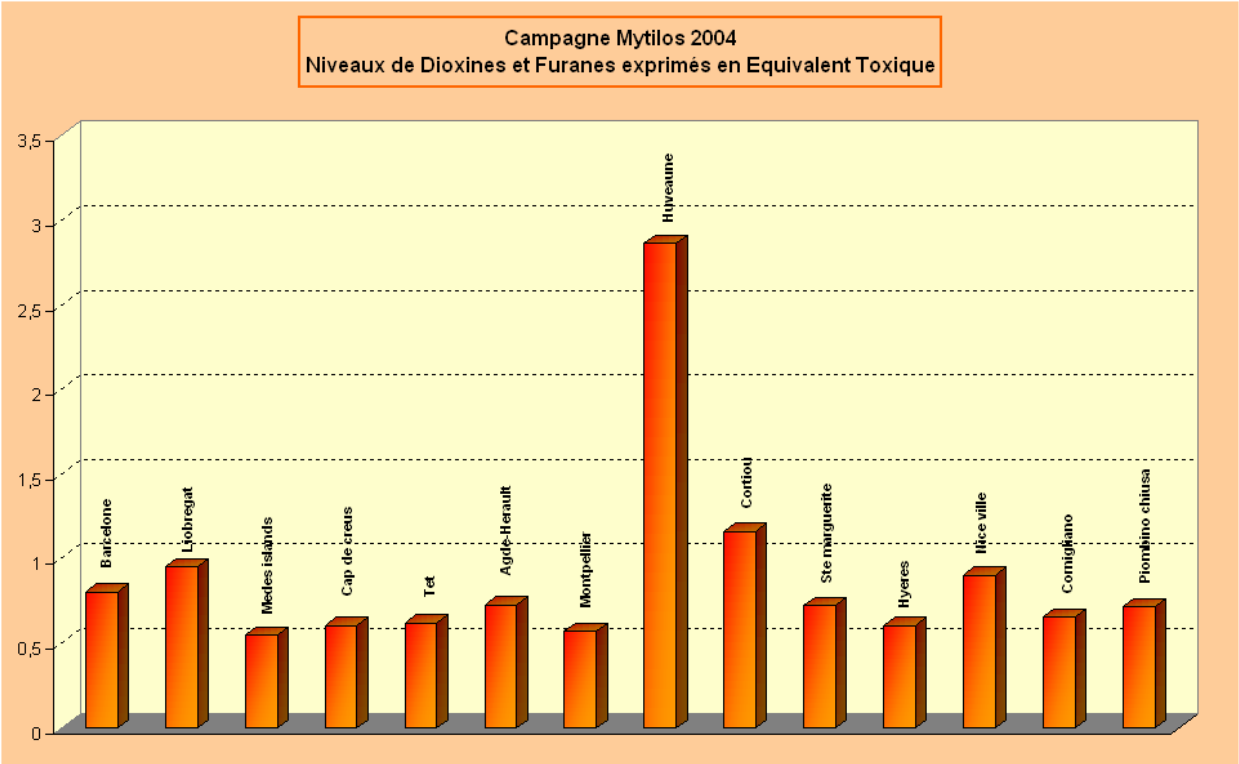


Figure 48 *:* Campagne MYTILOS 2004, contamination par les dioxines et furanes (en pg/g p. s.)

3.2.4. Composés organobromés et alkylphénols

Les PBDEs sont des éthers aromatiques dicycliques très lipophiles, très peu hydrosolubles et persistants. Ils possèdent une forte capacité d'adsorption sur les particules.
Les PBDEs sont des retardants de flamme, utilisés dans l'équipement électronique, le matériel de construction, les peintures, les plastiques et les textiles. Trois isomères seulement, sur 209 congénères possibles, sont produits : le penta-, octa- et décaBDE, avec une production totale mondiale de l'ordre de 40 000 t / an utilisée principalement en Amérique du Nord, en Asie et dans une moindre mesure en Europe. Durant la dernière décennie, une augmentation significative de la concentration des PBDEs dans les sédiments a été constatée.
Les PBDEs sont considérés comme des polluants environnementaux de premier ordre du fait de leur forte persistance, de leur capacité élevée de bioaccumulation et de leur transport atmosphérique potentiel. Des essais sur l'animal ont montré que ces molécules à doses élevées pouvaient altérer le système nerveux, perturber les fonctions hormonales et modifier le développement des organes reproducteurs. L'emploi des PBDE a été récemment banni en Europe.

Les Alkylphénols (AP) sont des substances chimiques très lipophiles et persistantes s'accumulant préférentiellement au niveau des sédiments et du sol. Le nonylphénol et l'octylphénol sont les principaux AP produits et commercialisés sous forme de dérivés. De par leur large spectre d'utilisation et l'absence de traitement adapté dans les stations d'épuration, ces composés sont ubiquitaires dans l'environnement. Des études récentes ont démontré le potentiel toxicologique des AP principalement en tant que perturbateur endocrinien chez l'animal mais également chez l'Homme. Les AP ont donc été classés parmi les 33 substances prioritaires de la Directive Eau de l'Union Européenne.
Les alkylphénols sont fabriqués en grandes quantités, et servent d'intermédiaires dans la fabrication des agents tensioactifs, des résines phénoliques, etc. Ils se forment également lors de la dégradation des alkylphénols éthoxylés.

Des mesures exploratoires ont été faites dans les moules concernant les organobromés et alkylphénols, en tant que contaminants émergents inscrits dans l'annexe X de la DCE comme substances dangereuses prioritaires.

Les composés qui ont été dosés sont :

<u>Polybromodiphénylether</u>

- Pentabromodiphényléther
- Octabromodiphényléther
- Décabromodiphényléther

Alkylphénols

- Nonylphénols
- Para-nonylphénol
- Octylphénols
- Para-tert-octylphénol

Les résultats obtenus sont inférieurs, quelle que soit la station, aux seuils de quantification analytique du laboratoire prestataire.

Les alkylphénols ont également été mesurés (eau et sédiment) dans le panache du rejet de Cortiou, sous forme alkylphénols polyéthoxyles.

3.3. Contaminants émergents

3.3.1. Introduction

L'étude exploratoire des contaminants émergents à été réalisée par Laboratoire de Physico- et Toxico-Chimie des Systèmes Naturels (LPTC) Université Bordeaux I /CNRS.

Elle porte sur un ensemble de substances pharmaceutiques et sur les alkyl phénols. Les prélèvements ont été réalisés en milieu marin dans le panache même du rejet de Cortiou, du fait des quantités relativement faibles apportées au milieu marin, par comparaison aux autres contaminants étudiés dans le cadre de METROC, et de leur origine exclusivement liée aux rejets urbains.

La présentation complète de ces deux études exploratoires par le LPTC est en annexe 4, ainsi que la bibliographie. On trouvera ici un résumé des résultats.

3.3.2. Les alkylphenols-polyethoxyles

Les agents tensioactifs ou surfactants sont parmi les molécules chimiques les plus synthétisées dans le monde. Ils sont utilisés depuis les années 1950, comme détergents, émulsifiants, agents antifongiques, adjuvants, etc.… Ils sont caractérisés par leur caractère amphiphile (queue hydrophile et tête hydrophobe). On considère 4 grandes classes : les surfactants anioniques, qui représentent 55 % des surfactants produits annuellement dans le monde, les plus connus étant les alkylbenzène sulfonates (LAS), les surfactants cationiques de type ammonium quaternaire, les surfactants amphotères de type aminoacides, bétaines ou phospholipides et enfin les surfactants non-ioniques, qui viennent au deuxième rang par ordre d'importance industrielle avec un peu moins de 40 % du total ; leurs principaux représentants étant les alkylphénol-polyéthoxylés.

Les premières observations de phénomènes de perturbation endocrinienne chez des organismes aquatiques vivant dans des milieux fortement anthropisés datent des années 1980. Les premières études qui ont suivi ont mis en évidence la présence à des concentrations élevées (plusieurs centaines de µg/L) des alkylphénol-polyéthoxylés et de leurs métabolites de biodégradation. Depuis leur inscription dans la liste des 33 substances prioritaires de la Directive européenne Cadre-Eau, les alkylphénol-polyéthoxylés et plus particulièrement les nonylphénols, le 4-(para)-nonylphénol, les octylphénols et le para-tert-octyphénol font l'objet de nombreuses études toxicologiques et écotoxicologiques.

En France, peu d'études ont été conduites sur ces composés dans les milieux aquatiques, de telle sorte qu'il y a un réel manque de connaissances quant à d'une part l'état de contamination des milieux aquatiques par les composés alkylphénoliques et d'autre part l'exposition des organismes à ces composés.

L'étude exploratoire entreprise dans le cadre de METROC consistant à dresser un bilan de la contamination par les alkylphénol-polyéthoxylés dans le panache du rejet de la station d'épuration de Marseille présente donc une approche innovante.

Les alkylphénol-polyéthoxylés (APnEO) sont des composés chimiques d'origine anthropique, uniquement. L'élément de base de la molécule est un noyau phénolique sur lequel est substitué un radical alkyle. La molécule comprend un nombre variable de groupes éthoxylés (-CH2-CH2-O-)

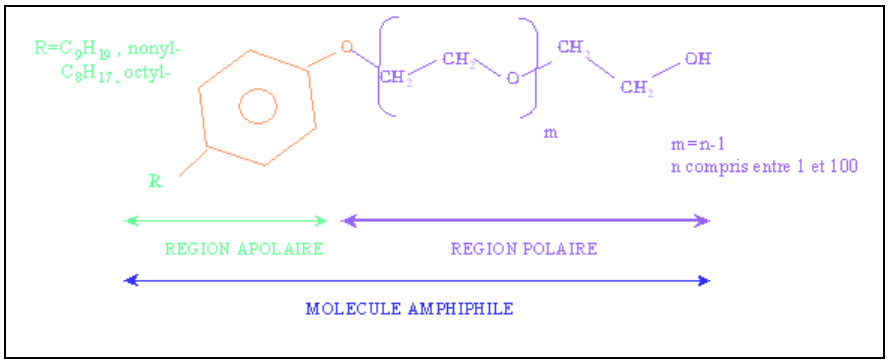


Figure 49 : Schéma d'une molécule d'alkylphénol-polyéthoxylé

Les APnEO sont employés dans des domaines d'application très larges en tant que détergents, émulsifiants, agents de mouillage et agents dispersants dans des applications industrielles, institutionnelles et domestiques (INERIS, 2004). Ces multiples usages leur offrent autant de portes de dispersion dans l'environnement.

Les phénomènes de dégradation et de transformation biologiques sont importants dans le cas des APnEO. Le mécanisme de biodégradation s'articule selon deux étapes : la biodégradation primaire et la biodégradation ultime.

La biodégradation primaire est un procédé selon lequel la molécule d'APnEO est oxydée et altérée suffisamment pour qu'elle perde ses propriétés de tensioactif. La voie majoritaire de biodégradation est la perte successive de groupements «éthoxy ». En condition anaérobie, les produits de dégradation sont majoritairement des AP1EO et AP2EO. En conditions aérobies, les produits de dégradation sont des acides alkylphénoxypolyéthoxyacétiques (APnEC), plus particulièrement AP1EC et AP2EC (Ahel et al., 1994). L'alkylphénol est, quant à lui, le produit de biodégradation primaire ultime, en condition aérobie et anaérobie.

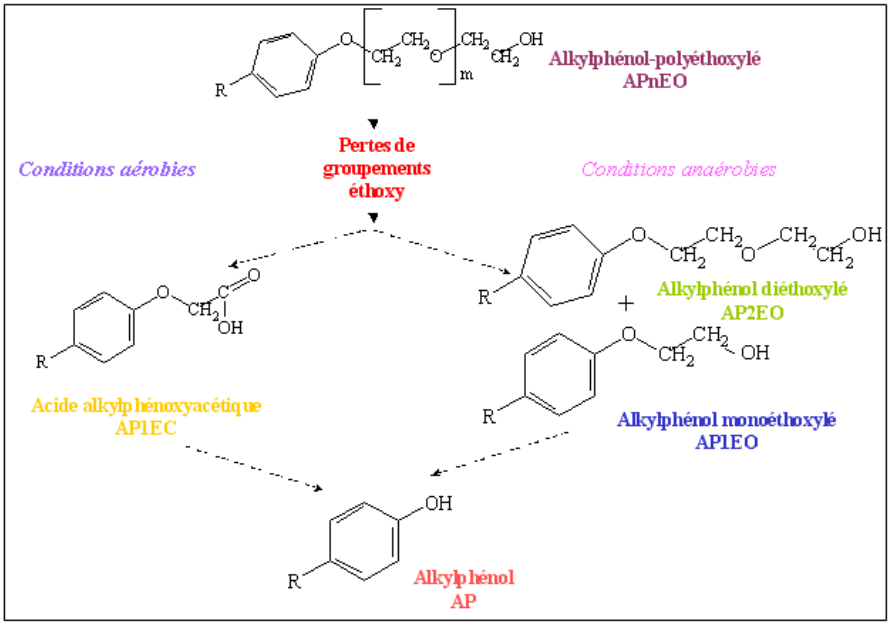


Figure 50 : Schéma de principe du phénomène de biodégradation des APnEO

La biodégradation ultime est le procédé qui conduit à la conversion complète des molécules en CO_2, H_2O et sels minéraux.

De part leur persistance, leur présence dans l'environnement et leur potentiel toxique 4 composés alkylphénoliques ont été sélectionnés.

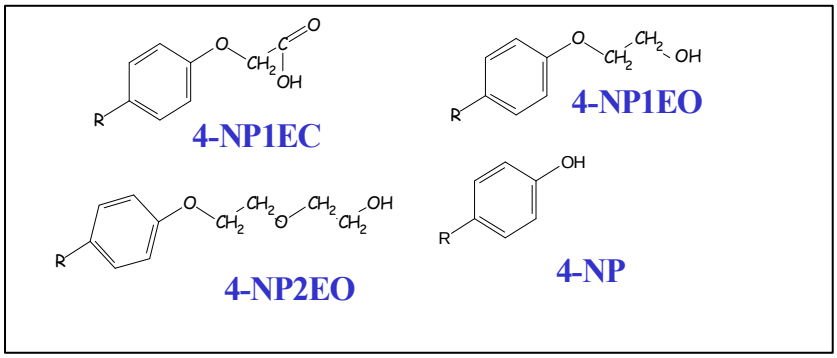


Figure 51 : Molécules d'intérêt

Le 4-NP1EC qui est un métabolite issu de la biodégradation aérobie des alkylphénol-polyéthoxylés, qui est prédominant en effluents de SPEP de type physico-chimique, alors que le 4-NP1EO et le 4-NP2EO qui sont les produits issus de la biodégradation des alkylphénol-polyéthoxylés en conditions anaérobies, qui se rencontrent dans les étages biologiques des stations. Le 4-NP est quant à lui, le produit final de biodégradation primaire ultime, en conditions aérobie et anaérobie.

A noter qu'il est considéré que les phénomènes de biodégradation aérobies sont plus efficaces que les phénomènes de biodégradation anaérobie.

3.3.3. Résultats phases dissoute et particulaire.

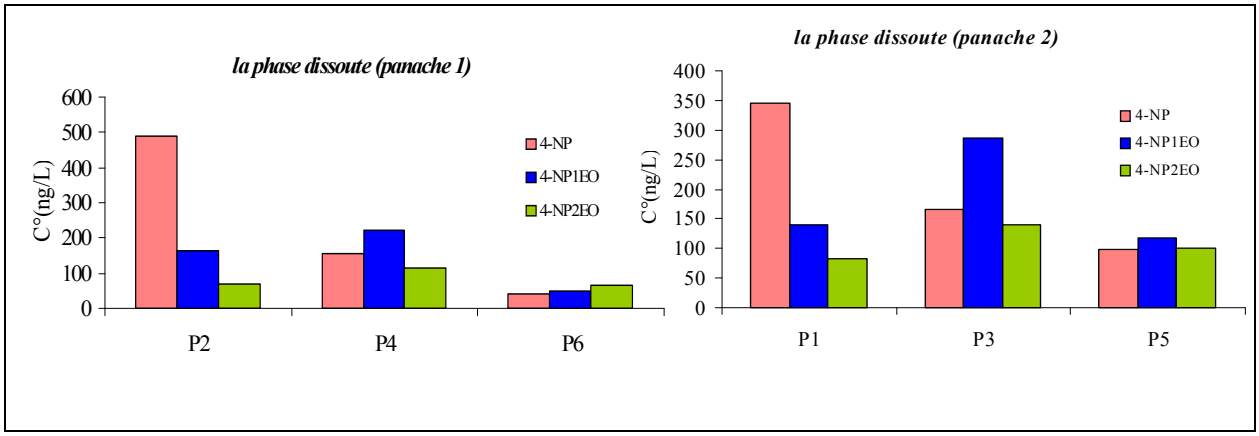


Figure 52 : Concentrations en composés alkylphénoliques, phase dissoute uniquement, au sein de 2 panaches de diffusion

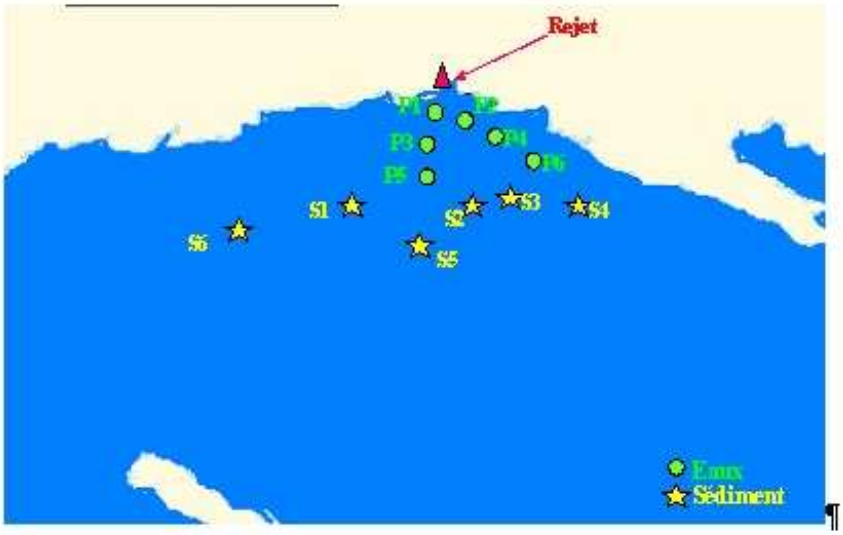
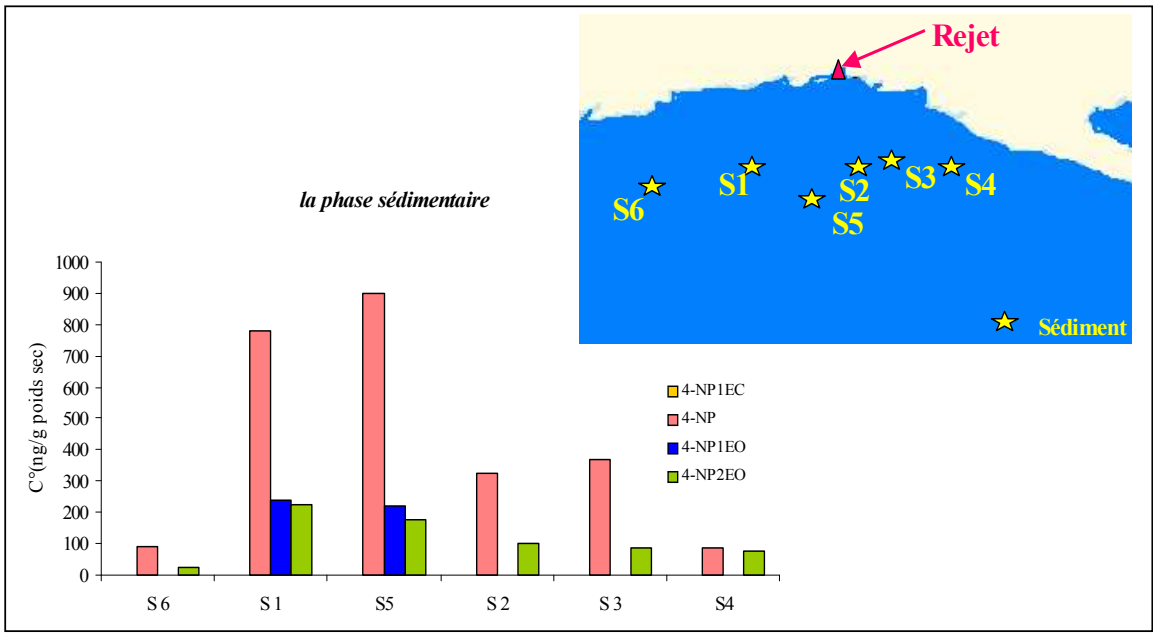


Figure 53 : La Calanque de Cortiou. Localisation des points de prélèvements.

La Figure 52 montre les concentrations en composés alkylphénoliques en ng/L, dans la phase dissoute, au sein de chacun des 2 panaches. On constate une dissymétrie de contamination entre les 2 panaches, le panache 1 étant plus chargé que le panache 2 avec des concentrations maximums supérieures d'un facteur 2. On note que pour chacun des panaches les points intermédiaires P4 et P3 présentent les concentrations maximums. Ces tendances laissent penser qu'une fois introduits dans le milieu récepteur (via le rejet) les composés alkylphénoliques poursuivent leur biodégradation, avec production de molécule 4-NP1ED, par voie anaérobie puis que des phénomènes de dilution (diminution des concentrations pour les points P5 et P6) se déroulent en fonction des courants dominants.

Figure 54 : Concentrations en composés alkylphénoliques dans les sédiments de la zone périphérique du rejet de la STEP de Marseille ;



La Figure 54 présente les concentrations en composés alkylphénoliques dans les sédiments exprimées en ng/g de poids sec. On note que le 4-NP, métabolite le plus lipophile, est le composé majoritaire dans la phase sédimentaire avec des concentrations comprises entre une centaine de ng/g (S6, S4) à près de 900 ng/g (S5), devant le 4-NP1EO dont les concentrations sont de l'ordre de 200 ng/g. On observe que les points présentant les concentrations les plus élevées (S2 et S5) se situent dans l'axe direct du rejet de la Station d'épuration.

Toxicité potentielle

On considère le $PNEC_{aqua}$ d'eau de mer pour le 4-NP de 33 ng/L. On observe que le rapport PEC/PNEC est dans la gamme des 10 à 15 (points P1 et P2) dans la zone proximale du rejet, ce qui laisse supposer des effets biologiques importants. Cependant, on remarque que ces valeurs diminuent rapidement pour se rapprocher d'un rapport égal à 1, ce qui laisse supposer que la zone de risque est limitée à la zone proximale du rejet.

3.3.4. Substances pharmaceutiques

Cette étude exploratoire porte sur quelques composés choisis car représentant des médicaments fortement consommés d'après les recherches bibliographiques effectuées, donc plus susceptibles que d'autres de se retrouver dans les effluents d'une STEP.

Ce choix repose sur l'expérience en la matière du LPTC, validé par plusieurs études de ce type et correspond également aux capacités analytiques du laboratoire.

Ces substances ont été étudiées dans la phase dissoute, dans le particulaire lié aux prélèvements d'eau et dans le sédiment. Le plan d'échantillonnage a été présenté au chapitre 2.4.

Voir Vol 2, Carte 8 Concentrations en substances médicamenteuses.

a. Contamination de la phase dissoute

Les concentrations mesurées dans la calanque de Cortiou sont globalement très élevées, avec cependant une gamme de variation très importante selon les composés.

Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (Aspirine, diclofénac, naproxène, ibuprofène et kétoprofène), le paracétamol et la caféine sont présents à de très fortes concentrations, de l'ordre du µg/L (Figure 55). Pour le paracétamol, ces concentrations vont jusqu'à 250 µg/L.

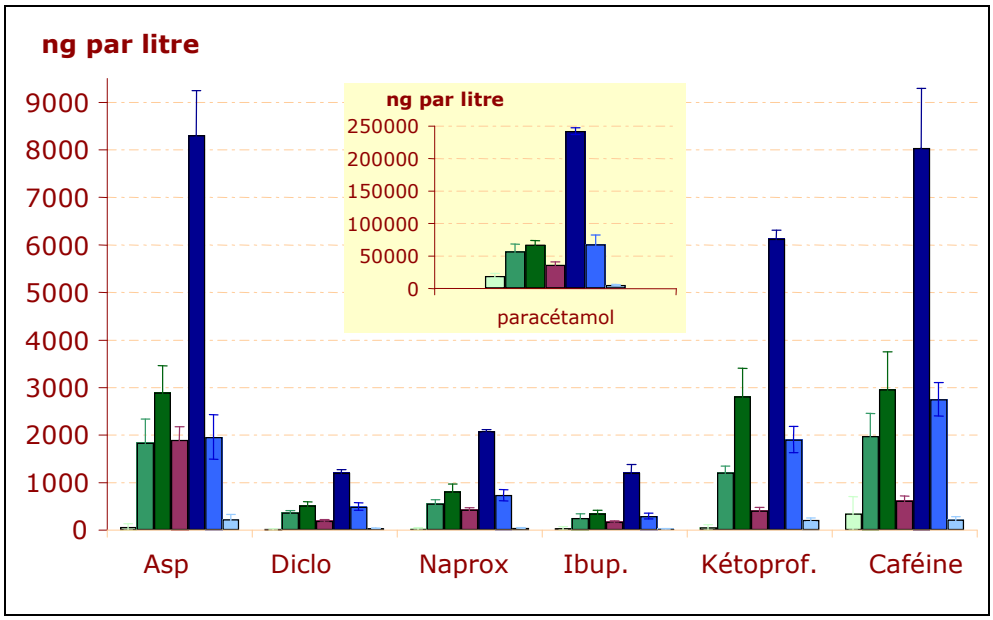


Figure 55 : Concentrations en anti-inflammatoires dans la calanque de Cortiou.

Pour les antidépresseurs (amitriptiline, diazépam, nordiazépam, carbamazépine) et l'hypolipémiant, (le gemfibrozil) les concentrations sont plus faibles, de l'ordre de la dizaine de ng/L, mais ces niveaux sont plus élevés que ceux présentés dans les publications, même pour des rejets de stations d'épuration, hormis pour la carbamazépine, parfois mesurées jusqu'à 6 µg/L.

Ces niveaux de concentrations sont représentatifs de la consommation de chaque composé : la caféine provient majoritairement de la consommation de boissons, les anti-inflammatoires et autres antipyrétiques sont des composés fortement utilisés, sans prescription médicale et avec des prises journalières comprises entre 100 et 6000 mg. Par opposition, les antidépresseurs et les hypolipémiants sont des composés moins consommés quantitativement, car d'usage moins

répandu, avec prescription médicale et avec des prises beaucoup moins importantes (de l'ordre de 10 à 1000 mg par jour).

La contamination de la Calanque de Cortiou ne semble pas affectée par la dégradation des composés dans la station d'épuration. Les composés les plus dégradables dans les stations (aspirine, ibuprofène, caféine) sont aussi présents que les composés beaucoup plus persistants (diclofénac, kétoprofène…). Le paracétamol par exemple est un composé très sensible aux traitements des stations d'épuration, montrant un abattement généralement supérieur à 95 % en présence d'un traitement secondaire biologique.

Le type de traitement actuel de la station ainsi que le grand nombre d'habitant raccordé explique les fortes teneurs mesurées.

b. Répartition spatiale

Voir Carte 3 pour le positionnement des points de prélèvement. Le point 0 est au droit du rejet, les points 1, 2, 3 forment une première radiale vers le sud ouest, les points 4, 5,6 forment à partir du point 2 une seconde radiale plus éloignée du rejet et orientée au sud.

A noter les concentrations généralement plus élevées au point 2, pour tant plus loin du rejet que les points 0 et 1.

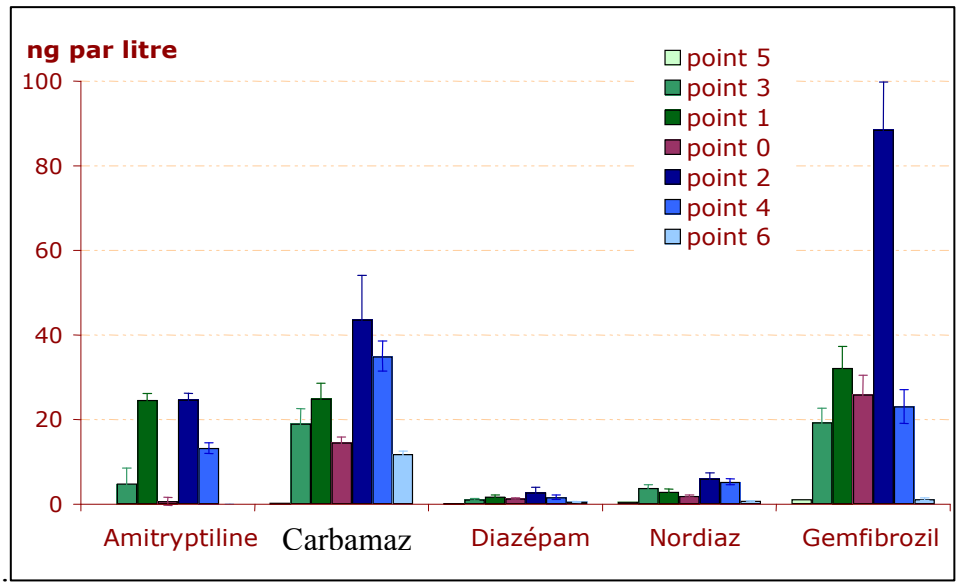
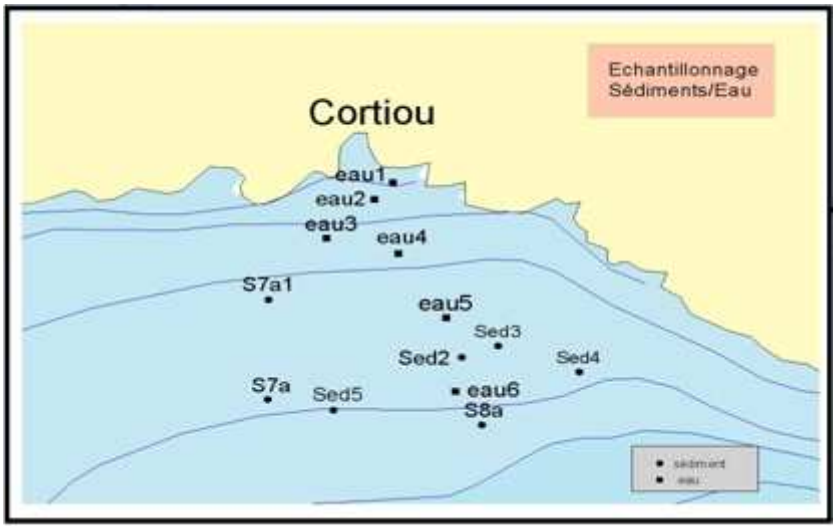


Figure 56 : Concentrations en antidépresseurs et hypolipémiant



Carte 3 : Localisation des sites de prélèvements

c. Contamination de la phase particulaire

La concentration dans la phase particulaire a été mesurée sur l'ensemble des points de prélèvement. La concentration des particules en composés pharmaceutiques, de l'ordre plusieurs centaines de ng/g (Figure 57), semble relativement élevée, par rapport aux quelques mesures de ce type réalisées, principalement par le LPTC.

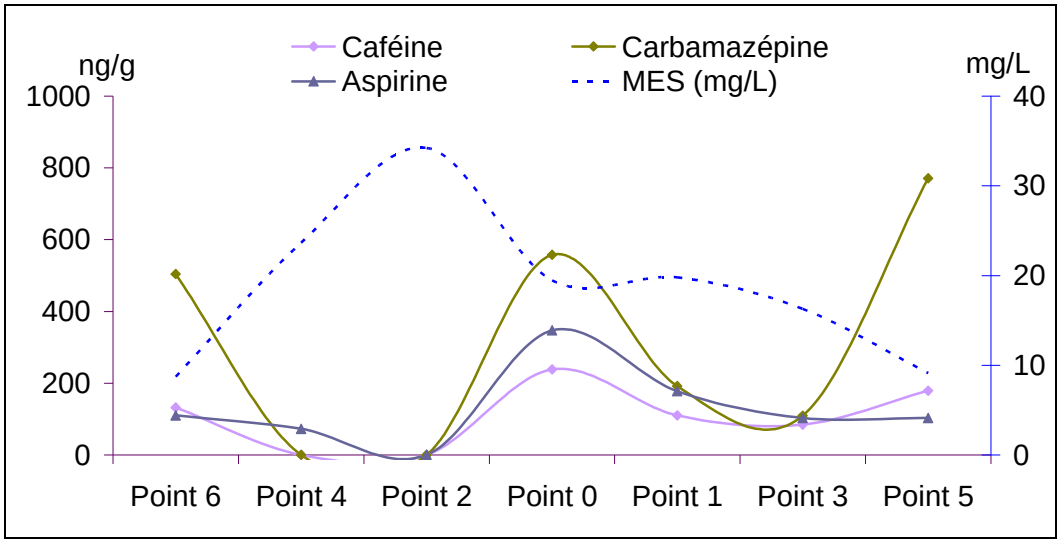


Figure 57 : Concentrations exprimées en ng par gramme de particules.

Cependant, cette même concentration ramenée en ng / litre d'eau devient quasiment négligeable, compte-tenu de la charge particulaire relativement des eaux de le secteur de Cortiou le jour du prélèvement, de l'ordre de quelques ng par litre (Figure 58).

Dans ce contexte, la phase dissoute joue un rôle prépondérant dans le niveau global de contamination. Néanmoins, la phase particulaire peut jouer un rôle important dans la dissémination de la pollution et dans la contamination des organismes aquatiques.

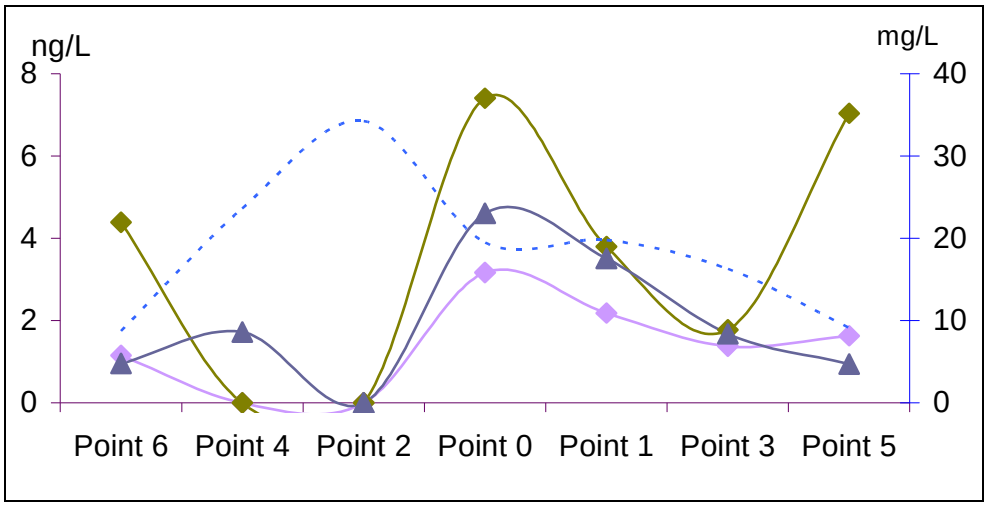


Figure 58 : Concentrations exprimées en ng par litre d'eau.

d. Contamination du compartiment sédimentaire

La complexité de cette matrice, possédant une très forte teneur en matière organique (rejetée par la station d'épuration), rend difficile l'analyse, en présence de nombreux interférents et une augmentation de la limite de détection. Seuls quelques composés ont été détectés dans les sédiments : la caféine, l'aspirine et la carbamazépine, composés présents dans la phase particulaire. La carbamazépine, composé très persistant dans l'environnement et la caféine, l'aspirine et le kétoprofène présents à de forte teneur dans l'eau sont les composés majoritairement retrouvés. Malgré sa présence dans l'eau, le paracétamol n'est pas retrouvé dans les sédiments. Les phénomènes de biodégradation dans le milieu naturel, sa faible hydrophobicité et les difficultés de dosage de ce composé dans les matrices complexes, peuvent expliquer ce phénomène.

e. Conclusion et perspectives

La contamination secteur de Cortiou en substances pharmaceutiques est avérée, même si des études complémentaires seraient nécessaires, en particulier des mesures dans les effluents, en différentes conditions. En effet, la variabilité des apports, des conditions climatiques (affectant le fonctionnement de la station d'épuration), peuvent faire varier considérablement la composition des effluents. En niveau, la phase dissoute prédomine la phase particulaire, résultat conforme aux travaux du LPTC dans d'autres sites. Peu d'études concernent à l'heure actuelle le compartiment particulaire, alors que son rôle dans la dissémination de la pollution et dans la contamination potentielle des organismes marins n'est pas à exclure.

Concernant le sédiment, une étude plus approfondie de ce compartiment complexe, important dans l'étude du devenir biogéochimique des composés pharmaceutiques dans les écosystèmes aquatiques, serait à envisagée. De même, la composante biologique n'a pas été évaluée. Compte-tenu de la fragilité du biota des écosystèmes côtiers, il serait intéressant d'évaluer la vulnérabilité des organismes biologiques à ces substances.

L'extension biologique de la station de Marseille devrait conduire à une forte réduction de la concentration de ces substances dans le rejet. Il serait utile de refaire un suivi après la mise en service pour constater l'abattement obtenu.

3.4. Synthèse de l'analyse par contaminants

Cette étude a permis à la fois :

- de rassembler une base bibliographique importante sur les mesures de contaminants publiées concernant le golfe de Marseille, que ce soit dans le cadre de réseau comme le RNO, RINBIO ou d'études particulières comme celles réalisées autour du rejet de Cortiou (*Arfi &al, 2000*), (*CREOCEAN, 2005*);
- de réaliser une large série de mesures dans divers compartiment : sédiment, matière vivante (moule), échantillonneurs passifs (DGT), eau dans certains cas.

Les **contaminants** étudiés concernent la liste suivante :

Contaminants	METROC 2004			Autres sources considérées		
	Moules RINBIO	Sédiment	Eau / DGT	Matière vivante	Sédiment	Eau
Métaux						
Pb						
Cd						
Hg						
Ni						
Ag			DGT			
Co			DGT			
Cr			DGT			
Cu			DGT			
Composés organiques						
HAP						
HCH (Pesticides)						
DDT						
PCB						
Dioxines et Furanes						
Composés Organo bromés et alkylphénols						
Contaminants émergents						
Alkyl phénols polyethoxyles			Eau			
Substances pharmaceutiques			Eau			

Ces résultats ont été comparés aux **référentiels** existants. Ces référentiels ne sont disponibles que pour les contaminants classiques. Ces référentiels sont souvent des « lignes de bases » issues de mesures antérieures, permettant de comparer des résultats entre eux (voir en particulier *Claisse & al, 2006*). Peu de référentiels normatifs adaptés au milieu marin sont actuellement disponibles, faisant le lien entre concentration et effets toxicologiques, à l'exemple de ce qui existe pour les denrées par exemple. C'est l'objectif des Normes de Qualité Environnementales développées dans le cadre de la DCE, qui n'ont pas pu être réellement utilisées par la présente étude.

Les NQE, qui concernent un quarantaine de substances chimiques dont la plupart des substances de la liste METROC, sont encore à l'état de projet édités postérieurement à la campagne

METROC et font l'objet de débats scientifiques dont l'issue n'est pas encore connue. Les NQE porteront sur l'eau. Des méthodes de conversion eau sédiment et eau matière vivante ont été développées (*James & al, 2006*). Ces méthodes présentent des limites qui les rendent pour l'instant peu applicables.

Il est recommandé de compléter cette étude par une comparaison des résultats obtenus aux NQE lorsque celles-ci seront applicables.

Les résultats forts par contaminants sont les suivants :

Plomb

Il présente un niveau extrêmement élevé dans les sédiments, atteignant 573 mg/kg dans la zone de Cortiou, soit très largement au delà du seuil du niveau N2 de GEODE (200 mg/kg, grille pourtant établie pour des sédiments portuaires). Des concentrations importantes, dans la classe supérieure du RLM ont été également mesurées au niveau des Goudes et en rade Nord. Ces concentrations sont cependant faibles comparées à celles considérables mesurées dans les sédiments du port par le REPOM, atteignant près de 2 300 mg/kg. Pour l'ensemble du golfe, la comparaison avec les mesures antérieures, en particulier le RNO 1994, fait apparaître une tendance à la stabilité voire à l'augmentation. Cette tendance est en contradiction avec celle généralement constatée sur l'ensemble du littoral depuis les restrictions concernant l'usage des carburants au plomb.

L'analyse de la masse d'eau par les DGT révèle une forte concentration en plomb pour les mêmes zones que pour les sédiments.

Assez paradoxalement, les mesures dans les moules en cage révèlent un ensemble assez homogène avec un niveau faible général comparé aux classes RINBIO 2003. Ces résultats sont significativement inférieurs avec ceux mesurés par le RNO MV pour la station de Pomègue Est (Frioul), dont la médiane est la plus élevée de France pour la période 2000-2004 (*Claisse D., 2006*). Il est possible que les moules en cage n'aient pas atteint un équilibre stable dans les conditions de la campagne 2004.

Les causes de la contamination au plomb du golfe de Marseille est une problématique majeure qui mériterait de faire l'objet d'une étude détaillée.

Cadmium

Les niveaux en cadmium sont généralement bas pour tous les compartiments, à l'exception des stations sédiment à proximité du rejet de Cortiou où les concentrations sont particulièrement élevées et excédent largement le seul du niveau N2 de Géode.

Mercure

Alors que les mesures RINBIO et DGT sont relativement homogènes et ne montrent pas de contamination particulière, les sédiments marquent un pic très élevé dans la zone du rejet de Cortiou et un pic relatif en rade nord. Ces valeurs sont en croissance par rapport aux mesures du RNO 1994.

Nickel

L'analyse des divers compartiments révèle que la contamination en nickel est modérée dans le golfe de Marseille, avec cependant une fixation significative par les DGT.

Argent, cobalt, chrome, cuivre

Ces contaminants ont été seulement mesurés au moyen de DGT. Pour l'argent, les mesures montrent de grands écarts de concentration, avec un pic dans la zone du rejet de Cortiou. Les autres contaminants mesurés par le DGT, certains à titre expérimental comme le cobalt, ne

révèlent pas de problématique particulière. Ces résultats sont cohérents avec ceux du RNO MV (2000-2004) qui mesure argent, chrome et cuivre.

HAP

Même si les mesures réalisées en 2004 dans le sédiment montrent une diminution depuis 1994 (RNO), la contamination dans le golfe reste importante, avec des pics élevés à l'entrée du port de commerce (17 mg/kg p.s.), au droit des Goudes (10 mg/kg), en rade sud et dans la zone du rejet de Cortiou (9 mg/kg). La contamination particulière de la zone de Marseille mesurée dans les moules apparaît dans les résultats de Mytilos 2004 (*Andral B. & al, 2006*), par comparaison aux stations espagnoles et italiennes de cette campagne. Les HAP sont donc une problématique importante de la contamination du Golfe de Marseille. La contamination marquée en rade sud, dont l'origine est moins évidente, serait à étudier en particulier.

Pesticides

Le lindane ne présente pas de niveaux significatifs dans le golfe de Marseille.

Par contre, des contaminations importantes en DDT et métabolites ont été mesurées dans le sédiment, même si les niveaux ont diminués de façon importante depuis 1994 (RNO). Les pics se situent dans la zone du rejet de Cortiou, mais aussi dans le secteur des Goudes et en rade Sud. Il y a clairement des apports par les rejets urbains mais aussi probablement par l'Huveaune, à approfondir. Ces niveaux sont toutefois inférieurs à ceux rencontrés dans les étangs palavasiens et en Camargue (*Claisse D., 2006*).

PCB

Pour les deux congénères mesurés, le CB138 et le CB153, les pics mesurés dans les sédiments se situent dans la zone du rejet de Cortiou, et dans une moindre mesure, dans la rade nord et les Goudes. En ce qui concerne la matière vivante, on constate un pic relatif dans la rade sud à l'embouchure de l'Huveaune.

Dioxines et furanes

PCDD et PCDF ont été mesurés pour la première fois dans un réseau de type RINBIO, pour seulement 5 stations de la campagne METROC, compte tenu des coûts analytiques très élevés de ces mesures. Si les résultats sont largement inférieurs à ceux obtenus par l'Ifremer en Baie de Seine (*Abarnou A., 2001*), il faut noter que les niveaux les plus élevés ont été obtenus de façon nette pour la station M4 située en face de l'embouchure de l'Huveaune. Par ailleurs, ces contaminants ont été mesurés dans la cadre de la campagne d'intercalibration transfrontalière MYTLOS 2004 portant sur une quarantaine de stations réparties sur les littoraux de la Méditerranée nord occidentale. Alors que les niveaux mesurés sont entre 0.5 et 1.0 pg/g p.s., le pic enregistré sur le station M4 approche les 3.0 pg/g p.s. Ce résultat, qui serait à confirmer, indiquerait une problématique particulière pour ces contaminants en rade sud.

Contaminants émergents

Dans le cadre de METROC, il a été mesuré par le LPTC (Université de Bordeaux I / CNRS) à titre exploratoire deux familles de contaminants dans le panache du rejet de Cortiou :

- Les Alkylphenols-polyethoxyles (APnEO), qui font partie des surfactants non ioniques
- Plusieurs familles de substances pharmaceutiques d'usage courant : anti-inflammatoires, antidépresseurs, hypolipémiant, caféine…

Les APnEO ont été retrouvés à des concentrations élevées, laissant supposer des effets biologiques dans la zone proximale du rejet, avec toutefois une diminution forte des concentrations avec la distance.

Certaines substances pharmaceutiques ont été retrouvées en quantités élevées à très élevées, à un niveau inattendu par rapport à quelques mesures semblables réalisées sur des rejets urbains pour le paracétamol.

Ces résultats obtenus en milieu marin demanderaient d'une part confirmation et d'autre part des comparaisons avec des mesures à faire simultanément sur les effluents. La mise en service prochaine de l'étage biologique de la station d'épuration devrait diminuer significativement les apports au milieu marin de ces contaminants.

4. Approche écotoxicologique

4.1. Méthode

Le niveau de contamination du milieu marin (cf carte 5 vol 2) est traditionnellement présenté en termes de concentrations des contaminants chimiques présents dans le milieu. Cependant, ces mesures ne donnent pas une estimation des effets néfastes sur les organismes et sont utilement complétées par des critères biologiques obtenus au moyen de bio-essais.

Parmi les organismes marins utilisés pour évaluer l'impact potentiel des substances ou rejets arrivant dans l'environnement, les embryons et larves de bivalves sont, avec les oursins, parmi les organismes les plus fréquemment employés dans les bio-essais. En effet, les embryons et les larves sont moins tolérants aux polluants que les adultes des mêmes espèces; ils représentent donc les stades critiques pour les tests de toxicité et dès les années 1970, l'utilisation de l'huître japonaise, *Crassostrea gigas* est préconisée pour l'évaluation de la qualité de l'eau de mer. De plus, leur répartition dans les franges d'eaux côtières ainsi que leur importance commerciale font des bivalves des espèces de choix pour la réalisation de bio-essais.

Les résultats de ces bio-essais permettent de déterminer les seuils de toxicité potentielle des substances susceptibles d'arriver dans le milieu marin, de manière accidentelle ou chronique, ainsi que la «qualité biologique» d'un milieu ou la toxicité potentielle d'une eau de rivière ou d'un rejet arrivant en mer.

Le bio-essai choisi est basé sur l'emploi de la phase du développement embryo-larvaire de l'huître creuse ; simple, rapide et d'un coût raisonnable, il est utilisé en routine pour l'évaluation des anomalies de développement dues à la toxicité potentielle de substances et de mélanges présents dans de l'eau de mer. Il est ainsi possible de rechercher la toxicité potentielle d'échantillons d'eaux marines, de cours d'eau, d'effluents aqueux (urbains, agricoles, industriels...) ou d'extraits aqueux de sédiments ou de pétroles contenant des substances chimiques susceptibles d'être relarguées dans la colonne d'eau lors de leur remise en suspension ou de leur déversement et séjour en mer. Les résultats des tests de toxicité des sédiments utilisés correspondent aux toxicités globales, maximales, observables dans la colonne d'eau à proximité du fond pouvant provoquer des problèmes de recrutement d'organismes marins ou des mortalités ponctuelles massives. Ce risque provient d'une part de la capacité des contaminants (en particulier les métaux et composés organiques hydrophobes) à s'adsorber et/ou à se complexer avec les particules en suspension transférant ainsi les contaminants de la colonne d'eau vers le sédiment et d'autre part, de la capacité du sédiment superficiel à être remis en suspension sous l'effet d'événement climatique important associé à la faible profondeurs. Les sédiments ainsi remis en suspension peuvent restituer à la colonne d'eau environnante une fraction importante de l'ensemble des contaminants initialement présents. *(Adapté de Quiniou F. et al, 2005).*

4.2. Résultats et synthèse

Les résultats des mesures écotoxicologiques utilisant le test de développement embryonnaire des huîtres *Crassostrea gigas* démontrent que le golfe de Marseille apparaît, au moins dans les parties les moins littorales, dans un bon état vis avis de la toxicité totale environnementale des sédiments, avec des résultats de toxicités le plus souvent faibles. Voir Carte 4, volume 2.

Cependant il existe deux zones franchement affectées : le débouché du rejet de Cortiou et la zone des ports en rade Nord.

Les toxicités maximales mesurées se rencontrent au niveau du débouché des rejets de Cortiou (jusqu'à 100% de larves anormales). Dans cette zone, la toxicité est confinée à une zone très

proche de l'émissaire, pour se diluer très rapidement sur quelques centaines de mètres. Cette dilution rapide montre la capacité dispersive de la zone.

Une forte toxicité est également relevée dans la rade Nord et principalement dans la partie proche du port. Cette zone est soumise aux apports du port et/ou de la ville et à probablement une capacité de dispersion plus faible que la zone précédente.

Sur la base des résultats obtenus, une caractérisation des apports permettrait de mettre en évidence la nature des polluants responsables des toxicités mises en évidence. De même, des mesures sur des prélèvements beaucoup plus proches de la côte et directement dans les sources d'apport des pollutions permettraient de mieux localiser les zones de toxicité.

5. Synthèse par masses d'eau de la DCE

5.1. Introduction

Après une approche de la contamination de la rade de Marseille par contaminant et sous l'aspect écotoxicologique, il est apparu pertinent de présenter une approche zonale des résultats obtenus, en utilisant les Masses d'eau définies dans le cadre de la DCE. A titre d'information, il est rappelé l'état et les facteurs de risque de non attente du bon état, pour les aspects « Qualité physico-chimique estimée en 2015 », tel que présenté dans l'annexe géographique de l'état des lieux adopté en mars 2005 par le Comité de Bassin Rhône Méditerranée.

Les points de mesure utilisés pour le projet METROC appartiennent à 5 masses d'eau DCE. Il s'agit des masses d'eau Côte Bleue (C05), Petite rade de Marseille (C06a), « de la pointe d'Endoume au Cap Croisette et îles du Frioul (C06b), Iles de Marseille hors Frioul (C07a), « du cap Croisette au Bec de l'Aigle » (C07b).

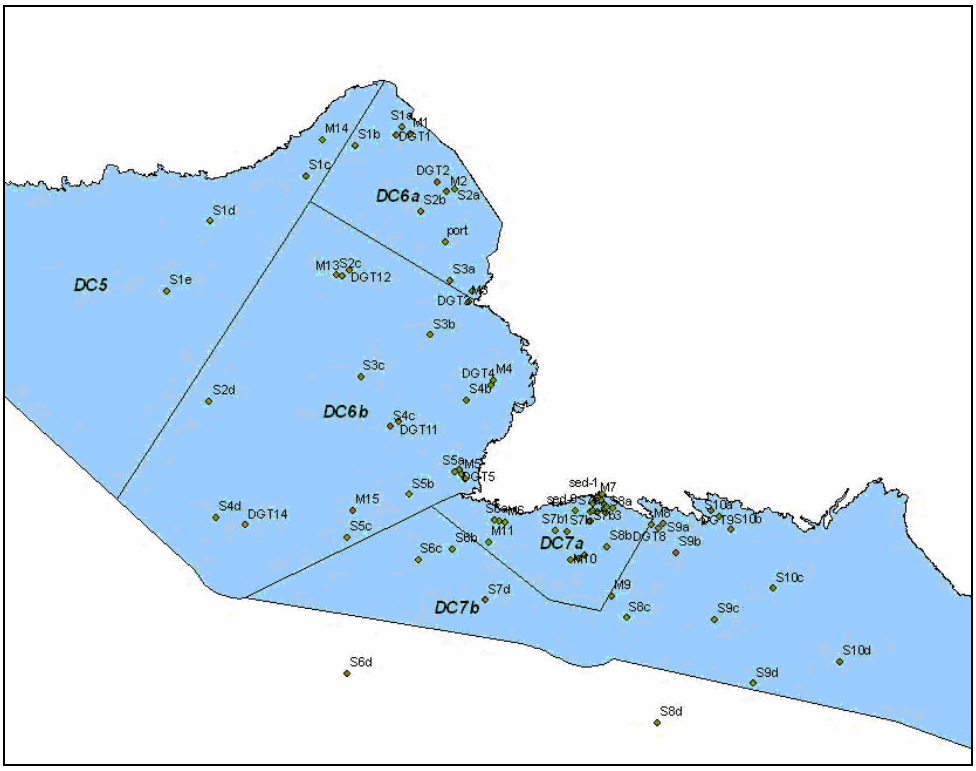
A noter que le golfe de Marseille tel que défini par convention pour cette étude ne correspond pas tout à fait à l'emprise des masses d'eau correspondantes :

- A l'ouest, la DC5 va jusqu'au Cap Couronne, alors que la zone d'étude est limitée par le Cap Méjean
- A l'est, la DC7b va jusqu'à La Ciotat alors que la zone d'étude est limitée par la Pointe de Castel Viel.

stations de prélèvement			masses d'eau DCE
sédiments	biote	DGT	
S1c	M14		FRDC05
S1d			
S1e			
S1a	M1	DGT1	FRDC06a
S1b			
S2a			
S2b	M2	DGT2	
S3a			
port			
S2c	M3	DGT3	FRDC06b
S2d		DGT4	
S3b	M4	DGT5	
S3c			
S4b	M5	DGT11	
S4c			
S4d	M13	DGT12	
S5a			
S5b	M15	DGT13	
S5c			

stations de prélèvement			masses d'eau DCE
sédiments	biote	DGT	
S6a	M6	DGT6	FRDC07a
S7b1			
S7b	M7		
S7b2			
S7b3	M8		
S8b			
S7a	M10	DGT7	
S7a1			
S8a	M11		
S6b	M9	DGT8	FRDC07b
S6c			
S6d			
S7d			
S8c			
S8d			
S9a			
S9b		DGT9	
S9c			
S9d			
S10a			
S10b			
S10c			
S10d			

Tableau 12: Correspondances entre les stations de mesure et les masses d'eau DCE



Carte 4: Stations de mesure et masses d'eau DCE

5.2. Analyse par masses d'eau

5.2.1. Masse d'eau C05 : Côte bleue

Caractérisation Etat des lieux :

- Risque NABE (Non atteinte du bon état en 2015) : Doute
- Pré-identification en masse d'eau fortement modifiée : non
- Matière organique et oxydables : très bonne
- Matières en suspension : bonne
- Métaux lourds : bonne
- Pesticides : bonne
- Autres polluants organiques : bonne

4 stations METROC concernent la masse d'eau :

- 3 stations de prélèvement de sédiments
- 1 station de moules

Sur l'ensemble des stations METROC sédiment situées dans cette masse d'eau, les concentrations en plomb et en mercure atteignent l'état 3 de cette grille. Pour les autres contaminants, l'état de contamination le plus souvent atteint est l'état 2 et seules les

concentrations mesurées en cadmium et DDE sont inférieures au niveau de base de la grille RLM.

Par rapport au référentiel d'évaluation utilisé (grille RINBIO 2003), les stations de moules présentent une moindre contamination, généralement au niveau de base, à l'exception des PCB, au niveau modéré.

5.2.2. Masse d'eau C06a : Petite rade de Marseille

Caractérisation Etat des lieux :

- Risque NABE (Non atteinte du bon état en 2015) : fort
- Pré-identification en masse d'eau fortement modifiée : oui
- Matière organique et oxydables : moyenne
- Matières en suspension : moyenne
- Métaux lourds : moyenne
- Pesticides : moyenne
- Autres polluants organiques : mauvaise

10 stations METROC concernent la masse d'eau :

- 6 stations de prélèvement de sédiments
- 2 station de moules
- 2 stations DGT

Les résultats confirment la pollution de la masse d'eau, la plupart des stations sédiment de la zone révélant des niveaux très élevés en plomb, mercure, DDT, DDD, PCB, HAP. Les résultats obtenus dans les moules sont moins négatifs puisque seuls les PCB dépassent le niveau « modéré » de contamination.

De façon cohérente, l'approche écotoxicologique révèle un gradient de positivité de plus en plus fort en se rapprochant de la zone portuaire, ce qui n'a rien d'étonnant au regard des résultats très élevés obtenus par le REPOM.

5.2.3. Masse d'eau C06b : de la Pointe d'Endoume au Cap Croisette et îles du Frioul

Caractérisation Etat des lieux :

- Risque NABE (Non atteinte du bon état en 2015) : fort
- Pré-identification en masse d'eau fortement modifiée : oui
- Matière organique et oxydables : moyenne
- Matières en suspension : moyenne
- Métaux lourds : moyenne
- Pesticides : moyenne
- Autres polluants organiques : mauvaise

21 stations METROC concernent cette vaste masse d'eau :

- 10 stations de prélèvement de sédiments
- 5 station de moules
- 6 stations DGT

Les sédiments présentent des concentrations élevées en plomb et mercure.

Moules et sédiments confondus, les concentrations mesurées en DDT, DDE, DDD et PCDB n'atteignent généralement pas le niveau le plus élevé des classifications, excepté pour les stations S4c et S5a situées au large de la rade sud, et la station M4 située à l'embouchure de l'Huveaune. Pour les HAP, alors que les stations sédiment situées le long des radiales 2, 3 et 4 révèlent des concentrations faibles en contaminants, les stations S5a et S5b indiquent des niveaux importants.

5.2.4. Masse d'eau C07a : îles de Marseille hors Frioul

Caractérisation Etat des lieux :

- Risque NABE (Non atteinte du bon état en 2015) : doute
- Pré-identification en masse d'eau fortement modifiée : oui
- Matière organique et oxydables : bonne
- Matières en suspension : bonne
- Métaux lourds : moyenne
- Pesticides : moyenne
- Autres polluants organiques : moyenne

Seize stations METROC concernent la masse d'eau, qui inclut le secteur du rejet de Cortiou :

- 9 stations de prélèvement de sédiments
- 5 station de moules
- 2 stations DGT

Les niveaux mesurés sont généralement très élevés. L'existence d'un ensemble conséquent de mesures réalisées à l'occasion des études réglementaires du rejet de Cortiou permet de mettre en perspective les mesures réalisées dans le cadre de cette étude.

Métaux : La contamination des sédiments par le plomb, le mercure et le cadmium à proximité de l'émissaire est confirmée. Les données obtenues sont en cohérence avec les précédentes études (*Arfi et al. 2000, CREOCEAN 2005*) montrent des concentrations élevés. A moins de 1 km du rejet, des niveaux de 300 $mg.kg^{-1}$ pour le plomb, 5 $mg.kg^{-1}$ pour le cadmium, 7 $mg.kg^{-1}$ pour le mercure. Au delà de cette zone s'étendant à 1 km du point de rejet, les niveaux diminuent rapidement (concentration divisées par 5 à 10 à 2km de l'émissaire).

PCB : les mesures de 2004 dans la matière vivante confirment les niveaux de contamination modérés à élevés observés dans la zone avec un pic à 36,6 $\mu g.kg^{-1}$ pour le CB 153 à proximité du point de rejet. Ceci laisse à penser que des apports de PCB (substance interdite à la production depuis 1987) par les effluents urbains à la mer subsistent. Les niveaux observés sont cependant nettement plus faibles que ceux observés (cité par *Arfi et al. 2000*) avant la mise en place du traitement des rejets (jusqu'à 900 $\mu g.kg^{-1}$ pour la somme des 7 PCB indicateurs).

Dans les sédiments, les niveaux observés en 2004 sont comparables à ceux mentionnés dans l'étude CREOCEAN de 2005 et cohérents avec ceux cités par Arfi et al. L'existence d'une tâche

fortement contaminée (> 400 µg.kg^{-1} pour le CB153 et > à 280 µg.kg^{-1} pour le CB138) dans un rayon d'environ 1 km est confirmée. Les niveaux décroissant ensuite rapidement lorsque l'on s'éloigne du rejet (concentrations 20 fois moindres mesurées à 2 km). La mise en perspective temporelle des observations (cf. *Arfi et al.*) montre que la décroissance des niveaux qui s'est produite après l'entrée en fonction de la STEP semble atteindre un plateau et se stabiliser.

HAP : Près du rejet, une pollution significative des sédiments par les HAP est observée dans un rayon de 1km (> 7500 µg.kg^{-1} pour la somme des 16 HAP, > 1000 µg.kg^{-1} pour le benzo (b)fluoranthène et le benzo (a) pyrène). Ces données sont similaires à celles mentionnées dans le rapport CREOCEAN. Les radiales indiquent une décroissance quand on s'éloigne de l'émissaire (concentrations 4 fois moindres à 2 km). Une zone de contamination forte se retrouve cependant à 1 km à l'ouest de l'île de la Jarre (> 7500 µg.kg^{-1} pour la somme des 16 HAP). Cette observation tend à confirmer qu'une fraction des sédiments se concentre au sud-ouest du plateau des Chèvres sous l'effet de l'hydrodynamisme local.

Contaminants émergents : Les mesures exploratoires réalisées dans le cadre de cette étude pour les akylphénols-polyéthoxylés et certaines substances pharmaceutiques ont montrés des contaminations très élevées à surprenantes (paracétamol) dans la zone proximale du rejet, avec des effets biologiques négatifs probables. Ces mesures devraient être confirmées, en les confrontant à des mesures simultanées à réaliser sur les apports.

Pour cette masse d'eau, les niveaux de contamination élevés observés dans le sédiment à proximité du rejet conduisent à recommander d'évaluer les niveaux de certains contaminants dans les espèces de poissons de la zone (en particulier les espèces se nourrissant d'organismes benthiques).

5.2.5. Masse d'eau C07b : de Cap de croisette au Bec de l'Aigle

Caractérisation Etat des lieux :

- Risque NABE (Non atteinte du bon état en 2015) : faible
- Pré-identification en masse d'eau fortement modifiée : non
- Matière organique et oxydables : très bonne
- Matières en suspension : très bonne
- Métaux lourds : bonne
- Pesticides : bonne
- Autres polluants organiques : bonne

Dix-sept stations METROC concernent la masse d'eau C07b :

- 14 stations de prélèvement de sédiments
- 1 station de moules
- 2 stations DGT

Cette masse d'eau ne contient que deux stations sédiment pour lesquelles le niveau est atteint le plus élevé de la classification RLM : les celles situées entre Cortiou et l'île Maire. Elles présentent l'état 2 ou 3 du RLM pour tous les contaminants excepté le cadmium. Les mesures réalisées dans les autres stations indiquent des niveaux moyens en plomb, mercure et CB153 et faibles pour les autres contaminants dont les HAP.

5.3. Conclusions de la synthèse par masses d'eau

La synthèse par masses d'eau conduit à identifier trois principales zones d'intérêt :

Sur la façade sud, pour la zone DC 7a, les mesures réalisées dans le cadre de cette étude confirment que les contaminations en métaux (Pb, Hg, Hg), en PCB et en HAP sont de très élevées à élevées, en particulier dans la zone proximale du rejet. Il en est de même pour les contaminations par certaines substances pharmaceutiques et par les alkylpnénols-polyéthoxylés, mesurés de façon exploratoire dans l'eau et les sédiments pour la première fois, et dont les résultats parfois surprenants (paracétamol) devraient être confirmés et confrontés à des mesures dans les effluents pour différentes situations. La contamination de la zone d'influence du rejet de Cortiou (DC7a) est bien documentée notamment grâce aux études dont a fait l'objet le rejet. De façon générale, il apparaît que la décroissance des niveaux dans le sédiment, constatée suite à la mise en service du traitement physico-chimique de la STEP, semble maintenant atteindre un plateau. Il est probable que le niveau général de contamination devrait à nouveau décroitre dans le futur avec la mise en service prochaine de l'étage biologique de la STEP. Dans l'hypothèse d'une réduction forte des apports, le devenir du stock de contaminants présent dans les sédiments superficiels sera alors un facteur principal.

En rade nord, pour la zone DC 6a, les mesures montrent un gradient décroissant vers le large à partir de la zone portuaire où des niveaux extrêmement élevés ont été mis en évidence par le REPOM, en particulier pour le plomb, le mercure, les DDT, les PCB et HAP. Le volet synthèse bibliographique des apports n'a pas signalé d'étude approfondie sur les apports en contaminants issus de la zone portuaire (ce qui ne veut pas dire que ces apports n'ont pas été étudiés). Il est recommandé d'une part de confronter les résultats obtenus avec des mesures de ces apports et d'autre part d'examiner qu'elle est la tendance de ces apports, ainsi que les mécanismes de transfert de l'intérieur des bassins (mesures REPOM) à l'extérieur des digues, notamment la remise en suspension des sédiments par la propulsion des navires.

En rade sud, pour la zone DC 6b, les mesures réalisées dans le cadre de cette étude ont montré une contamination relativement élevée des secteurs correspondants au débouché de l'Huveaune et au littoral des Goudes. Cette contamination est relativement peu documentée, par rapport aux deux zones précédentes, et ses origines possibles restent à préciser selon les contaminants : apports de l'Huveaune en temps de crue, apports par les courants des deux zones précédentes sous l'effet de l'hydrodynamisme…

Le niveau général de contamination élevé du golfe de Marseille et les connaissances acquise dans le cadre du programme MEDICIS sur la contamination de certains poissons conduisent à recommander d'y évaluer le niveau des contaminants dans les poissons, en particulier pour ceux faisant partie des chaînes trophiques pouvant aboutir à des consommations humaines.

6. Synthèse générale

1. Le programme MEDICIS, à l'initiative de l'Ifremer, a pour objet l'étude de l'état et du devenir de la contamination chimique en Méditerranée Occidentale. Dans ce cadre, le projet METROC s'intéresse plus particulièrement aux sources et apports des grandes métropoles, en prenant l'agglomération de Marseille comme pilote. **Ce rapport présente les résultats des travaux de la première phase de ce projet sous la forme d'une synthèse de la contamination chimique du golfe[1] de Marseille.**

Ces résultats concernent :

- une étude bibliographique préliminaire des mesures antérieures réalisées dans le cadre de réseaux de surveillance, d'études et de travaux de recherche et portant sur :
- les apports hydriques potentiellement contaminés au milieu marin,
- la connaissance de la contamination du milieu ;
- un ensemble important de mesures chimiques dans diverses matrices (sédiment, moules en cages, échantillonneurs passifs) sur la base de prélèvements réalisés en 2004 pour les contaminants suivants (liste METROC) : Pb, Cd, Hg, Ni, Ag, Cop, Cr, Cu, HAP, HCH (pesticides), DDT, PCB, Dioxines et Furanes, certains composés organobromés et alkylphénols. Cet ensemble a été complété par une évaluation de la toxicité des sédiments par bio-essai. De plus une étude expérimentale portant sur des contaminants dits émergents (Alkylphénols polyethoxyles[2], quelques substances pharmaceutiques) a été conduite dans le panache du rejet de Cortiou.

De façon générale, les résultats obtenus actualisent la connaissance de la contamination chimique du golfe de Marseille pour des contaminants déjà étudiés (Pb, Cd, Hg, Ni, HAP, PCB, DDT) et donnent une première évaluation pour certains contaminants émergents.

2. L'analyse bibliographique des apports hydriques en contaminants au milieu marin, en particulier ceux de la liste METROC, conduit à trois résultats forts :

- Il existe de multiples sources d'information sur les apports hydriques au milieu marin en fonction de leur origine : assainissement et rejets urbains, rejets industriels, cours d'eau. Le ruissellement par temps de pluie a fait l'objet de très peu de mesures. Ces sources sont détenues par les organisations gestionnaires en fonction de leurs compétences : Communauté Urbaine, DRIRE, DDE, Service Maritime / CQEL. La diversité de ces sources et des approches ne permet pas d'obtenir un bilan quantitatif complet des apports à la mer pour les contaminants de la liste METROC.
- Les informations sont issues de résultats de réseaux de suivi et de mesures réalisées dans le cadre d'études ponctuelles, principalement des études d'impact. Il nous a été communiqué qu'une seule étude concernant les mesures de pollution par temps de pluie, qui confirme l'importance des apports en polluants lors d'épisode pluvieux comparés à ceux mesurés par temps sec. Marseille ne semble pas avoir fait l'objet d'une étude approfondie des rejets urbains de temps de pluie comme celle dont a bénéficié la Ville de Nice.
- Ces sources concernent principalement les débits hydriques, les paramètres hydrologiques de base (MES, DBO, DCO, éléments nutritifs) certains métaux lourds

[1] Par convention pour cette étude, le Golfe de Marseille est composé, jusqu'à l'isobathe 100 m, de la Rade nord - du cap Méjean aux îles du Frioul, de la Rade sud - des îles du Frioul au cap Croisette et de la façade sud - du cap Croisette jusqu'à la pointe de Castel-Viel avant Cassis.
[2] Constituants de surfactants non-ioniques

(principalement Hg, Pb, Cd) et les hydrocarbures. Si les métaux lourds de la liste METROC sont à peu près couverts, ce n'est pas le cas de la plupart des contaminants organiques listés.

Cette analyse bibliographique, réalisée principalement par enquête, montre que l'on est loin de pouvoir établir à partir des données disponibles un macro bilan des apports hydriques en contaminants de la liste METROC sur l'ensemble du golfe.

3. L'analyse bibliographique de l'état de la contamination chimique du golfe de Marseille conduit à trois résultats forts :

- L'évaluation de l'état de la contamination chimique du golfe a fait l'objet depuis les années 1970 de nombreuses mesures, portant principalement sur le sédiment et la matière vivante, que ce soit dans le cadre de réseaux comme le RNO, le RINBIO, le REPOM ou d'études particulières.
- Une partie importante de ces mesures est géographiquement concentrée sur des sites d'intérêt particulier : la zone de rejet de Cortiou, qui a été étudiée en détail, en particulier dans le cadre du suivi du rejet et des études d'état « zéro » relatives à l'installation du traitement physico-chimique puis de l'extension biologique de la station, les zones portuaire, dans le cadre du réseau REPOM.
- Les contaminants mesurés sont principalement les métaux lourds et quelques contaminants organiques : HAP, PCB, DDT, détergents.

4. Ce bilan a montré le besoin de disposer de mesures récentes et cohérentes réparties sur l'ensemble du golfe de Marseille, pour la réalisation du projet METROC et dans le cadre de la mise en œuvre de la DCE.

Ces mesures ont été réalisées à partir d'échantillons prélevés au cours de plusieurs campagnes effectuées en 2004, portant sur le sédiment, la matière vivante au moyen de moules en cage (méthode RINBIO), la mise en œuvre d'échantillonneurs passifs (DGT) et pour l'étude exploratoire de contaminants émergents sur l'eau et le sédiment. En parallèle, la toxicité des sédiments a été évaluée par un bio-essai (développement embryo-larvaire d'huîtres).

Ces résultats sédiments et matière vivante ont été comparés aux **référentiels** existants. Ces référentiels ne sont disponibles que pour les contaminants classiques. Ces référentiels sont souvent des « lignes de bases » issues de mesures antérieures, permettant de comparer des résultats entre eux. Peu de référentiels normatifs adaptés au milieu marin sont actuellement disponibles, faisant le lien entre concentration et effets toxicologiques, à l'exemple de ce qui existe pour les denrées par exemple. C'est l'objectif des Normes de Qualité Environnementales développées dans le cadre de la DCE, qui n'ont pas pu être utilisées par la présente étude.

Il est recommandé de poursuivre l'interprétation des résultats obtenus pour le sédiment et la matière vivante en utilisant les NQE, lorsque les méthodes de conversion et les niveaux de référence seront disponibles.

Les résultats obtenus ont été analysés par contaminants et par masses d'eau de la DCE.

5. Les résultats forts par contaminants sont les suivants :

Plomb

Il présente un niveau extrêmement élevé dans les sédiments, atteignant 573 mg/kg dans la zone de Cortiou, soit très largement au delà du seuil du niveau N2 de GEODE (200 mg/kg). Des concentrations importantes, dans la classe supérieure du RLM ont été également mesurées au niveau des Goudes et en rade Nord. Ces concentrations sont cependant faibles comparées à celles considérables mesurées dans les sédiments du port par le REPOM, atteignant près de 2 300 mg/kg. Pour l'ensemble du golfe, la comparaison avec les mesures antérieures, en particulier le RNO 1994, fait apparaître une tendance à la stabilité voire à l'augmentation. Cette tendance est en contradiction avec celle généralement constatée sur l'ensemble du littoral depuis les restrictions concernant l'usage des carburants au plomb.

L'analyse de la masse d'eau par les DGT révèle une forte concentration en plomb pour les mêmes zones que pour les sédiments.

Assez paradoxalement, les mesures dans les moules en cage révèlent un ensemble assez homogène avec un niveau faible général comparé aux classes RINBIO 2003. Ces résultats sont significativement inférieurs avec ceux mesurés par le RNO MV pour la station de Pomègue Est (Frioul), dont la médiane est la plus élevée de France pour la période 2000-2004. Il est possible que les moules en cage n'aient pas atteint un équilibre stable dans les conditions de la campagne 2004.

Les causes de la contamination au plomb du golfe de Marseille est une problématique majeure qui mériterait de faire l'objet d'une étude détaillée.

Cadmium

Les niveaux en cadmium sont généralement bas pour tous les compartiments, à l'exception des stations sédiment à proximité du rejet de Cortiou où les concentrations sont particulièrement élevées et excédent largement le seul du niveau N2 de Géode.

Mercure

Alors que les mesures RINBIO et DGT sont relativement homogènes et ne montrent pas de contamination particulière, les sédiments marquent un pic très élevé dans la zone du rejet de Cortiou et un pic relatif en rade nord. Ces valeurs sont en croissance par rapport aux mesures du RNO 1994.

Nickel

L'analyse des divers compartiments révèle que la contamination en nickel est modérée dans le golfe de Marseille, avec cependant une fixation significative par les DGT.

Argent, cobalt, chrome, cuivre

Ces contaminants ont été seulement mesurés au moyen de DGT. Pour l'argent, les mesures montrent de grands écarts de concentration, avec un pic dans la zone du rejet de Cortiou. Les autres contaminants mesurés par le DGT, certains à titre expérimental comme le cobalt, ne révèlent pas de problématique particulière. Ces résultats sont cohérents avec ceux du RNO MV (2000-2004) qui mesure argent, chrome et cuivre.

HAP

Même si les mesures réalisées en 2004 dans le sédiment montrent une diminution depuis 1994 (RNO), la contamination dans le golfe reste importante, avec des pics élevés à l'entrée du port de commerce (17 mg/kg p.s.), au droit des Goudes (10 mg/kg), en rade sud et dans la zone du rejet de Cortiou (9 mg/kg). La contamination particulière de la zone de Marseille mesurée dans les moules apparaît dans les résultats de MYTILOS 2004, par comparaison aux stations espagnoles et italiennes de cette campagne. Les HAP sont donc une problématique importante de la contamination du Golfe de Marseille. La contamination marquée en rade sud, dont l'origine est moins évidente, serait à étudier en particulier.

Pesticides

Le lindane ne présente pas de niveaux significatifs dans le golfe de Marseille.

Par contre, des contaminations importantes en DDT et métabolites ont été mesurées dans le sédiment, même si les niveaux ont diminués de façon importante depuis 1994 (RNO). Les pics se situent dans la zone du rejet de Cortiou, mais aussi dans le secteur des Goudes et en rade Sud. Il y a clairement des apports par les rejets urbains mais aussi probablement par l'Huveaune, à approfondir. Ces niveaux sont toutefois inférieurs à ceux rencontrés dans les étangs palavasiens et en Camargue.

PCB

Pour les deux congénères mesurés, le CB138 et le CB153, les pics mesurés dans les sédiments se situent dans la zone du rejet de Cortiou, et dans une moindre mesure, dans la rade nord et les Goudes. En ce qui concerne la matière vivante, on constate un pic relatif dans la rade sud à l'embouchure de l'Huveaune.

Dioxines et furanes

PCDD et PCDF ont été mesurés pour la première fois dans un réseau de type RINBIO, pour seulement 5 stations de la campagne METROC, compte tenu des coûts analytiques très élevés de ces mesures. Si les résultats sont largement inférieurs à ceux obtenus par l'Ifremer en Baie de Seine, il faut noter que les niveaux les plus élevés ont été obtenus de façon nette pour la station M4 située en face de l'embouchure de l'Huveaune. Par ailleurs, ces contaminants ont été mesurés dans la cadre de la campagne d'intercalibration transfrontalière MYTLOS 2004 portant sur une quarantaine de stations réparties sur les littoraux de la Méditerranée nord occidentale. Alors que les niveaux mesurés sont entre 0.5 et 1.0 pg/g p.s., le pic enregistré sur la station M4 approche les 3.0 pg/g p.s. Ce résultat, qui serait à confirmer, indiquerait une problématique particulière pour ces contaminants en rade sud.

Contaminants émergents

Dans le cadre de METROC, il a été mesuré par le LPTC (Université de Bordeaux I / CNRS) à titre exploratoire deux familles de contaminants dans le panache du rejet de Cortiou :

- Les Alkylphénols-polyéthoxyles (APnEO), qui font partie des surfactants non ioniques
- Plusieurs familles de substances pharmaceutiques d'usage courant : anti-inflammatoires, antidépresseurs, hypolipémiant, caféine…

Les APnEO ont été retrouvés à des concentrations élevées, laissant supposer des effets biologiques dans la zone proximale du rejet, avec toutefois une diminution forte des concentrations avec la distance.

Certaines substances pharmaceutiques ont été retrouvées en quantités élevées à très élevées, à un niveau inattendu par rapport à quelques mesures semblables réalisées sur des rejets urbains pour le paracétamol.

Ces résultats obtenus en milieu marin demanderaient d'une part confirmation et d'autre part des comparaisons avec des mesures à faire simultanément sur les effluents. La mise en service prochaine de l'étage biologique de la station d'épuration devrait diminuer significativement les apports au milieu marin de ces contaminants.

6. La synthèse par masses d'eau de la DCE conduit à identifier trois principales zones d'intérêt :

Sur la façade sud, pour la zone DC 7a, les mesures réalisées dans le cadre de cette étude confirment que les contaminations en métaux (Pb, Hg, Hg), en PCB et en HAP sont de très élevées à élevées, en particulier dans la zone proximale du rejet. Il en est de même pour les contaminations par certaines substances pharmaceutiques et par les alkylphénols-polyéthoxylés,

mesurés de façon exploratoire dans l'eau et les sédiments pour la première fois, et dont les résultats parfois surprenants (paracétamol) devraient être confirmés et confrontés à des mesures dans les effluents pour différentes situations. La contamination de la zone d'influence du rejet de Cortiou a été confirmée par les résultats de l'évaluation de la toxicité des sédiments par bio-essai. Par comparaison aux études dont a fait l'objet cette zone, il apparaît que la décroissance des niveaux dans le sédiment, constatée suite à la mise en service du traitement physico-chimique de la STEP, semble maintenant atteindre un plateau. Il est probable que le niveau général de contamination devrait à nouveau décroitre dans le futur avec la mise en service prochaine de l'étage biologique de la STEP. Dans l'hypothèse d'une réduction forte des apports, le devenir du stock de contaminants présent dans les sédiments superficiels sera alors un facteur principal.

En rade nord, pour la zone DC 6a, les mesures montrent un gradient décroissant vers le large à partir de la zone portuaire où des niveaux extrêmement élevés ont été mis en évidence par le REPOM, en particulier pour le plomb, le mercure, les DDT, les PCB et HAP. Cette contamination a également été confirmée par les résultats de l'évaluation de la toxicité des sédiments par bio-essai. Dans une perspective d'amélioration de la qualité chimique de ce secteur, il est recommandé de mieux connaître les apports en contaminants dans la zone portuaire (niveaux de contamination, tendances temporelles), ainsi que les mécanismes de transfert des contaminants de l'intérieur des bassins à l'extérieur des digues.

En rade sud, pour la zone DC 6b, les mesures réalisées dans le cadre de cette étude ont montré une contamination relativement élevée des secteurs correspondants au débouché de l'Huveaune et au littoral des Goudes. Cette contamination est relativement peu documentée, par rapport aux deux zones précédentes, et ses origines possibles restent à préciser selon les contaminants : apports de l'Huveaune en temps de crue, apports par les courants des deux zones précédentes sous l'effet de l'hydrodynamisme…

Le niveau général de contamination élevé du golfe de Marseille et les connaissances acquise dans le cadre du programme MEDICIS sur la contamination de certains poissons conduisent à recommander d'y évaluer le niveau des contaminants dans les poissons, en particulier pour ceux faisant partie des chaînes trophiques pouvant aboutir à des consommations humaines.

Les **recommandations concernant la poursuite du projet METROC** sont rassemblées au chapitre suivant.

7. Recommandations concernant la poursuite du projet METROC

La présente synthèse est une étape du projet METROC, qui vise à étudier l'état et le devenir des contaminants chimiques issus d'une grande métropole, en prenant Marseille comme pilote. METROC a été décomposé en sous projets dont les objectifs sont rappelés ci-après :

- Apports bruts, au milieu marin littoral, en contaminants issus de la métropole
- Identification du champ moyen de la contamination
- Etude des processus gouvernant le devenir de ces contaminants
- Etablissement d'une synthèse des flux nets de contaminants par modélisation

Cette synthèse porte sur le premier et deuxième sous projet.

Les recommandations qui suivent concernent d'une part les compléments à apporter pour atteindre les objectifs de ces deux sous projets et d'autre part les actions à entreprendre ou à poursuivre dans le cadre du sous projet suivant, « Etude des processus ».

7.1. Apports bruts, au milieu marin littoral, en contaminants issus de la métropole

La synthèse a montré que si des informations existaient sur les flux hydriques, y compris lors des épisodes d'orage, celles concernant les flux de contaminants sont rares, en particulier pour les organiques, et très insuffisantes pour dresser un bilan des apports et de leur devenir. Il est en particulier nécessaire de pouvoir mettre en correspondance d'une part les niveaux élevés mis en évidence par la synthèse et d'autre part les apports, en particulier pour différentes conditions météorologiques. Il est probable que cette synthèse ne soit pas exhaustive, compte tenu de la multiplicité à la fois des sources d'apports et des institutions concernées.

Il est donc proposé de compléter cette synthèse en liaison avec les gestionnaires des bassins versants et spécifier avec eux ce qui doit être mesuré en complément.

Dans le cours du rapport, il a en particulier été noté une connaissance insuffisante des apports issus :

- des pluviaux, des fleuves côtiers et des rejets, en particulier lors des épisodes d'orage ;
- des activités portuaires, pouvant être reliés à la contamination chimique très élevée mise en évidence dans les bassins du Port en rade Nord ;
- de l'Huveaune, lors d'épisode d'orage, pouvant expliquer la contamination relativement élevée mise en évidence au débouché de l'Huveaune en rade sud ;
- du ruissèlement sur les friches industrielles, situées zone sud (les Goudes) et nord de Marseille (L'Estaque) ;
- des effluents du rejet de la STEP, en particulier en ce qui concerne les contaminants émergents explorés (surfactants anioniques - bases de détergents, substances pharmaceutiques).

De façon plus générale, une meilleure connaissance des apports, au moins pour quelques contaminants types, est indispensable pour la suite du projet, en particulier pour l'établissement d'une synthèse des flux nets de contaminants, comme intrant des modèles à développer.

7.2. Identification du champ moyen de la contamination

La synthèse bibliographique sur l'état des lieux a confirmé que l'état du milieu marin du golfe de Marseille a fait l'objet de multiples mesures réalisées depuis des décennies, que ce soit dans

le cadre de réseaux de surveillance, d'études à caractère réglementaire au titre de la loi sur l'eau ou de mesures réalisées à des fins de recherche scientifique. Les mesures entreprises pour cette étude ont permis de dresser un état relativement complet et récent de la contamination chimique, notamment en cohérence avec les nouvelles exigences de la DCE. Cet état a été complété par des mesures innovantes, comme l'utilisation expérimentale d'échantillonneurs passifs (DGT), destinés à faciliter les mesures dans l'eau, ou l'étude dans le panache du rejet de Cortiou de contaminants dits émergents comme les surfactants anioniques et certaines substances pharmaceutiques.

Cette synthèse permet donc d'approcher l'objectif d'identification du champ moyen actuel de la contamination chimique du golfe.

7.3. Etude des processus gouvernant le devenir de ces contaminants

L'étude de ces processus s'appuiera ces plusieurs études semblables pilotées par Ifremer (Baie de Seine, étang de Thau). Cependant, compte tenu du caractère spécifique du golfe de Marseille par rapport aux cas cités, il est nécessaire de caractériser les processus particuliers qui gouvernent le devenir de chaque contaminant considéré. Deux voies seraient principalement à considérer.

7.3.1. Préciser la connaissance de l'évolution temporelle de la contamination chimique

Le sédiment est un compartiment adapté à l'étude de l'évolution temporelle de la contamination chimique. Un des moyens de décrire l'évolution des concentrations en contaminants est d'étudier leur répartition dans les couches profondes du sédiment prélevé par carottage. Si les dépôts sont réguliers, pas trop perturbés et si les contaminants n'ont pas trop migrés en phase dissoute sous l'action des processus diagénétiques, les profils obtenus rendent compte de l'évolution de la contamination au cours du temps.

La Synthèse bibliographique réalisée n'a pas fait apparaître d'étude de ce type en rade de Marseille. Il est donc proposé de réaliser des carottes avec datation des différents horizons à l'aide d'un isotope du plomb et mesure de la concentration en contaminants. Trois carottes seraient étudiées, pour prendre en compte la variabilité possible des trois unités sédimentaires principales de la zone (rade nord, rade sud et Cortiou). Les sites seraient choisis pour être sous l'influence des apports, tout en étant à une profondeur suffisante pour ne pas être exposés à des remaniements trop importants lors des épisodes météorologiques forts. La méthode utilisée serait celle employée dans le cadre du RNO.

7.3.2. Poursuivre le développement de la station FRAME et sa mise en œuvre sur un site atelier de la rade de Marseille

Une fraction importante des contaminants apportés au milieu marin est piégée dans les sédiments. En Méditerranée, le remaniement et la remise en suspension des dépôts sédiments interviennent principalement lors des événements météorologiques forts, générant de la houle et des crues. Ces événements sont en conséquence susceptibles de produire une remobilisation des contaminants dans la colonne d'eau, avec un impact potentiel sur les écosystèmes. En pratique, ces processus ont été peu étudiés, du fait de la difficulté d'observer lors de ces épisodes. L'Ifremer a conçu une station de fond pour mesurer la contamination de façon automatique lors d'épisodes météorologiques forts à l'aide d'échantillonneurs passifs (FRAME). Il comprend deux modules : un module de mesure en continu de paramètres hydrodynamiques au fond et un

module échantillonneur déployant pour des valeurs de consigne des échantillonneurs passifs. Ce projet est soutenu financièrement par la Région PACA.

Après une première évaluation lors de la campagne SCOPE6, il est prévu de tester la station FRAME au cours de la campagne SCOPE07 programmée en octobre ou novembre 2007. Pour être démonstratif, le site d'essai devra répondre à diverses considérations telles que contamination du sédiment de surface, influence des apports locaux, présence élevée de fraction fine et régime hydrodynamique, en particulier lors des événements météorologiques. La profondeur optimale serait de l'ordre de 20m, compromis entre un hydrodynamisme faible en régime de base et une agitation des fonds lors des événements forts.

Du fait de leurs compétences dans le domaine de l'étude des contaminants chimiques, différents laboratoires (LCE - U. de Provence, LCAE – U. Paul Cézanne, LPTC – U. de Bordeaux) seront associés à ces essais, ainsi que le LOB du Centre d'Océanologie de Marseille, partenaire de l'Ifremer dans le projet FRAME.

7.4. Etablissement d'une synthèse des flux nets de contaminants par modélisation

7.4.1. Développer la modélisation hydro sédimentaire du golfe de Marseille

La modélisation hydro sédimentaire est une des éléments de base pour la modélisation du comportement et du devenir des contaminants chimiques et bactériologiques apportés au milieu marin. Cette modélisation nécessite de développer un modèle hydrodynamique 3D prenant en compte les effets de la houle (module spécifique) couplé à un modèle de transport de la matière particulaire. La démarche consiste à acquérir en quelques points des données in situ représentatives de la dynamique sédimentaire sur la zone. Ces données serviront à calibrer le modèle, qui pourra alors être utilisé pour spécialiser les observations ponctuelles recueillies.

Pour l'hydrodynamique, le golfe de Marseille est l'un des sites de démonstration du projet SOCOM entre l'Ifremer, le Laboratoire d'Océanographie Biologique du COM, le LSEET de l'USTV et la société ACRI-ST, avec le soutien de la Région PACA. Dans ce cadre sera mis en place un modèle hydrodynamique de la rade à mailles fines, forcé par des conditions atmosphériques haute résolution. Les simulations réalisées en routine pendant l'année 2007 permettrons de poursuivre la validation du modèle et d'alimenter une base de données océanographiques (courants, température, salinité) et à dégager des tendances climatologiques. Les validations seront réalisées par analyse régulière des résultats tests de vraisemblance et comparaison avec des mesures. Il sera implanté dans le golfe une ou plusieurs stations de mesures des courants, dont FRAME.

La modélisation hydro sédimentaire de la rade sera préparée en partenariat avec l'IRSN (thèse en cours, dont l'AERM&C est le partenaire socio-économique) avec le soutien du département Ifremer DYNECO (Brest) et du COM/LOB.

Cette action nécessite de l'acquisition de données terrain sur la base d'une vingtaine de points échantillonnées (courants, turbidité…) à l'aide d'une sonde multi paramètres sur plusieurs niveaux dans différentes conditions météorologiques. La MES serait mesurée en ces points en laboratoire. Ces mesures seraient complétées par des observations (courants par ADCP et altimétrie fine du fond) fournies par des mouillages sur des périodes significatives du module de mesure continue de la station FRAME.