EP

Programme des Nations Unies pour l'environnement

UNEP(OCA)/MED WG.104/Inf.4
8 janvier 1996

FRANCAIS
Original: ANGLAIS

PLAN D'ACTION POUR LA MEDITERRANEE

Réunion des coordonnateurs nationaux pour le MED POL

Athènes, 18-22 mars 1996

UNEP(OCA)/MED WG.111/Inf.3

EVALUATION DE L'ETAT DE LA POLLUTION DE LA MER MEDITERRANEE PAR LE ZINC, LE CUIVRE ET LEURS COMPOSES

FAO OMS

PNUE
Athènes, 1996

EP

Programme des Nations Unies pour l'environnement

UNEP(OCA)/MED WG.104/Inf.4
8 janvier 1996

FRANCAIS
Original: ANGLAIS

PLAN D'ACTION POUR LA MEDITERRANEE

Réunion des coordonnateurs nationaux pour le MED POL

Athènes, 18-22 mars 1996

EVALUATION DE L'ETAT DE LA POLLUTION DE LA MER MEDITERRANEE PAR LE ZINC, LE CUIVRE ET LEURS COMPOSES

RECTIFICATIF

Remplacer le paragraphe (e) en haut de la page 104 par le texte suivant:

e) En Turquie, un certain nombre de règlements ont été formulés conformément à la loi 2872 sur l'environnement de 1983. Un règlement concernant le contrôle de la qualité de l'eau a été publié en 1988. Selon l'article 15 dudit règlement, il est instauré des critères généraux de qualité de l'eau de mer qui sont obligatoires. Ces critères comprennent pour le cuivre et le zinc des niveaux maximaux de 0,01 mg L^{-1} et de 0,1 mg L^{-1} respectivement. Dans les eaux usées provenant des activités extractives, la concentration moyenne de zinc ne doit pas dépasser 3 mg L^{-1}, et celle de cuivre 5 mg L^{-1} dans un échantillon composite sur un délai de deux heures. Sur un délai de 24 heures, la concentration moyenne de cuivre de l'échantillon composite ne doit pas dépasser 3 mg L^{-1}.

Le respect des dispositions des traités internationaux signés par la Turquie est également obligatoire.

f) Pour l'Espagne, la France et la Tunisie, il n'a pas été possible d'obtenir de renseignements sur les dispositions en vigueur.

FAO OMS

PNUE
Athènes, 1996

EP

Programme des Nations Unies pour l'environnement

UNEP(OCA)/MED WG.104/Inf.4
8 janvier 1996

FRANCAIS
Original: ANGLAIS

PLAN D'ACTION POUR LA MEDITERRANEE

Réunion des coordonnateurs nationaux pour le MED POL

Athènes, 18-22 mars 1996

EVALUATION DE L'ETAT DE LA POLLUTION DE LA MER MEDITERRANEE PAR LE ZINC, LE CUIVRE ET LEURS COMPOSES

FAO OMS

PNUE
Athènes, 1996

TABLE DES MATIERES

Page No.

RESUME A L'INTENTION DES DECIDEURS

1. INTRODUCTION 1

2. SOURCES ET APPORTS DE ZINC ET DE CUIVRE EN MEDITERRANEE 3

2.1 Sources naturelles 3

2.2 Sources anthropiques 5

2.2.1 Modalités des apports et charges 5
2.2.2 Apports des cours d'eau 6
2.2.3 Apports anthropiques de zinc et de cuivre et leur devenir en Méditerranée 10

2.2.3.1 Exploitation minière du zinc et du cuivre 10

2.2.4 Utilisations industrielles 12

2.2.4.1 Zinc 12
2.2.4.2 Cuivre 17

2.2.5 Eaux usées et boues résiduaires 21
2.2.6 Liaison du zinc et du cuivre dans les boues 22
2.2.7 Devenir du zinc et du cuivre après le rejet des eaux usées et des boues dans la mer 23

2.3 Apports atmosphériques de zinc et de cuivre en Méditerranée 24

2.3.1 Données relatives aux concentrations et aux flux 24
2.3.2 Transfert de poussières au-dessus de la Méditerranée du Nord-Ouest 27
2.3.3 Le littoral nord-ouest de la Méditerranée: une étude de cas 28
2.3.4 Récapitulation et conclusions préliminaires pour les apports atmosphériques de zinc et de cuivre 31

2.4 Résumé et conclusions 33

3. NIVEAUX DE ZINC ET DE CUIVRE EN MEDITERRANEE 34

3.1 Assurance qualité des données et interétalonnage 34

3.2 Le zinc et le cuivre dans l'atmosphère 38

Page No.

4.2.3 Sur les polychètes 93
4.2.4 Sur les échinodermes 94
4.2.5 Sur les mollusques 94

4.2.5.1 Effets sur l'enfouissement et la reptation 94
4.2.5.2 Effets sur la croissance de la coquille 94
4.2.5.3 Effets sur la fermeture des valves et la fréquence cardiaque 95
4.2.5.4 Effets sur les vitesses de filtration 95

4.2.6 Sur le poisson 96
4.2.7 Résumé 97

5. EFFETS DU ZINC ET DU CUIVRE SUR LA SANTE HUMAINE 98

5.1 Toxicité du zinc et du cuivre vis-à-vis de l'homme 98

5.2 Relation entre l'absorption de zinc et de cuivre à partir des produits de la mer et l'apport quotidien admissible pour l'homme 100

6. MESURES ANTIPOLLUTION ET RECOMMANDATIONS CONCERNANT LE CUIVRE ET LE ZINC 101

6.1 Les dispositions existantes au sein de la Convention de Barcelone 101

6.2 Dispositions réglementaires nationales 102

6.3 Les dispositions de la C.E. et autres dispositions 104

6.4 Justification scientifique de l'instauration de mesures antipollution et de mesures de limitation pour le cuivre et le zinc 106

6.4.1 Protection de l'environnement 106
6.4.2 Protection de la santé publique 107

7. CONCLUSIONS FINALES 109

7.1 Ecosystèmes marins 109

7.2 Santé publique 110

8. REFERENCES 110

RESUME A L'INTENTION DES DECIDEURS

Le zinc et le cuivre, qui figurent à l'annexe II du Protocole relatif à la pollution d'origine tellurique, se rencontrent dans la nature principalement dans les gisements sulfurés et dans les minéraux des roches basaltiques. Le zinc se trouve aussi sous forme de complexe de silicate et de carbonate. La dégradation par les intempéries et l'érosion de la croûte terrestre libèrent et transportent du zinc et du cuivre dans le milieu marin, avant tout par le ruissellement de surface, les cours d'eau et le dépôt atmosphérique. Les activités anthropiques contribuent également au niveau des apports dans le milieu marin. Ce sont: l'extraction minière, le traitement industriel des minerais et métaux, l'élimination des métaux et de leurs composés dans les eaux usées et les boues principalement. D'autres activités comme la combustion de combustibles fossiles, l'incinération de déchets et les procédés de fusion libèrent dans l'atmosphère du zinc et du cuivre qui sont ensuite véhiculés à la mer par diverses voies.

Compte tenu des apports atmosphériques et des apports par les détroits de Gibraltar et des Dardanelles, les charges estimées atteignant la Méditerranée sont de 92.400 tonnes par an pour le zinc et de 29.000 tonnes par an pour le cuivre.

Les niveaux de zinc dans l'eau de mer peuvent atteindre 450 $\mu g\ l^{-1}$, notamment dans les ports pollués. Toutefois, dans les zones salubres du large, les valeurs s'échelonnent de 1 à 5 $\mu g\ l^{-1}$, et peuvent même tomber à 0,02 $\mu g\ l^{-1}$. Les concentrations de cuivre communiquées pour la Méditerranée sont plus faibles et varient de 0,2 à 50 $\mu g\ l^{-1}$ à proximité de sources ponctuelles.

Les niveaux de concentration de ces métaux relevés dans les sédiments varient en fonction de la méthode d'extraction utilisée. Pour l'extraction totale et les échantillons de subsurface, on estime que les niveaux de fond pour le zinc et le cuivre se situent à 20 et 15 $\mu g\ g^{-1}$ PS respectivement. Dans les zones polluées, des concentrations atteignant jusqu'à plusieurs milliers de $\mu g\ g^{-1}$ ont été signalées, les valeurs du cuivre étant plus faibles que celles du zinc.

Les concentrations de ces métaux dans les biotes marins varient selon l'espèce. Les plus fortes concentrations se rencontrent dans certains mollusques comme les huîtres où les concentrations de Zn peuvent dépasser 100 $\mu g\ g^{-1}$ PF et celles du cuivre 20 $\mu g\ g^{-1}$ PF. Il a été estimé, d'après les données MED POL, que la valeur moyenne du zinc pour l'ensemble de la Méditerranée dans la moule Mytilus galloprovinvialis est de 27 $\mu g\ g^{-1}$ et dans le poisson Mullus barbatus d'environ 4 $\mu g\ g^{-1}$ PF. Les valeurs respectives pour le cuivre sont de 1,3 $\mu g\ g^{-1}$ pour M. galloprovincialis et de 0,4 $\mu g\ g^{-1}$ pour M. barbatus.

Les produits comestibles de la mer sont une importante source de zinc et de cuivre pour l'homme. L'ingestion par l'homme de doses excessives de cuivre peut entraîner une irritation et une corrosion des muqueuses, des altérations capillaires étendues, des lésions hépatiques et rénales et une excitation du système nerveux central suivie d'une dépression. Cependant, dans l'ensemble, les concentrations décelées dans les espèces comestibles ne constituent pas une menace pour la santé

de l'homme. La dose létale la plus faible connue et communiquée pour le zinc chez l'homme est de 500 μg kg^{-1} poids corporel/jour, et ce métal n'a été incriminé dans aucune des affections humaines dues à la consommation de produits de la mer. De même, l'intoxication alimentaire par le cuivre est rare chez l'homme et chez les mammifères supérieurs en raison de la puissante action émétique de ce métal (OMS, 1984).

Cependant, l'un et l'autre métaux se sont avérés exercer des effets néfastes sur les ressources biologiques marines à des concentrations beaucoup plus faibles que celles se rencontrant dans les zones polluées. Des concentrations de cuivre dans l'eau de mer aussi faibles que 10 μg l^{-1} et 5 μg l^{-1} ont eu respectivement un effet inhibiteur prononcé sur la croissance de la coquille de M. edulis (Manley et al., 1984) et sur la reproduction de l'isopode Idothea baltica. Des valeurs de zinc comprises entre 10 et 40 μg l^{-1} se sont avérées avoir des effets nocifs sur la vie d'organismes marins.

Pour protéger les organismes, les communautés et les écosystèmes marins, les concentrations des deux métaux dans l'eau de mer doivent être réduites à des niveaux qui soient inoffensifs. A cet effet, il est nécessaire de limiter les apports de cuivre et de zinc dans le milieu marin aussi bien en quantité rejetée par unité de temps qu'en concentration dans les effluents et les boues.

Il est recommandé que des objectifs de qualité du milieu soient fixés pour les eaux côtières de la Méditerranée. Pour atteindre ces objectifs de qualité de l'eau, il est également recommandé de fixer des valeurs limites pour tous les rejets d'effluents dans la mer Méditerranée.

Pour la protection de la santé de l'homme, il est recommandé que la situation fasse l'objet d'une surveillance continue et que des limites légales soient imposées chaque fois que cela est nécessaire.

1. INTRODUCTION

Aux termes du Protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique (Protocole "tellurique"), les Parties contractantes prennent toutes mesures appropriées pour prévenir, réduire, combattre et maîtriser la pollution dans la zone de la mer Méditerranée due aux déversements par les fleuves, les établissements côtiers ou les émissaires, ou émanant de toute autre source terrestre située sur leur territoire.

L'Article 6 dudit Protocole stipule que:

- Les Parties s'engagent à réduire rigoureusement la pollution d'origine tellurique de la zone du Protocole par les substances ou sources énumérées à l'annexe II du présent Protocole;

- A cette fin, elles élaborent et mettent en oeuvre, conjointement ou individuellement selon le cas, des programmes et mesures appropriées;

- Les rejets sont strictement subordonnés à la délivrance, par les autorités nationales compétentes, d'une autorisation tenant dûment compte des dispositions de l'annexe III du présent Protocole.

La rubrique 1 de l'annexe II du Protocole comprend 20 éléments avec leurs composés, à savoir: zinc, cuivre, nickel, chrome, plomb, sélénium arsenic, antimoine, molybdène, titane, étain, baryum, béryllium, bore, uranium, vanadium, cobalt, thallium, tellure, argent. La réunion consultative FAO/PNUE/AIEA sur l'évaluation de la pollution par les éléments énumérés à la rubrique 1 de l'annexe II du Protocole tellurique (Athènes, 13-15 février 1991) a classé les éléments en trois groupes:

Groupe I: comprend les éléments pour lesquels on dispose de renseignements suffisants aux fins de leur évaluation et de la préparation du document d'évaluation correspondant.

Groupe II: comprend les éléments préoccupants et pour lesquels on devrait obtenir dans un proche avenir des renseignements complémentaires permettant une évaluation correcte et la préparation du document d'évaluation correspondant.

Groupe III: comprend les éléments pour lesquels les renseignements restreints dont on dispose indiquent qu'ils sont peu préoccupants et qu'ils ne nécessitent pas de mesures à l'heure actuelle.

Le Groupe I comporte le zinc, le cuivre, le nickel, le chrome, le plomb, le sélénium, l'arsenic et le bore. Immédiatement après la réunion consultative, des travaux ont été amorcés pour la préparation des documents d'évaluation sur le zinc, le cuivre, le nickel, le chrome, le plomb et l'arsenic.

Conformément à la proposition de la réunion d'experts pour l'application technique du Protocole tellurique (décembre 1985), proposition adoptée par le Cinquième réunion ordinaire des Parties contractantes à la Convention de Barcelone (septembre 1987), les documents d'évaluation devaient notamment comporter des chapitres consacrés aux:

- sources, points d'entrée et quantités des charges de pollution pour les rejets industriels, municipaux et autres atteignant la mer Méditerranée;

- niveaux de pollution;

- effets de la pollution;

- mesures juridiques, administratives et techniques existant actuellement aux niveaux national et international.

En 1986, un document sur l'état de la pollution par le cadmium, le cuivre, le zinc et le plomb a été élaboré et présenté à la Quatrième réunion du groupe de travail de la coopération scientifique et technique pour le MED POL (Athènes, 16-20 juin 1986) sous la cote UNEP/WG 144/11.

Le présent document, dont la responsabilité technique globale a été confiée à la FAO, a été principalement élaboré par le professeur M. Scoullos de l'Université d'Athènes. La version préliminaire (document UNEP(OCA)/MED WG.66/Inf.3) a été présenté à la réunion conjointe du Comité scientifique et technique et du Comité Socio-économique qui s'est tenue du 3 au 7 mai 1993, en demandant aux délégations de soumettre leurs observations en vue de l'améliorer, notamment les renseignements sur les sources et sur les dispositions juridiques relatives à la lutte antipollution existant dans les pays. Les participants sont convenus que toutes les délégations qui souhaitaient le faire adresseraient leurs observations au secrétariat avant la fin septembre 1993 afin de permettre la préparation d'une version actualisée (par. 61 et 62 du rapport de la réunion, document UNEP(OCA)/MED WG.66/8). Tous les documents reçus ont été pris en compte lors de l'élaboration de la nouvelle version (document UNEP(OCA)/MED WG.89/Inf.3) qui a été présentée à la réunion conjointe du Comité scientifique et technique et du Comité socio-économique (Athènes, 3-8 avril 1995). Cependant, faute de temps, le document n'a pu être examiné et les délégations ont été invitées à soumettre leurs observations par écrit. Un nombre très restreint d'observations ont été reçues et sont intégrées dans le présent document qui est présenté à la réunion des coordonnateurs nationaux pour le MED POL (Athènes, 18-22 mars 1996).

Des documents d'évaluation ont déjà été établis pour les neuf groupes de substances figurant à l'annexe I du Protocole tellurique, ainsi que pour les micro-organismes pathogènes qui figurent à l'annexe II. Le présent document est le premier document d'évaluation assorti de propositions de mesures concernant les éléments et composés énumérés à la rubrique 1 de l'annexe II et auxquels s'applique l'article 6 du Protocole tellurique. Les mesures recommandées visent à limiter les apports de cuivre et de zinc dans le milieu marin. Elles énoncent des valeurs limites pour les rejets ainsi que des objectifs de qualité pour l'eau de mer.

2. SOURCES ET APPORTS DE ZINC ET DE CUIVRE EN MEDITERRANEE

2.1 Sources naturelles

On a calculé que la dissolution et l'altération des sources géologiques par les agents climatiques libéreraient quelque 720000 tonnes de Zn par an au plan mondial (GESAMP, 1976). Les gisements de sulfure constituent les principaux minerais pour le zinc et le cuivre, et ils sont souvent associés à des sulfures d'autres métaux comme le cadmium, le plomb et le fer. Le zinc et le cuivre se rencontrent également à des concentrations notables dans les minéraux de roches basaltiques. Le zinc existe aussi sous forme de complexe de silicate et sous forme de carbonate.

L'altération par les agents climatiques et l'érosion de la croûte terrestre libèrent et véhiculent du zinc et du cuivre jusque dans le milieu marin, principalement par le ruissellement, les cours d'eau et le dépôt atmosphérique. La figure 1 (PNUE/FAO/OMS, 1989) montre les principaux gisements et sites d'extraction de Zn, Cu et Pb en Méditerranée.

Des sources naturelles existent dans les régions où l'on rencontre des concentrations en zinc et en cuivre supérieures à la moyenne. Les sédiments et les biotes provenant de ces régions - et par conséquent les cours d'eau qui draînent celles-ci sont censés présenter des teneurs élevées en zinc et en cuivre. Ces teneurs se reflètent probablement dans le milieu marin. Toutefois, comme les activités extractives sont, depuis de nombreux siècles, étroitement liées à l'existence de minerais, il est extrêmement difficile, dans ces régions, de faire la part des apports naturels et des apports anthropiques. La lagune côtière de Mar Menor (Portman), en Espagne, et la côte de Lavrion en Grèce offrent des exemples de ces sites influencés par des mines historiques de zinc et plomb (Scoullos, 1982; De Leon et al., 1983).

Le ruissellement (qui associe du zinc d'origine naturelle et d'origine anthropique) peut constituer une source importante. Dans la baie du sud de la Californie, par exemple, l'apport du ruissellement représente environ 100 tonnes de Zn par an, dont 74% sous forme particulaire (Young et al., 1977). Les apports des cours d'eau comprennent des sources à la fois naturelles et anthropiques (voir section 2.2.2).

D'autres sources naturelles de zinc et de cuivre comprennent des activités sous-marines, hydrothermales et volcaniques qui peuvent se rencontrer notamment dans la région de la Méditerranée orientale mais n'ont guère été étudiées.

Les flux marins de zinc et de cuivre aboutissant à la Méditerranée peuvent être inclus dans les sources naturelles. Ces apports pénètrent en Méditerranée par les détroits de Gibraltar et des Dardanelles et, bien qu'ayant suscité fort peu d'études, ils ont fait l'objet d'une quantification approximative de la part de Dorten et al. (1991) sur la base de données tirées de la bibliographie. Les chiffres obtenus sont assez appréciables et donnent à penser que a) pour le zinc, quelque 23500 tonnes/an pénètrent par Gibraltar, et de 80 à 1300 tonnes/an par les Dardanelles; b) pour le cuivre, les charges correspondantes sont de 9200 tonnes/an et de 180 à 6350 tonnes/an.

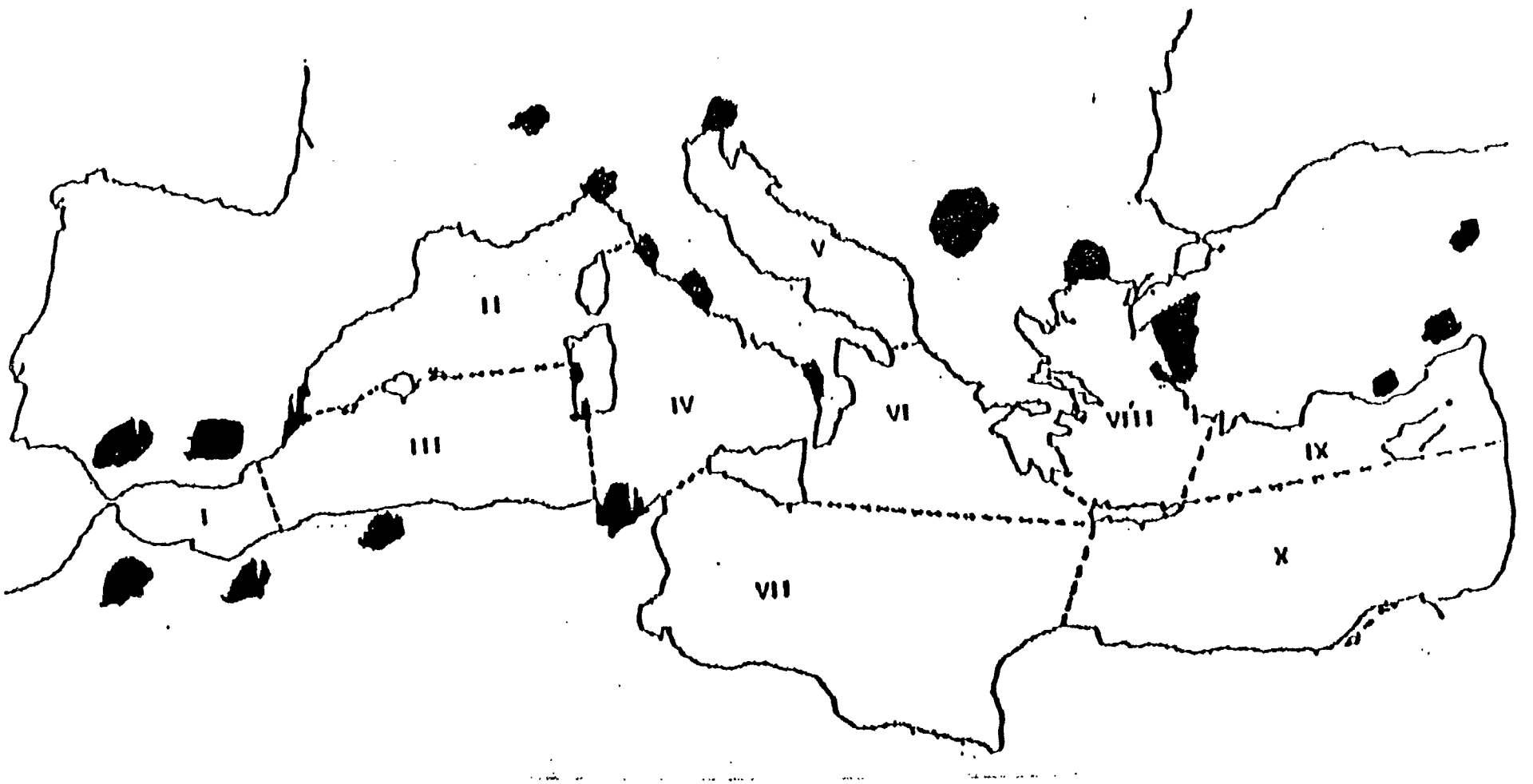

Fig. 1 Zones d'activités extractives de zinc, de cuivre et de plomb dans les régions MED POL

Une étude récente réalisée par Yemenicioğlu et Salihoğlu (en préparation) et reposant sur des investigations à long terme des flux volumiques d'eau et des concentrations de zinc et de cuivre dans la colonne d'eau de la mer de Marmara et des détroits turcs (Bosphore et Dardanelles) indique que les flux de zinc et de cuivre en Méditerranée sont respectivement de 728 et 365 tonnes/an.

Les charges calculées pour les apports de la mer Noire sont celles prévues pour l'eau de sortie, sans aucun enrichissement ultérieur à partir de sources proches du littoral turc.

Ces apports calculés, bien que très approximatifs, indiquent que le bilan matière pour ces deux métaux pourrait être considérablement différent de celui admis dans le passé pour la Méditerranée.

2.2 Sources anthropiques

Les activités anthropiques telles que les industries extractives, le traitement industriel des minerais et métaux, l'emploi et l'élimination des métaux et composés métalliques ont entraîné des apports accrus de zinc et de cuivre dans les océans. D'autres sources, notamment la combustion de combustibles fossiles, l'incinération des déchets et l'extraction par fusion libèrent dans l'atmosphère du zinc et du cuivre qui sont ultérieurement transportés à la mer par diverses voies de cheminement.

Les procédés industriels engendrant du zinc dans leurs solutions résiduaires comprennent le travail du zinc et du laiton, la galvanoplastie au zinc et au laiton, la sidérurgie, la production de rayonne, de fil et de fibres, la production de piles et accus, la fabrication de peintures et de teintures, les procédés anticorrosifs dans les tours de refroidissement (avec le chrome), les produits thermoplastiques chimiques organiques, les engrais, le raffinage du pétrole, de même que la fabrication de la pâte à papier et de papier ou la production de journaux et revues.

Le cuivre est également utilisé dans divers procédés industriels, dans des alliages, comme catalyseur chimique, dans les peintures antisalissures comme algicide, et dans les agents de conservation du bois.

Le cuivre métallique est utilisé dans l'industrie, dans la bijouterie-joaillerie et à des fins décoratives. Des solutions comportant du cuivre sont produites par les opérations de galvanoplastie des métaux, tandis que le traitement de la bijouterie comprend aussi le revêtement du cuivre ou sur cuivre. Le cuivre est un composant essentiel de l'industrie des conducteurs électriques. La galvanoplastie et la gravure des circuits imprimés dans l'électronique produisent aussi des déchets contenant du cuivre. Le cuivre est également utilisé dans l'agriculture.

2.2.1 Modalités des apports et charges

Les apports de zinc et de cuivre dans le milieu marin comprennent le ruissellement, l'écoulement des cours d'eau, les effluents domestiques et industrielles rejetés directement dans la mer par des émissaires, le déversement des eaux usées et des boues industrielles, et les rejets par voie atmosphérique.

Des concentrations élevées en zinc et en cuivre sont présentes dans les matières solides en suspension des eaux usées et des boues d'épuration par suite des apports de déchets industriels et des phénomènes de corrosion se produisant dans les réseaux urbains de distribution d'eau, et dans le ruissellement urbain contenant des métaux provenant principalement de la surface des rues et des routes (Forstner et Wittmann, 1983; PNUE/FAO, 1986a).

2.2.2 Apports des cours d'eau

Les cours d'eau véhiculent le zinc et le cuivre provenant des altérations par les agents climatiques de même que des industries de l'intérieur ou des centres urbains, de l'érosion accrue due aux activités extractives, et de l'agriculture.

L'atmosphère située aux dessus des centre urbains et industriels peut être enrichie en cuivre et en zinc jusqu'à des valeurs supérieures de quatre ordres de grandeur aux valeurs de fond normales (Forstner et Wittmann, 1983). Les précipitations ou les dépôts secs peuvent transporter ce zinc et ce cuivre jusqu'au milieu marin.

Les apports et la charge totale de zinc en Méditerranée à partir de sources terrestres ont été évalués dans le cadre du projet conjoint PNUE/CEE (ONU)/ONUDI/FAO/UNESCO/OMS/AIEA (ou projet MED POL X) (PNUE/CEE(ONU)/ ONUDI/FAO/UNESCO/OMS/AIEA, 1984; PNUE, 1989). (Il n'y a pas eu d'évaluation analogue pour le cuivre, bien que quelques évaluations aient été effectuées par le PNUE à partir d'autres sources (voir tableau 7). Le projet comportait l'évaluation des métaux lourds provenant des eaux usées domestiques, des eaux usées industrielles et des eaux fluviales.

a. **Eaux usées domestiques**. L'évaluation se fondait sur des données telles que la densité de la population résidante, le tourisme et l'industrie. Des mesures directes des concentrations en métaux lourds et du débit des eaux usées domestiques n'ont été disponibles que dans quelques cas.

b. **Eaux usées industrielles**. Pour l'évaluation des apports de zinc et de quelques autres métaux lourds (mais non pour le cuivre) provenant des eaux usées industrielles, on a utilisé une méthode souple. Chaque fois qu'on disposait de données analytiques sur les concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels, elles servaient, en les combinant aux débits d'eaux usées, à calculer les apports. Quand on ne disposait pas de ces données, on avait recours à des renseignements indirects comme les chiffres de la production, de la consommation d'eau et du nombre d'employés. Lors de la collecte de l'information sur les charges de zinc dans les effluents industriels, on s'est heurté aux problèmes ci-après:

i) Les renseignements sur l'emplacement exact des établissements industriels par rapport au linéaire côtier manquaient souvent.

ii) Les industries n'étaient pas classées de manière cohérente.

iii) Les données sur les contaminants en traces dans les eaux usées étaient rares.

iv) Les systèmes de notification n'étaient pas comparables d'un pays à l'autre.

c. **Rejets des cours d'eau.** Les cours d'eau faisaient très rarement l'objet d'une surveillance continue pour les concentrations en métaux lourds. Le traitement préalable des échantillons et les techniques d'analyse utilisées étaient très variables selon les pays, rendant ainsi les comparaisons difficiles. Des concentrations moyennes en polluants et des rejets moyens d'eau étaient disponibles pour 30 des 68 fleuves importants de la Méditerranée. Pour les 38 fleuves restants, les apports de métaux lourds ont été estimés par extrapolation.

d. **Les apports atmosphériques** n'étaient pas inclus dans le projet susmentionné. On s'emploiera, à la section 2.3 du présent rapport, de résumer les données existantes sur les apports atmosphériques de zinc et de cuivre en Méditerranée.

Les résultats du projet sont récapitulés sur les tableaux 1 et 2. Les cours d'eau véhiculent 18000 tonnes de zinc par an, contre 6900 tonnes dues aux rejets directs provenant des activités de la zone littorale. Environ 16% de la charge totale de zinc ont été attribués à des apports naturels.

Des apports élevés pénètrent dans l'Adriatique (région V, 8600 tonnes/an) et le bassin nord-ouest (liguro-pronençal, région II, 5200 tonnes/an) (voir fig. 1 et tableau 2), lesquels sont bordés par des pays industrialisés et reçoivent 56% de la charge totale. Les régions IV et VIII (mer Tyrrhénienne et mer Egée) reçoivent des quantités modérées (22% des apports totaux). Les autres régions méditerranéennes (I, III, VI, VII, IX et X) reçoivent chacune moins de 6% de la charge totale, et elles représentent ensemble environ 21% du total.

Dorten et al. (1991) ont jugé que ces chiffres communiqués sur les apports des cours d'eau étaient des surestimations. Ces auteurs ont utilisé un ensemble réduit de concentrations précises dans l'eau de quelques fleuves (voir tableau 3) et, moyennant un certain nombre de postulats, ils ont calculé que les flux fluviaux nets de zinc se situaient entre 6 et 1635 tonnes/an et ceux de cuivre entre 360 et 6350 tonnes/an.

Ces calculs donnent une gamme de valeurs de flux "non corrigées" qui sont supérieures à celles des flux atteignant le large de la Méditerranée, notamment pour le cuivre qui, dans de nombreux cas, enregistre une baisse de ses concentrations par suite de processus estuariens non conservateurs.

Huynh Ngoc et al. (1987) ont mesuré les concentrations en zinc dans les phases dissoute, en suspension et sédimentaire des eaux du Rhône en utilisant la voltamétrie de redissolution anodique. Pour le zinc total désorbable (défini en pratique comme celui mesuré dans l'eau non filtrée avec un pH de 1,5 à 2), la

concentration dans l'eau fluviale (en amont) était de 2,0±0,6 μg l^{-1}, et dans l'eau deltaïque elle s'établissait à une valeur plus faible de 1,05±0,25 μg l^{-1}, ce qui pourrait expliquer dans une certaine mesure les différences observées entre des calculs d'apport antérieurs (fréquemment basés sur des concentrations obtenues par des réseaux de surveillance en amont) et les évaluations plus récentes.

Tableau 1

Charges estimatives de zinc d'origine terrestre en tonnes/an en Méditerranée (PNUE/CEE(ONU)/ONUDI/FAO/UNESCO/OMS/AIEA, 1984).

Charges de zinc prenant naissance dans la zone littorale	6900
- Domestiques	1900
- Industrielles	5000
Charges véhiculées dans la Méditerranée par les cours d'eau	18000 (14000-22000)
- Anthropiques	14000
- De fond	4000
Charges méditerranéennes totales	25000 (21000-29000)
- D'origine anthropique	21000

Tableau 2

Charges estimatives de zinc pénétrant dans les régions méditerranéennes en tonnes/an (% du total entre parenthèses) (PNUE/CEE(ONU)/ONUDI/FAO/UNESCO/OMS/AIEA, 1984).

Région	Zinc
I	300 (1)
II	5200 (21)
III	700 (3)
IV	3000 (12)
V	8600 (35)
VI	1600 (6)
VII	500 (2)
VIII	2500 (10)
IX	1100 (4)
X	1200 (5)
Total	24700

Tableau 3

Concentration en éléments-traces dans des fleuves méditerranéens et au large de la mer Méditerranée (les concentrations sont données en nM) (d'après Dorten et al., 1991).

Fleuve	Cu	Zn
Rhône	30,4(18,6-44,6)	79,5(50,1-103,7)
Po	25,7(17,3-33,8)	57,7(19,1-93,3)
Ebre	15,3(8,7-22,6)	42(16,8-65,7)
Arno	27,5(17,7-39,2)	30,6-306
Nil	14,9(11,6-22,8)	
Krka	1,57-1,78[a]	4,6[a]
Large de la Méditerranée	1,37[b]-3,93[b]	5-20[c]

[a] Données tirées de Martinčić et al. (1987)
[b] Données tirées de Morley et al. (1990)
[c] Données tirées de Morley, communication personnelle

De plus, ces auteurs ont constaté que, dans les eaux non deltaïques, seuls 35% environ du zinc étaient en solution vraie, 25% étaient adsorbés sur des matières particulaires et 40% étaient dans la matière en suspension mais non désorbables. La teneur en zinc total dans la matière en suspension (y compris le zinc adsorbé) était d'environ 70 μg g^{-1}, soit plus faible que d'autres valeurs relevées dans la bibliographie.

L'enrichissement en métaux attribué aux échanges d'eaux à travers le détroit de Gibraltar (voir section 2.1) a fait l'objet d'un examen par Boyle et al. (1985) et par Van Geen et al. (1988). Selon ces auteurs, une proportion notable de l'enrichissement en métaux lourds pourrait prendre naissance dans les eaux côtières en dehors du bassin et être, en partie du moins, attribuable à des activités anthropiques.

Il existe une documentation bibliographique considérable sur le devenir du cuivre dans les cours d'eau et les estuaires, et plusieurs types de comportement ont été décrits (par exemple, conservation, mobilisation à partir de particules, et élimination à partir de solution). Dans les estuaires, le cuivre peut soit avoir un comportement conservateur soit, comme dans l'Arno, être éliminé à partir de solution. L'élimination à partir de solution est généralement attribuée à une coprécipitation du cuivre avec des colloïdes organiques et oxyhydroxydiques subissant une coagulation lors des processus de brassage estuariens.

Les rapports relativement peu nombreux sur le comportement du zinc dans les estuaires offrent des conclusions contradictoires. Cependant, dans la plupart des cours d'eau méditerranéens, ou bien le zinc a un comportement conservateur (Rhône et Po) ou bien il est éliminé (Arno). Ces variations sont apparues en rapport avec les

concentrations fluviales en zinc, lesquelles sont relativement faibles dans le Rhône et le Po, et élevées dans l'Arno (Dorten et al., 1991).

La majeure partie de cette charge est associée à des matières particulaires. Selon Martin et Gordeev (1986), plus de 90% des déversements sédimentaires fluviaux déposent dans les estuaires et la zone côtière si bien que moins de 10% de la charge fluviale atteint le large. Assez peu d'études ont été réalisées pour déterminer la fraction des éléments-traces qui est complexée par la matière organique et la fraction se présentant sous forme de fractions labiles.

Elbraz-Ponlichat et al. (1990) et Martin et al. (sous presse) ont déterminé le cuivre complexé en Méditerranée occidentale au moyen d'un SEP-PAK au C_{18}. En juillet 1989, avril 1990 et février 1992, 20 à 35% de la fraction (hydrophobe) de cuivre extractable au SEP-PAK ont été décelés dans les eaux superficielles (0,4 à 0,8 nM) du golfe du Lion. A toutes les stations, le pourcentage de la fraction hydrophobe dans les eaux superficielles était aussi élevé que dans les eaux du fond, apparemment associé à la production primaire. Les profils verticaux indiquent que les concentrations maximales correspondent soit au maximum de production primaire (Elbraz-Ponlichat et al., 1990) soit au maximum des produits de dégradation phytoplanctoniques (Martin et al., sous presse).

2.2.3 Apports anthropiques de zinc et de cuivre et leur devenir en Méditerranée

Les principales sources anthropiques, hormis la combustion, sont en rapport avec: a) les mines de métaux, b) les utilisations industrielles, principalement métallurgiques, et autres traitements métalliques et chimiques, et c) l'élimination des eaux usées et des boues.

2.2.3.1 Exploitation minière du zinc et du cuivre

Le zinc se trouve dans la blende et dans d'autres minerais sulfurés. Le cuivre est extrait principalement sous forme de chalcopyrite. La plupart des mines sont souterraines. Le minerai est d'abord cassé, broyé, enrichi et traité par l'eau et par des réactifs. Le processus de concentration comporte la flottation, des procédés gravimétriques ou magnétiques, et la roche résiduaire constitue les "stériles" du minerai. Le minerai concentré est alors chauffé en fourneau pour libérer le métal brut ("extraction par fusion").

Le processus de concentration est habituellement effectué à la mine; la fusion a tendance à avoir lieu ailleurs, le plus souvent près de la source énergétique nécessaire et/ou du marché du métal. La production secondaire de zinc et de cuivre (récupération des déchets) joue un rôle de plus en plus important car elle est à moins forte intensité d'énergie que la production primaire.

Les eaux résiduaires des divers procédés sont généralement traitées par précipitation à la chaux et séjour dans des bassins ou étangs de décantation. Tous les déchets solides des industries extractives peuvent entraîner par lixiviation du zinc, du cuivre et d'autres métaux dans l'environnement. Le taux de lixiviation est en

rapport avec l'acidité de l'eau en contact avec le déchet solide. La contamination due à la surface accrue de roches métallifères sur les sites d'extraction minière peut se poursuivre à un taux dégressif pendant des centaines d'années.

Les processus de lixiviation par oxydation et de lixiviation des métaux à partir des résidus miniers sont bien connus (Sodermark, 1983). Ces lixiviations peuvent être largement réduites (théoriquement de 90%) si les anciens gisements sont correctement recouverts, étanchéifiés et mis à l'abri de l'air et de l'eau. Dans les sites d'extraction minière, on a signalé des concentrations en zinc dans les eaux de surface atteignant 50 mg l^{-1} (Durum et al., 1971). Les principaux sites de mines de zinc, de cuivre et de plomb dans la zone de la Méditerranée sont indiqués sur la fig. 1.

L'AOE/CCE (1977) a communiqué que la production annuelle de zinc extrait de minerais était d'environ $5x10^6$ tonnes pour l'ensemble du monde. Cependant, la production effective de zinc pourrait être bien plus élevée puisque le Bureau mondial des statistiques sur les métaux, dans son rapport de mars 1991, a publié un chiffre de 5,4 millions de tonnes pour la production minière de zinc en 1990, dont 5,2 millions de tonnes représentaient la production en fonderie/affinerie à travers le monde, mais à l'exclusion des pays à économie planifiée. De même, la production de cuivre a été de 7,2 millions de tonnes en 1990, dont 7,1 millions de tonnes représentaient la production en fonderie/affinerie. La répartition de la production et de la consommation en 1990 dans les diverses parties du monde est indiquées sur le tableau 4.

Tableau 4

Production et consommation annuelles de zinc et de cuivre dans les diverses parties du monde.

	Zinc		Cuivre	
	Production en fonderie	Consommation	Production en fonderie	Consommation
Amérique de Nord	1,0	1,1	2,5	2,4
Europe occidentale	2,1	1,8	1,7	3,2
Pays à économie planifiée	2,0	2,0	2,4	2,3
Amérique du Sud	0,5	0,4	1,6	0,4
Océanie	0,3	0,1	0,2	0,1
Asie	1,1	1,5	1,5	2,7
Afrique	0,2	0,2	0,8	0,1

Si les chiffres approximatifs communiqués pour les pays à économie planifiée sont inclus, la production globale de zinc et de cuivre s'élève à environ 7,2 et 9,5 millions de tonnes par an respectivement.

En 1971, selon l'AOE/CCE (1977), la France a produit 218000 tonnes et l'Italie 140000 tonnes; la consommation correspondante a été de 264000 tonnes et

de 203000 tonnes (1972). Ces chiffres de la production de zinc sont considérablement éloignés de ceux communiqués dans le document PNUE/FAO/ OMS, 1989 (voir tableau 5). Le tableau ci-dessous indique que, dans les pays méditerranéens, la production totale de zinc extrait de minerai est passée de 355000 tonnes en 1975 à 499000 tonnes en 1984, soit une hausse de 44% due principalement à une production accrue en Espagne, en France, en Turquie et en Grèce, quelque peu compensée par des diminutions survenues en Italie, Yougoslavie et au Maroc.

Tableau 5

Production de zinc et de cuivre à partir de minerai dans les pays méditerranéens (en milliers de tonnes) Source: Samin.

Pays	Zinc		Cuivre	
	1975	1984	1975	1984
Albanie	-	-	9,8	15,0
Algérie	11,3	14,6	0,4	0,2
Chypre	-	-	9,9	1,3
France	13,9	36,4	0,1	0,2
Grèce	14,4	22,6	2,5	-
Italie	77,8	44,3	0,8	0,9
Maroc	18,8	11,9	-	21,8
Espagne	84,2	228,0	51,6	63,5
Tunisie	6,0	6,7	-	-
Turquie	25,6	50,7	27,3	27,1
Yougoslavie	103,4	85,8	114,9	137,6
Total	355,4	499,0	217,3	267,6
Variation en %	+40,4%		+23,1%	

La production du cuivre dans les pays méditerranéens s'est accrue de 23,1% entre 1975 et 1984.

2.2.4 Utilisations industrielles

2.2.4.1 Zinc

Les principales utilisations industrielles du zinc consistent en la production de zinc laminé, tréfilé et en feuilles, d'alliages zinc-cuivre, en fabrication d'alliages légers, et en produits de galvanisation, galvanisants et thermoplastiques.

(a) Production primaire et secondaire de métal

La production primaire de métal comprend le grillage (environ 1200°), le frittage et la fusion. La production repose principalement sur des procédés

thermiques, et de ce fait les émissions se produisent en grande partie dans l'atmosphère.

La production secondaire de zinc est fondée sur la récupération de déchets comprenant des matériaux tels que les récipients ou les résidus de galvanisation.

(b) Industries de galvanisation

Le zinc est utilisé dans le procédé de la galvanisation (ou zingage) sous forme de solutions cynanurées. Il peut être aussi utilisé pour la coloration des métaux. Le zinc est utilisé dans les unités d'anodisation, et de plus l'acier zingué peut être traité avec l'acide phosphorique. Les dimensions des industries varient des petits ateliers de galvanoplastie, dont la capacité est de quelques tonnes par semaine, aux grands établissements assurant des milliers de tonnes de produit fini par an. Toutes les grandes villes et les grands ports de la Méditerranée abritent des usines de galvanisation de taille réduite et moyenne.

Déchets

La plupart des déchets contenant du zinc proviennent des bains de galvanoplastie. Dans la majorité des cas, la solution du bain est alcaline et renferme du cyanure de zinc, NaOH, Na_2CO_3, Na_2SO_4, NaCN et du sel de Seignette (ou de La Rochelle).

Le zinc des déchets s'y trouve sous forme de $Zn(CN)_2$ et, dans quelques cas, sous forme de $Zn_2Fe(CN)$. Ces déchets se présentent le plus souvent sous forme de liquide clair, car le zinc est soluble en solution alcaline de pH supérieur à 9. Parfois, les composés de zinc précipités forment une suspension d'aspect laiteux blanc grisâtre. La plupart des déchets sont généralement à base cyanurée, et ils peuvent contenir aussi de l'aluminium, du plomb et du cuivre provenant des autres phases du procédé. Ainsi, les effluents peuvent contenir à la fois du zinc insoluble et du zinc dissous, ainsi que des écumes et des huiles flottantes.

Les solutions de galvanisation peuvent renfermer jusqu'à 34000 mg l^{-1} de zinc. Les procédés donnant naissance à des déchets à teneur en zinc sont les bains de décapage (>40 mg l^{-1}), le procédé de fabrication du laiton (40-1500 mg l^{-1}), le zingage (70-350 mg l^{-1}) et l'argentage (5-220 mg l^{-1}). Les concentrations en zinc dans l'effluent varient selon la gestion de l'usine. Les concentrations moyennes en zinc dans les déchets généraux de galvanisation se situent entre 5 et 8 mg l^{-1} mais peuvent passer de 11 mg l^{-1} dans les usines d'argentage à 110 mg l^{-1} dans les déchets à teneur en cyanures de l'industrie automobile.

Le zingage d'une tonne de produit entraîne généralement le rejet de 0,4 kg de zinc dans un flux d'effluent d'environ 8 m^3/h. Les bains, y compris les eaux de lavage et de rinçage, produisent 60 litres de déchets par m^2 de surface galvanisée dans une unité conçue pour réduire la consommation d'eau.

Les traitements du zingage et de l'argentage sont des procédés discontinus entraînant donc des rejets aussi discontinus de déchets. La plupart des installations

fonctionnent à raison de deux cycles par jour. Le nettoyage hebdomadaire des cuves peut occasionner des débits maximaux de rejet en un certain jour de la semaine. Il peut également y avoir des valeurs de pointe dues à des déversements ou des rejets accidentels ou délibérés. Ces pics de concentration peuvent ne pas être relevés lors des programmes de surveillance courants, ce qui entraîne une sous-estimation des charges rejetées dans le milieu marin.

(c) Industries de galvanisation de l'acier

La galvanisation de l'acier s'effectue habituellement dans des établissements industriels de grande dimension, notamment pour la production de tubes galvanisés dont les installations ont une capacité de 5000 à 50000 tonnes par an. La plupart des installations utilisent le procédé de galvanisation à chaud au trempé qui est, à bien des égards, d'un principe analogue à celui de l'électrozingage, mais les installations sont davantage mécanisées avec des procédés en continu comportant une automatisation des contrôles.

Les déchets de la galvanisation en solution acide proviennent principalement du processus de fluxage qui, dans les grandes installations de galvanisation, a lieu en continu; ces déchets contiennent du sulfate de zinc associé à d'autres sels.

L'effluent se présente sous forme d'une solution liquide claire ou légèrement teintée, avec un pH compris entre 2 et 3, et il contient des ions Zn et Fe ainsi que des anions sulfate et chlorure. Quand le pH s'élève, il se forme une suspension d'un blanc laiteux qui finit par donner un dépôt trouble.

Les grandes installations de galvanisation produisent de 5 à 15 m^3 de quantité totale de déchets par tonne de capacité d'acier galvanisé. Environ 5 à 10% de ces déchets correspondent aux déchets de fluxage, soit environ 1 m^3 de déchets par tonne de capacité de production de l'établissement.

Les petites installations de zingage fonctionnant en discontinu produisent des rejets semi-continus (en fonction du nombre de charges par jour). Dans les installations plus importantes, les rejets sont continus pendant au moins 12 heures par jour. Pour qu'une installation soit rentable, il faut qu'elle fonctionne à raison d'au moins deux cycles par jour. Les modalités du rejet sont d'une importance extrême pour la masse d'eau réceptrice et pour l'écosystème présent sur le site.

(d) Production de viscose (rayonne)

Du zinc est rejeté lors du processus de production de la viscose/rayonne; l'effluent peut contenir de 250 à 1000 mg l^{-1} de zinc.

(e) Production de la pâte de bois et du papier

On ne dispose guère de renseignements sur les concentrations en zinc dans les eaux usées provenant de ces procédés. On a relevé qu'une grande fabrique de pâte de bois utilisait 6 tonnes de zinc par jour.

(f) Eau de refroidissement

Le recours à un procédé commercial appelé "traitement cathanodique" entraîne des rejets de zinc lors de la vidange des systèmes à circulation d'eau. On a relevé des concentrations en zinc de 6 mg l^{-1}.

(g) Production de peintures et vernis

On a décelé, dans les déchets provenant des usines de peintures et vernis, des concentrations comprises entre 0,3 et 10 mg l^{-1}. Le zinc est utilisé avec d'autres métaux pour les pigments servant aux industries des plastiques, des vernis de la verrerie et de la céramique, des émaux, etc. Lors de la fabrication de pigments jaunes (sulfate de cadmium/sulfate de zinc), le sel de zinc est ajouté au cadmium dissous dans un acide minéral, la quantité étant fonction de la teinte finale voulue. Dans un autre procédé, le zinc et le cadmium sont précipités en solution sous forme de carbonates qui sont alors mis à réagir avec du sulfate de sodium pour précipiter sous forme de pigment sulfaté mixte (OCDE, 1975).

(h) Divers

Etant donné qu'on emploie de moins en moins les stabilisateurs à base de cadmium, le zinc est utilisé à titre substitutif pour prévenir la dégradation des matières synthétiques. Le zinc est libéré par combustion ou élimination de ces produits.

En outre, des alliages zinc-cadmium sont utilisés notamment pour la soudure de l'aluminium et l'industrie pétrolière produit des huiles moteur qui contiennent du zinc.

Traitement des déchets

Il est relativement difficile et coûteux de séparer le zinc contenu dans les solutions de rinçage des installations de galvanoplastie et de traitement des métaux des autres métaux auxquels il est associé dans les effluents. Son prix n'incite pas à sa récupération. Des techniques de production "plus propres" sont à l'étude à l'heure actuelle. Bien que plusieurs technologies soient disponibles, basées notamment sur l'échange d'ions, la précipitation-sédimentation, l'osmose inverse, l'adsorption sur particules (comme le carbone activé), l'évaporation, etc., la méthode privilégiée consiste à détruire les complexes cyanurés et à corriger le pH, puis à précipiter, décanter et séparer au moyen de filtres (voir ci-dessous).

La récupération du zinc par échange d'ions est utilisée principalement pour réduire sa concentration dans les déchets des installations de production de viscose/rayonne et autres industries apparentées. L'échange d'ions pourrait aisément réduire la concentration de l'effluent de 250-1000 mg l^{-1} à 20 mg l^{-1}.

(i) Destruction et précipitation des cyanures de zinc (pour les déchets provenant des industries de galvanoplastie)

Le premier stade de la destruction des cyanures de zinc comporte une oxydation qui peut être obtenue par chloration afin d'obtenir $Zn(OH)_2$, lequel précipite alors par correction du pH. La réaction chimique qui intervient s'écrit:

$$Zn(CN)_2 + 2HOCl \rightarrow Zn(OH)_2 + 2CNCl$$

$$2CNCl + 3HOCl + H_2O \rightarrow 5HCl + 2CO_2 + N_2$$

Après ce traitement, l'effluent de l'usine contient moins de 1 mg l^{-1} et, dans des conditions opératoires optimales, il est possible d'obtenir une concentration en zinc inférieure à 0,2 mg l^{-1}. On laisse déposer le précipité ou on le sépare par filtration.

(ii) Précipitation (pour les déchets provenant des industries de galvanoplastie)

Les déchets de fluxage contiennent de 20 à 60 mg l^{-1} de zinc, alors que les déchets totaux des usines en contiennent de 1 à 5 mg l^{-1}. Le traitement par correction du pH et sédimentation, de préférence des déchets de fluxage avant leur mélange avec les déchets totaux qui peut réduire les concentrations en zinc à 2-4 mg l^{-1}, peut abaisser la concentration dans l'effluent final à une valeur inférieure à 0,5 mg l^{-1}.

Elimination des boues

Les boues contenant du zinc devraient être séchées par évaporation ou filtration, puis éliminées sous forme solide par remblayage. Les sites devraient être soigneusement choisis et apprêtés, en recourant à une étanchéification et à des dispositifs de contrôle pour prévenir la contamination de la nappe phréatique et des eaux de surface par des lixiviats contenant du zinc. Il convient de souligner qu'une fraction du zinc forme inévitablement du sulfate de zinc qui est très soluble et toxique pour la faune naturelle.

On ne possède pas d'inventaire des pratiques, quantités et sites d'élimination des boues en Méditerranée. Cependant, il se pourrait qu'une partie importante de cette élimination se produise en l'absence d'un contrôle national ou local approprié et que, de ce fait, des lixiviats de zinc provenant de ces sources soient également à inclure dans la liste des apports permanents d'origine industrielle à la Méditerranée.

Technologies d'épuration des eaux usées contenant du zinc

Peters et Young (1985) ont proposé l'utilisation du carbone activé, après précipitation du sulfite pour l'élimination du zinc résiduaire des eaux de galvanisation. Le traitement au carbone activé peut servir de phase de finissage après précipitation de l'hydroxyde ou du sulfite et élimination. Il s'est avéré être efficace pour ôter le zinc et le sulfite en excédent des eaux résiduaires de galvanoplastie. En l'absence d'agents chélateurs et d'autres substances interférantes, l'élimination du zinc a

dépassé 70% et l'élimination du sulfite a dépassé 50% pour un pH compris entre 7 et 10. En présence de 100 mg l^{-1} d'ammoniaque ou de cyanure (agissant comme interférant), l'élimination du zinc après l'élimination du sulfite dépasse 74%. La phase de finissage au carbone activé offre une épuration alternative pour réduire au minimum les possibilités d'évolution en gaz H_2S et les risques de toxicité des sulfites associés à la précipitation de sulfites de métaux lourds.

2.2.4.2 Cuivre

Principales industries

(a) Traitement du métal et galvanoplastie

Le cuivre est utilisé dans de grands complexes industriels comprenant les usines de cuivre et les usines de transformation. La production de câbles électriques et de radiateurs auto constitue une autre utilisation importante du cuivre. La galvanisation donne également naissance à des déchets de cuivre.

La galvanoplastie au cuivre s'effectue avec quatre types de bain, les sels de cuivre les plus courants étant le cyanure alcalin et le sulfate acide, mais le pyrophosphate et le fluoroborate sont aussi utilisés. On utilise la galvanoplastie au cuivre lorsqu'on veut obtenir une couche épaisse. La dimension des installations va des petits ateliers traitant quelques tonnes de cuivre par an aux grands établissements industriels traitant des centaines de tonnes de produits en cuivre ou en laiton par an.

On utilise souvent les chromates pour le revêtement du cuivre. La galvanoplastie par immersion est utilisée pour recouvrir l'acier de cuivre, le cuivre d'or et le cuivre d'étain.

Déchets

Les déchets de la galvanoplastie peuvent contenir jusqu'à 120 mg l^{-1} de cuivre, et les déchets des usines de laiton jusqu'à 400 mg l^{-1}, tandis que les autres procédés peuvent généralement donner des concentrations atteignant jusqu'à 50 mg l^{-1} dans les déchets. Les déchets provenant des usines de fabrication de conducteurs (800 mg l^{-1} en moyenne) et d'argentage (1000 mg l^{-1}) constituent des exceptions.

Les déchets finaux des installations contiennent habituellement de 20 à 80 mg l^{-1} de cuivre selon la quantité d'eau de rinçage utilisée. Les eaux de rinçage continu (après trempage) et de rinçage stationnaire contiennent entre 5 et 20 mg l^{-1} de cuivre.

Il existe deux grands procédés de galvanoplastie au cuivre - celui au cyanure alcalin et celui au sulfate acide - qui engendrent différents types de déchets.

Le cuivrage au cyanure alcalin comporte une galvanoplastie dans des bains contenant de 15 à 60 g l^{-1} de Na_2CO_3, 5 g l^{-1} de NaCN ou KCN et 20 à 40 g l^{-1} de $Ca(CN)_2$. Le pH est maintenu entre 11 et 12,5. Les déchets des bains contiennent

quelques cristaux monocliniques de $Cu(CN)_2$ et de complexes tétraédriques dissous de cuivre monovalent $CuK_3(CN)_4$ ainsi que KCN, NaCN et d'autres sels et métaux lourds. Les déchets sont fortement alcalins avec un pH entre 11 et 12.

Le procédé au cyanure alcalin produit 30 à 40 m^3 de déchets par tonne de produit fini. Les déchets sont troubles et de couleur foncée, et ils contiennent des matières en suspension avec de petits cristaux également en suspension et sous forme de boue. Ils dégagent l'odeur caractéristique du cyanure de cuivre et doivent être maintenus à un pH alcalin pour prévenir l'émission de HCN. Les déchets peuvent contenir des huiles et d'autres métaux.

Le procédé au sulfate acide comporte une galvanoplastie dans des bains contenant 50 g l^{-1} d'acide sulfurique et 200 g l^{-1} de sulfate de cuivre. Dans de nombreux cas, on ajoute des mélasses de thiourée-dextrine. Toutes les substances utilisées dans les bains se retrouvent dans les déchets et dans les diverses solutions de rinçage. Ces procédés produisent 20 à 30 m^3 de déchets par tonne de produit fini. Les résidus du procédé au sulfate acide sont limpides avec une couleur bleu clair caractéristique de $CuSO_4$.

Les installations réduites produisent des charges fréquentes de déchets extrêmement concentrés quand les bains sont vidés après galvanoplastie (trempage). Le rinçage stationnaire (fixe), après galvanoplastie, engendre des déchets moyennement concentrés, et le rinçage continu ou semi-continu engendre des déchets de concentrations décroissantes.

Les installations importantes produisent des déchets a un rythme pratiquement continu. Dans les installations où le traitement des déchets est bien géré, les déchets concentrés de la galvanoplastie et du rinçage stationnaire sont séparés de ceux du rinçage séquentiel concentré. Dans quelques installations, on récupère certaines des substances chimiques des déchets concentrés.

Traitement des déchets

Les déchets du procédé au cyanure alcalin peuvent être traités par des sels de fer pour donner le complexe $Cu_3Fe(CN)_4SO_4$ qui est alors éliminé par précipitation et sédimentation. Un autre traitement consiste à utiliser du chlore actif, et l'on a alors la réaction (non stoechiométrique):

$$Cu_2CN_2 + Cl_2 + NaOH \rightarrow N_2 + CuCO_3 + CuCl_2 + NaCl + H_2O$$

$CuCO_3$ et $CuCl_2$ forment l'un et l'autre un précipité à un pH élevé, et ils peuvent être éliminés par sédimentation. Ce traitement peut générer un effluent qui présente une teneur en cuivre inférieure à 0,1 mg l^{-1}, et des niveaux inférieurs à 0,05 mg l^{-1} peuvent être obtenus dans les installations bien gérées.

Les déchets du procédé au sulfate acide peuvent être traités par la chaux, soit la réaction:

$CuSO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow Cu(OH)_2 + CaSO_4$
$Cu(OH)_2$ est insoluble et forme un précipité.

Le traitement des déchets de cuivre par la chaux génère un effluent qui présente une teneur en cuivre inférieure à 0,5 mg l^{-1} et, dans les installations bien gérées, on peut obtenir des teneurs de 0,05 - 0,1 mg l^{-1} après filtration.

La récupération du cuivre comporte, au sein des installations, des mesures de séparation des flux de déchets et de réduction du débit. Les procédés de récupération comprennent l'évaporation, l'échange d'ions et les techniques électrolytiques. Les boues à teneur en cuivre sont habituellement séchées par évaporation et éliminées soit dans des centres spécialement destinés aux boues toxiques (rares en Méditerranée) soit dans des décharges contrôlées ou dans d'anciennes carrières occupant des sites où l'on peut prévenir la contamination de la nappe phréatique et des eaux de surface. Cependant, la plupart des déchets solides sont éliminés sans contrôle approprié.

Il convient de souligner que l'ion cuivre est toxique et que ses sels sont très solubles et donc toxiques; le sulfite de cuivre est un algicide notoire. La plupart des précipités de cuivre restent relativement insolubles dans un milieu faiblement alcalin, mais ils ont tendance à se redissoudre dans un milieu acide comme celui des sédiments et des décharges anaérobies où se trouvent des matières organiques biodégradables.

(b) Traitement des conducteurs électriques

La capacité des installations de production de conducteurs électriques varie de 500 à 2000 tonnes, à l'exception des rares établissements très importants. Quand les conducteurs sont tréfilés à partir du cuivre en fusion, ils sont décapés à l'acide sulfurique pour ôter la couche superficielle d'oxyde de cuivre. Le carbonate de sodium est utilisé pour la neutralisation.

Déchets

Les déchets dus à ce procédé contiennent du sulfate de cuivre et du carbonate de cuivre avec du sulfate de sodium. Ils forment une solution trouble contenant du sulfate de cuivre dissous, des matières solides en suspension et une boue orange de carbonate de cuivre.

Environ 2 à 5 m^3 de déchets sont produits par tonne de conducteurs traités. La réduction du débit, qui est souhaitable pour la récupération du cuivre, peut diminuer cette quantité à 1,5 - 2,5 m^3 par tonne de conducteurs. Les déchets bruts contiennent de 50 à 100 mg l^{-1} de sulfate de cuivre et de 50 à 100 mg l^{-1} de carbonate de cuivre.

Dans les installations plus réduites, le processus de production est intermittent et les rejets se produisent pendant quelques heures de la journée ou certains jours de la semaine. Les installations plus importantes ont un débit d'effluent continu ou semi-continu.

Traitement des déchets

Dans les installations bien gérées, on récupère le cuivre des déchets par des méthodes électrolytiques; en outre, le carbonate de cuivre peut être séché et vendu comme sous-produit. A la suite de ce traitement, l'effluent final contient moins de 0,5 mg l^{-1} de cuivre et, si l'on a soigneusement recours à des techniques consacrées, on peut obtenir un effluent d'une teneur inférieure à 0,05 mg l^{-1}.

(c) Industries des ornements en cuivre

Les ornements, bijoux et souvenirs en cuivre sont "noircis" dans des ateliers ou des unités plus importantes. Bien que d'une taille réduite, ce secteur industriel génère une quantité importante de déchets car il est difficile de le contrôler. Les produits en cuivre enduits sont lavés à l'acide sulfurique et à des formes réduites de soufre et de sulfure contenant des substances telles que $K_2S_2O_2$, K_2S.

Déchets

Des oxydes de cuivre et sulfates de cuivre sont présents dans les déchets avec des huiles, des détergents et des sels. Les déchets de bains concentrés peuvent contenir entre 100 et 300 mg l^{-1} de cuivre, alors que les eaux de rinçage séquentiel peuvent en contenir de 5 à 20 mg l^{-1}. Les déchets bruts mélangés peuvent contenir de 20 à 100 mg l^{-1} de cuivre.

Les déchets sont troubles et acides, et bien que la plupart du cuivre soit en solution, ils contiennent des matières en suspension et des boues grisâtres. Environ 5 m^3 de déchets sont produits par tonne de produits en cuivre. Les déchets sont habituellement rejetés par cycles discontinus de concentrés de bains et eaux de rinçage.

Traitement des déchets

A la suite du traitement des déchets comportant neutralisation à la chaux et précipitation d'hydroxyde de cuivre, l'effluent final peut contenir moins de 0,5 mg l^{-1} de cuivre, et avec un traitement bien conduit moins de 0,2 mg l^{-1}.

(d) Industrie des circuits imprimés électroniques

Il s'agit d'un secteur comportant surtout des établissements de taille moyenne et réduite produisant de 1000 à 6000 m^2 de circuits imprimés par an. Cependant, plusieurs grosses sociétés d'électronique possèdent des unités importantes d'une capacité d'au moins 10000 m^2 de circuits imprimés par an. Il convient de remarquer que la tendance est à la réduction de la taille et à une sophistication accrue des circuits imprimés, si bien que la seule mesure de la surface produite ne permet pas d'évaluer correctement la capacité des installations ou le volume de déchets rejeté.

Déchets

Environ 15 à 30 m^3 de déchets sont produits par mètre carré de circuits imprimés. Le cuivre rejeté dans les déchets pourrait atteindre 2 à 4 kg par m^2 de circuits imprimés. Les déchets contiennent principalement du cuivre associé à d'autres métaux comme le chrome, l'étain, le zinc, le nickel et le cadmium. Le décapage des éléments de cuivre par l'acide chromique génère un déchet particulièrement problématique qui renferme un mélange acide de $CuCrO_4$, Cu_2CrO_4 et CrO_4. Les déchets provenant des bains de galvanoplastie et des eaux de rinçage stationnaire peuvent contenir de 80 à 150 g l^{-1} de cuivre, alors que les déchets totaux de l'usine peuvent en contenir de 100 à 250 mg l^{-1}. Le déchet est habituellement une solution acide, bleuâtre et claire, qui est rejeté en discontinu par les petits établissements. Dans les établissements importants, le rejet est pratiquement continu avec des pics occasionnels de concentration dus à des écoulements, aux eaux de vidange et de nettoyage.

Traitement des déchets

Le cuivre est éliminé par correction du pH, précipitation et décantation, ainsi qu'on l'a exposé plus haut. A la suite du traitement, la concentration en cuivre dans l'effluent est habituellement inférieure à 1 mg l^{-1}, et en recourant soigneusement à une méthode consacrée, on peut obtenir des valeurs de 0,1 à 0,2 mg l^{-1}.

(e) Autres industries dont les déchets contiennent du cuivre

Les déchets de cuivre peuvent également provenir des processus de production et utilisations ci-après: alliages de cuivre, conservation du bois, fabriques de pâte à papier et papier, fabriques de papier et carton, production et utilisation de catalyseurs chimiques, peintures antisalissures, production d'engrais, raffinage du pétrole, algicides, utilisations agricoles.

2.2.5 Eaux usées et boues résiduaires

L'une des principales sources de zinc et de cuivre en Méditerranée consiste dans le rejet des eaux usées et boues résiduaires d'origine domestique ou mixte domestique/industrielle. Dans bon nombre de cas, le ruissellement provenant des zones urbaines se combine, en partie du moins, avec les eaux usées. Nombreux sont les sites du bassin méditerranéen où les eaux usées sont rejetées sans traitement dans la mer, tandis qu'ailleurs, en dépit du fait que l'immersion des boues d'épuration ne soit pas une pratique courante, des boues primaires (brutes), secondaires (activées) ou digérées peuvent atteindre la mer. Dans d'autres cas, les boues sont combinées avec d'autres déchets dans les décharges sans que ne soient prises de mesures de précaution particulières pour leur confinement géologique, si bien que le zinc et le cuivre peuvent contaminer le sol, la nappe phréatique et même la mer par lixiviation.

Les boues brutes sont normalement prélevées directement dans les bassins de décantation primaire. On sait que 70% des métaux totaux des eaux usées brutes sont éliminés par décantation primaire; on a constaté que le niveau de métaux dans

la boue primaire était dix à vingt fois plus élevé que dans les eaux usées brutes (Lester et al., 1979).

2.2.6 Liaison du zinc et du cuivre dans les boues

La décantation primaire a peu d'effets sur la réduction des niveaux de métaux dissous dans les eaux usées (Oliver et Cosgrove, 1974). Le traitement secondaire (boues activées) offre trois possibilités de liaison des métaux (Brown et Lester, 1979):

a) piégeage physique du métal précipité (principalement sous forme de composés hydroxyles), dans la matrice des flocs de boue
b) liaison du métal soluble aux polymères extracellulaires bactériens, et
c) accumulation de métaux solubles au sein du cytoplasme cellulaire bactérien.

Bien que ces trois mécanismes fondamentaux puissent s'appliquer à tous les métaux et types de boue, Frea et al. (1971) estiment que, dans des conditions anaérobies comme celles existant lors de la digestion des boues, les polymères sont hydrolysés et les métaux liés sont alors de nouveau libérés en solution. Cependant, dans des conditions anaérobies, le zinc a tendance à former des sulfites solubles. Tan et al. (1971) ont étudié des boues digérées et constaté que, après centrifugation, la fraction solide renfermait des niveaux élevés d'ions zinc, très probablement retenus par l'échange de cations et des mécanismes d'adsorption (Stover et al., 1976), tandis que le surnageant n'en possédait pratiquement aucun. Foster (1985) a étudié les interactions entre les boues digérées et le zinc et il en a conclu que, dans les boues digérées en conditions anaérobies, la liaison du zinc est principalement due à une chimiosorption par des groupes fonctionnels faiblement acides tels que les unités carboxyles et hydroxyles, comportant un échange de cations. La complexation du zinc sur les boues ne paraît pas dépendre notablement de la température ou de la source des boues; elle est spécifique du site et il n'y a essentiellement qu'un seul type de site à la surface des boues digérées. Le traitement à l'EDTA modifie cette surface de trois façons: a) en détruisant un certain nombre de sites; b) en modifiant les autres; et c) en exposant et/ou en produisant un certain nombre supplémentaire (mais limité) de nouveaux sites.

Chen et al. (1974) ont mené une étude à grand échelle sur les tailles des particules au sein des effluents primaires et secondaires et des boues digérées provenant de la station d'épuration d'Hypérion, à Los Angeles, USA, et ils ont relevé que la quasi totalité du zinc (90%) était retenue par un filtre de 0,2 μm. Au moins la moitié du métal était associée à des particules d'une taille comprise entre 0,8 et 8,0 μm. Stover et al. (1976) ont observé que le zinc se liait de préférence à des matières organiques dans les boues digérées.

Baldwin et al. (1983) ont procédé à une étude soigneuse des boues d'épuration digérées et de leurs principaux constituants formés par dispersion et sédimentation dans l'eau. Au moyen de la microanalyse aux rayons X, ils ont conclu que le zinc, comme le cuivre, était lié à la fraction des boues organiques consistant en détritus microbiens récemment formés.

Holtzclaw et al. (1978) ont étudié l'incorporation dans les sols des métaux provenant des boues, et ils ont avancé que la plus grande partie du zinc (ainsi que de l'aluminium et du fer) pourrait se trouver dans la fraction précipitable des boues extraites par NaOH, ce qui concorde, du moins en partie, avec les observations de Lagerwerff et al. (1976) selon lesquelles le zinc subit plus facilement une lixiviation à partir des boues que les autres métaux (Pb et Cu, par exemple).

2.2.7 Devenir du zinc et du cuivre après le rejet des eaux usées et des boues dans la mer

La connaissance du sort des métaux, et notamment du zinc et du cuivre des boues d'épuration après leur élimination dans la mer, est essentielle pour comprendre comment ces métaux pénètrent dans les chaînes alimentaires et s'incorporent dans les tissus des organismes marins. Une vaste étude menée par Rohatgi et Chen (1976) a permis de conclure que, en conditions aérobies dans l'eau de mer, certains métaux, et en particulier le cuivre et le zinc, ont tendance à être libérés des particules en suspension. Ce phénomène était dû à l'oxydation des matières organiques et/ou des sulfites de cuivre et de zinc, à la formation de paires ioniques de chlorures et de complexes de zinc et de cuivre avec des ligands organiques ainsi qu'à la désorption de ions zinc et cuivre à partir de matières solides en suspension. Cette dernière dépendait des indices de dilution et du pH de l'eau de mer qui avait été corrigé de manière à se situer entre 7,6 et 8,2.

Dans une autre étude, Rohatgi et Chen (1976) ont observé qu'une quantité importante de zinc et de cuivre contenue dans un effluent d'eaux usées devenait solubilisée et par conséquent biodisponible. Toutefois, nombreux sont les auteurs à estimer que, pour la plupart des métaux étudiés, y compris le zinc et la cuivre, il se produit une solubilisation relativement réduite (Norton et al., 1981; Norton et al., 1984).

Un certain nombre d'études sur la forme des métaux lourds dans les boues d'épuration après élimination en mer (Jenkison, 1972; Faisst, 1980; Gibbs, 1982; Chapman, 1986) donnent à penser que mêmes les particules fines (<10 μm) qui contiennent vraisemblablement la plupart du zinc et du cuivre, pourraient coaguler, floculer et déposer avant que ne se produise une lixiviation importante du métal.

Le temps de sédimentation dépend de la taille des particules et de la circulation des eaux. Dans la majorité des cas étudiés par Draxler (1979) dans la baie de New York, plus de 60% des boues rejetées atteignaient le fond de la mer dans un délai d'une heure. En utilisant des traceurs radioactifs, Talbot et Chegwidden (1982) ont observé les particules de boue dans la colonne d'eau jusqu'à huit heures après immersion dans l'estuaire de la Tamise et constaté qu'elles pouvaient sédimenter à bonne distance du site originel d'immersion (Norton et al., 1981). Il ne faut cependant pas oublier que ce dernier site se trouve au sein d'un système de marées qui favorise la dispersion, tandis que dans le système de marées faibles de la Méditerranée la grande majorité des particules de boue doivent déposer en moins d'une ou deux heures. Cela n'exclut pas la possibilité qu'un pourcentage relativement réduit mais écologiquement important d'entre elles reste dans la colonne d'eau pendant de nombreuses heures. Par conséquent, il importe de comprendre

correctement les effets biologiques et physiques du zinc, du cuivre et des autres métaux contenus dans les boues sur les milieux benthiques et pélagiques.

Grunseich et Duedall (1978) ont montré que, dans l'eau de mer, la décomposition des boues d'épuration par les bactéries et les champignons était favorisée par des conditions aérobies et des températures plus élevées, ce qui implique que ces organismes peuvent accumuler le zinc de la fraction organique et, quand il est ingéré, le transmettre éventuellement aux organismes filtreurs de la colonne d'eau. Par conséquent, les particules contenant du zinc et/ou du cuivre qui sédimentent rapidement ou se décomposent lentement, comme les débris végétaux, les flocs plus gros et les grains minéraux, devraient devenir biodisponibles pour les organismes benthiques à proximité du rejet. Franklin (1983) a montré que, d'une façon générale, la toxicité aiguë des boues d'épuration contaminées par des métaux vis-à-vis des animaux marins adultes est faible, bien que de fortes concentrations puissent avoir des effets nocifs sur les larves de crevette.

Outre les effets assez bien étudiés des boues renfermant des métaux sur les communautés benthiques, on dispose aujourd'hui d'indices selon lesquels les communautés de plancton pourraient également être affectées par les rejets de boues et d'eaux usées car, par leur taille et leur nature, les fins flocs organiques pourraient constituer une source de nourriture adéquate pour le plancton. Le zinc et le cuivre particulaires associés à la matière organique pourraient alors pénétrer dans les chaînes alimentaires marines au sein de la colonne d'eau à condition que les particules aient la taille voulue et que les métaux soient retenus par les organismes.

Le phytoplancton peut accumuler du zinc et du cuivre solubles, et de nombreuses études ont été réalisées sur la fixation des métaux par le zooplancton herbivore (Davies, 1978). Il semble établi que c'est sans doute la principale voie de fixation des métaux. Par conséquent, aux sites d'immersion des boues, le zooplancton peut ingérer régulièrement des matières organiques et/ou du phytoplancton enrichis en métaux. Avec le temps, cela peut aboutir à l'apparition d'espèces ou de souches résistantes au métaux, lesquelles, à leur tour, créent la possibilité d'une accumulation à long terme de zinc et de cuivre dans les chaînes alimentaires planctoniques par cette voie, y compris donc dans les poissons qui se nourrissent avant tout de plancton.

2.3 Apports atmosphériques de zinc et de cuivre en Méditerranée

2.3.1 Données relatives aux concentrations et aux flux

Des études menées par Chesselet et al. (1979) et par Buat-Menard et al. (1980) ont indiqué que les métaux lourds des particules en suspension dans les eaux du large de la Méditerranée ne pouvaient être attribués uniquement à l'altération des cristaux par les intempéries et à des particules de composition planctonique, et elles ont donné à penser que des apports atmosphériques d'origine anthropique pourraient constituer des sources potentiellement importantes. Cependant, les données générales sur les retombées atmosphériques ne permettent pas d'opérer une distinction fiable en sources naturelles et en sources anthropiques.

Le fait que le zinc et le cuivre, tout comme le plomb et le cadmium, soient contenus dans les plus fines particules de l'aérosol atmosphérique évoque la possibilité qu'ils aient été injectés dans l'atmosphère, à des températures relativement élevées, sous forme de particules formées lors des processus de volatilisation et de condensation.

Il s'ensuit que le zinc et le cuivre pourraient être directement transférés à la Méditerranée à partir de sources terrestres. Le transfert atmosphérique à longue distance des matières particulaires d'origine continentale jusqu'au large de la Méditerranée du Nord-Ouest a été confirmé par Bergametti et al. (1989a) qui ont exécuté, sur une base de 24 heures sur 24, un programme quotidien permanent d'échantillonnage d'aérosols à un site côtier du nord-ouest de la Corse entre 1985 et 1986, et ont utilisé une analyse tridimensionnelle des trajectoires de la masse d'air pour évaluer les données.

En Méditerranée occidentale, le niveau moyen de zinc dans l'atmosphère est de 26 ng m^{-3} (GESAMP, 1989). Bergametti et al. (1989a) communiquent une concentration atmosphérique moyenne géométrique, basée sur un échantillonnage quotidien de l'aérosol pendant une année, qui s'établit à 19,1 ng m^{-3} pour le zinc, et à 2,1 ng m^{-3} pour le cuivre, au large de la Méditerranée du Nord-Ouest. Toute fois, les valeurs effectives fluctuent considérablement dans le temps. Lors de deux croisières réalisées principalement en Méditerranée occidentale, Arnold (1985) et Dulac et al. (1987) ont mesuré les concentrations atmosphériques en zinc et en cuivre et en ont conclu que des variations considérables, atteignant un ordre de grandeur, pouvaient être observées en moins de 48 heures. Les concentrations maximales étaient relevées à proximité des zones très peuplées et industrielles.

La variabilité temporelle marquée des concentrations atmosphériques des éléments en Méditerranée occidentale a motivé en premier lieu la réalisation d'un échantillonnage continu de l'aérosol dans le nord-ouest de la Corse, entre 1985 et 1988. Les résultats de cette étude (Bergametti et al., 1989a; Remoudaki et al., 1991a, 1991b) autorisent à penser qu'il existe un cycle saisonnier pour les éléments d'origine continentale provenant de sources naturelles (comme Al, Si) ou anthropiques (comme Cu, Zn, S, Pb). Ce cycle est inversement proportionnel à la fréquence des précipitations, si bien que les plus fortes concentrations sont relevées entre mai et octobre. Arnold et al. (1983) ont estimé que les apports atmosphériques, naturels et anthropiques confondus, en Méditerranée occidentale, tournent autour de 11×10^3 tonnes/an pour le zinc et de 1×10^3 tonnes/an pour le cuivre.

Le flux total annuel de dépôt de zinc dans le bassin occidental de la Méditerranée a été récemment évalué à une valeur supérieure, soit 17×10^3 tonnes/an correspondant à 21% des émissions européennes d'origine anthropique (GESAMP, 1989). Le flux total annuel de dépôt de cuivre communiqué par le même groupe d'étude est de $2{,}1 \times 10^3$ tonnes/an correspondant à 11% des émissions européennes d'origine anthropique. Si ces valeurs sont extrapolées à l'ensemble du bassin, on obtient un apport atmosphérique total de $42{,}5 \times 10^3$ tonnes/an pour le zinc et de $5{,}3 \times 10^3$ tonnes/an pour le cuivre.

Bergametti (1987) a estimé un flux de $40x10^3$ tonnes/an de zinc pour l'ensemble du bassin en se fondant sur une surveillance continue effectuée à une station permanente du bassin occidental, pendant 9 mois, en 1985.

Cependant, une telle extrapolation ne peut être considérée comme valable en raison de la variabilité temporelle et spatiale marquée de ces flux atmosphériques totaux, comme l'ont avancé Remoudaki et al., 1991a, et 1991b. Pour obtenir une évaluation précise des flux ci-dessus, ces auteurs proposent que soit effectué un échantillonnage simultané et continu à différents sites de la zone côtière et du large. On a également signalé que les flux d'aérosols minéraux au-dessus de la Méditerranée orientale sont au moins cinq fois plus élevés qu'au-dessus de la partie occidentale et que les flux d'éléments polluants sont plus faibles (PNUE, 1989), bien que les données disponibles soient insuffisantes pour permettre des évaluations précises.

Des échantillons de poussière ont été prélevés à l'interface eau de mer/atmosphère afin d'étudier l'apport atmosphérique de particules et de métaux à la mer Méditerranée (Guerzoni et al., 1987); neuf stations de prélèvement ont été réparties en trois zones distinctes, à savoir la Méditerranée occidentale (MOC), le sud de l'Adriatique (SAD) et la Méditerranée orientale (MOR). Les quantités moyennes de la charge totale (soluble + insoluble) de poussières atmosphériques étaient différentes dans les trois zones, avec des valeurs de 35, 19 et 51 $\mu g\ m^{-3}$ respectivement. Les concentrations en zinc et les flux estimatifs de dépôt sec sont indiqués sur le tableau 6.

Tableau 6

Concentration et flux de dépôt du zinc atmosphérique dans trois zones de la Méditerranée occidentale, MOC= Méditerranée occidentale, MOR= Méditerranée orientale, et SAD= sud de l'Adriatique).

	Zones	moyenne	max.	min.
Concentration en zinc dans des matières particulaires atmosphériques (dépôt sec) (ng m^{-3})	MOC MOR SAD	18,9 9,1 5,9	32,2 11,8 8,9	4,9 5,6 4,0
Estimation des flux de dépôt sec de l'atmosphère à la surface de la mer (ng cm^{-2} a^{-1})	MOC MOR SAD	595 372 185	1013 286 280	154 176 126

Les teneurs en zinc sont plus fortes (32,2 ng m^{-3}) dans les matières particulaires "côtières" du pourtour sud de l'Italie et de l'Espagne, probablement en rapport avec un apport local de zones industrielles. Ce chiffre communiqué pour le

zinc est comparable à l'apport non atmosphérique total des cours d'eau et des rejets directs d'effluents.

Pour leur part, Guerzoni et al. (1989) ont estimé le flux moyen de dépôt sec de zinc à 354 ng cm^{-2} a^{-1} (avec un intervalle de variation de 126 à 1013). Le tableau 6 indique des flux de dépôt sec basés sur une vitesse de dépôt de 1 cm sec^{-1}. La valeur maximale de 1013 ng cm^{-2} a^{-1} a été relevée en Méditerranée occidentale, et la valeur minimale (126 ng cm^{-2} a^{-1}) au sud de l'Adriatique.

Les données disponibles pour le zinc et le cuivre indiquent que l'apport atmosphérique de ces éléments en mer Méditerranée occidentale est comparable à celui qui a lieu dans d'autres mers régionales européennes (GESAMP, 1989; PNUE, 1989). Par exemple, les flux atmosphériques totaux à la Méditerranée du Nord-Ouest, calculés d'après des données sur les concentrations dans l'aérosol et rapportés aux flux de Pb mesurés, sont de 420 ng cm^{-2} a^{-1} pour Cu et de 3400 ng cm^{-2} a^{-1} pour Zn (Bergametti, 1987; GESAMP, 1989). Par comparaison, les flux à la mer du Nord sont de: 100-440 ng cm^{-2} a^{-1} pour Cu et 500-2300 ng cm^{-2} a^{-1} pour Zn, et les flux à la mer Baltique de: 290 ng cm^{-2} a^{-1} pour Cu et 1100 ng cm^{-2} a^{-1} pour Zn (GESAMP, 1989).

En utilisant des données de Remoudaki et al. (1991b) sur les flux de dépôt atmosphérique total (humide + sec) de cuivre, on peut calculer un flux de dépôt annuel total de 400 ng cm^{-2} a^{-1} pour la Méditerranée occidentale. Cependant, une telle extrapolation basée sur des mesures effectuées à un seul site d'échantillonnage pour représenter l'apport atmosphérique au large ne peut être considérée comme valable. Remoudaki (1990) et Remoudaki et al. (1991a, 1991b) ont montré que les flux de dépôt atmosphérique de polluants (comme Pb, Cu) au large de la Méditerranée occidentale suivent un cycle saisonnier comportant des valeurs élevées en été et dépendant avant tout de la fréquence des précipitations. Ces auteurs estiment que les flux de dépôt atmosphérique des polluants (Pb, Cu par exemple) peuvent présenter une importante variabilité spatiale avec des valeurs élevées dans la zone côtière proche des sources européennes au cours de l'hiver (la période pluvieuse) et des valeurs plus faibles dans la zone du large au cours de la même saison. Il faut principalement l'attribuer à l'entraînement des particules de l'aérosol par les précipitations dans la zone côtière en hiver. Ainsi, les particules de l'aérosol peuvent être localisées et les flux atmosphériques à la zone du large en hiver peuvent être faibles.

2.3.2 Transfert de poussières au-dessus de la Méditerranée du Nord-Ouest

Avant 1987, le transfert de poussières sahariennes au-dessus de la région méditerranéenne était mal documenté bien que quelques auteurs eussent étudié un ou deux épisodes de poussières d'un point de vue météorologique, minéralogique ou chimique (Ganor et Mamade, 1982; Bucher et al., 1983; Prodi et al., 1983; Tomadin et al., 1984; Chester et al., 1984; Loye-Pilot et al., 1986; Dulac et al., 1987).

Bergametti et al. (1989a, 1989b) ont recensé vingt épisodes de transfert de poussières sahariennes au-dessus de la Méditerranée nord-ouest, au cours de la période février 1985-avril 1986, d'après des augmentations brutales des concentrations atmosphériques quotidiennes des éléments Al, Si et Fe mesurés en

Corse. Les trajectoires des masses d'air calculées pour chaque concentration atmosphérique observée ont confirmé l'origine africaine des poussières. Les situations météorologiques favorables au transfert de poussières en Méditerranée occidentale sont présentées sur la figure 2.

La fréquence des apports de poussières sahariennes au-dessus de la mer Méditerranée occidentale semble culminer au cours du printemps et de l'été. De plus, Remoudaki (1990) a recensé dix-neuf périodes d'augmentation brutale des concentrations atmosphériques en Al, Si et Fe entre octobre et décembre 1987. L'émission et le transfert de poussières au-dessus de la Méditerranée occidentale au cours de ces périodes ont été confirmés par les observations faites à partir de l'imagerie satellite METEOSAT UV-IR. La principale conclusion des études ci-dessus est qu'un seul épisode de poussières d'une durée de quelques jours peut représenter environ 30% du taux de dépôt annuel de poussières minérales. De ce fait, il est évident que l'interprétation du signal éolien dans les sédiments de la Méditerranée occidentale ne rend pas simplement compte des modalités moyennes de circulation atmosphérique.

Les études ci-dessus ont également indiqué que les concentrations et flux atmosphériques en cuivre, en plomb et en zinc ne sont pas influencés par ces épisodes sporadiques et intenses de transfert de poussières sahariennes. Toutefois, des concentrations et flux atmosphériques en éléments d'origine mixte (cristalline et anthropique) tels que le fer et le manganèse peuvent être contrôlés par ces épisodes sporadiques d'émission de poussières sahariennes dans l'atmosphère de la Méditerranée occidentale.

2.3.3 Le littoral nord-ouest de la Méditerranée: une étude de cas

Gomes et al. (1988) ont eu à la fois recours aux concentrations mesurées et à un modèle de panache gaussien de type demi-boîte pour estimer les émissions de zinc et de cuivre à partir de la vaste zone industrielle de Fos, près de Marseille (fig. 3).

Les modalités du dépôt sont en rapport avec les conditions spécifiques de diffusion et de transfert qui prévalaient au cours d'une saison donnée. Les analyses faites pour d'autres saisons peuvent donner des modalités différentes en raison de modifications des conditions météorologiques et des taux d'émission industriels. Les variations d'une année à l'autre dépendent principalement de la fréquence des précipitations car les concentrations moyennes annuelles ne présentent guère de variations selon les années.

L'estimation de la vitesse de dépôt sec atmosphérique à partir des émissions de Fos au-dessus de la mer Méditerranée est pour le zinc (13,8 μg m^{-2} j^{-1}) de 497 ng cm^{-2} a^{-1} et pour le cuivre (0,70 μg m^{-2} j^{-1}) de 25,2 ng cm^{-2} a^{-1}; ces chiffres sont à rapprocher des 1080 ng cm^{-2} a^{-1} pour Zn et 93,6 ng cm^{-2} a^{-1} pour Cu avancés par Arnold et al. (1983) pour le dépôt total moyen au-dessus de la Méditerranée occidentale. Ces calculs montrent que, pour le cuivre et le zinc, les prévisions des vitesses moyennes du dépôt sec dû à Fos, à sa zone de dépôt maximal en Méditerranée, sont d'une ampleur analogue au dépôt total moyen communiqué pour

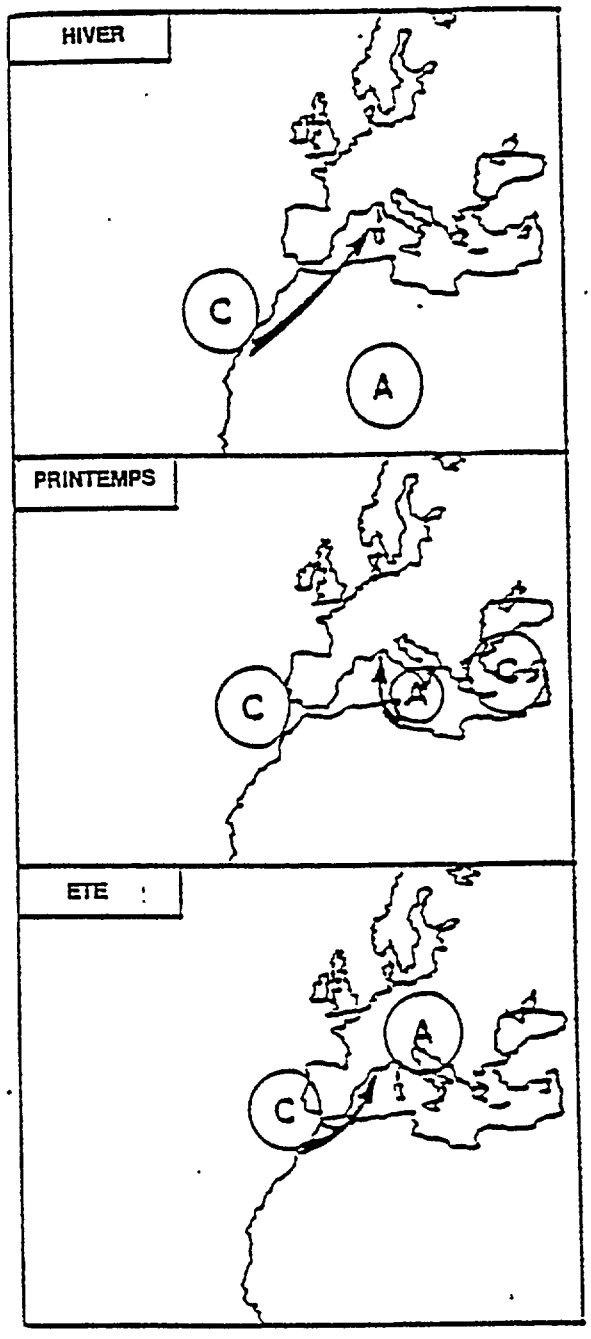

Fig. 2 Situations météorologiques favorables au transfert de poussières à la mer Méditerranée occidentale (A: haute pression; C: basse pression; la flèche indique la direction de l'écoulement d'air). D'après Bergametti et al. (1989a)

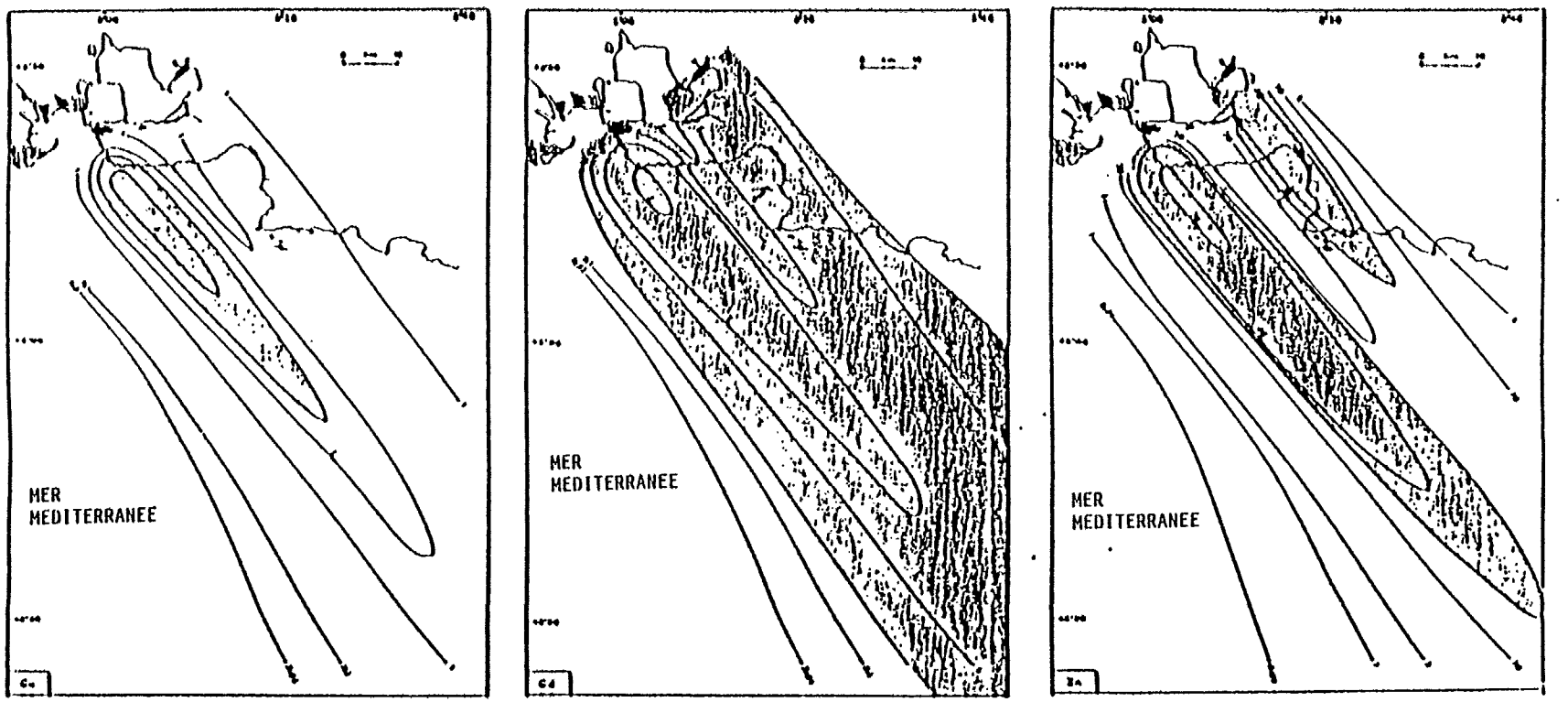

Fig. 3 Moyenne calculée de dépôt sec quotidien de cuivre et de zinc au-dessus de la mer. Résultats d'après le modèle (en μg m^{-2} j^{-1}) avec un vent nord-nord-ouest dominant (Gomes et al., 1988)

la Méditerranée occidentale. En outre, la contribution du processus de dépôt sec au dépôt total est estimée à 10-20% en Méditerranée. Cependant, les valeurs communiquées par Arnold et al. (1983) sont probablement des sous-estimations en raison de la brève durée des croisières. Si l'on retient les valeurs communiquées par Bergametti (1987), on obtient un dépôt total de 3400 ng cm^{-2} a^{-1} pour le zinc et de 400 ng cm^{-2} a^{-1} pour le cuivre pour la Méditerranée nord-ouest, soit des valeurs supérieures d'un ordre de grandeur à celles communiquées pour le dépôt sec à Fos.

Un autre résultat important a été l'influence relativement mineure de la vitesse du vent sur le dépôt sec par comparaison avec la distance à la source. Les estimations du dépôt sec de zinc en g km^{-2} j^{-1} ont été:

μ= 5m s^{-1}, $Fmax_{40}$..... 45,2 $Fmax_{130}$..... 15,2
μ=13m s^{-1}, $Fmax_{40}$..... 36,4 $Fmax_{130}$..... 13,5

où:
μ = vitesse moyenne du vent sur l'année
Fmax = distance à la zone d'origine du site auquel a eu lieu la mesure (40km, 130km)

Dans une autre communication, Gomes et al. (1985) ont calculé que les émissions de zinc quotidiennes de la zone de Fos-Berre dans l'atmosphère (2,3 t/j) représentaient 3,7% des émissions totales de la France (16,8 t/j) et ils avancent (Gomes et al., 1988) que la côte nord de la Méditerranée occidentale constitue la principale zone de réception du zinc et du cuivre, en particulier sous un régime de vents du nord. A l'évidence, on enregistre des niveaux plus élevés près des "sites critiques", bien que dans certains cas comme celui du golfe de Lion, et à une station en zone pélagique échantillonnée dans le cadre du projet EROS-2000, la teneur élevée en métaux et les hydrocarbures aromatiques déterminés à la surface du sédiment, conjointement à une série de paramètres magnétiques indicatifs de sources anthropiques de particules, indiquent nettement que les particules industrielles fortement chargées de zinc, de cuivre et d'autres métaux, transférées par voie atmosphérique, pourraient affecter dans une mesure importante les sites se trouvant dans les eaux littorales (Scoullos et al., 1989).

En étudiant l'effet des activités industrielles de la zone de Fos sur les eaux littorales, Fukai et Huynh Ngoc (1976) ont constaté que les concentrations en zinc et en cuivre étaient de 7 à 20 fois plus élevées à proximité de Fos que dans la plupart des autres eaux côtières de la Méditerranée.

2.3.4 Récapitulation et conclusions préliminaires pour les apports atmosphériques de zinc et de cuivre

Bien qu'on admette de plus en plus le rôle important des épisodes de poussières, des processus d'entraînement et des phénomènes météorologiques dans le transfert de matières particulaires par voie atmosphérique et leur dépôt sur les eaux et sédiments de la Méditerranée, on ne possède encore que peu de données pertinentes. Cependant, les données disponibles indiquent que le flux atmosphérique

total moyen de zinc à la surface de la mer Méditerranée est d'environ $42,5x10^3$ tonnes/an.

Il est probable que les vitesses de dépôt sec et total diffèrent considérablement dans les diverses parties de la Méditerranée. Les calculs de flux (GESAMP, 1989) indiquent que le dépôt humide est plus important que le dépôt sec, avec un rapport humide/sec d'environ 80/20 pour le zinc et le cuivre.

Guerzoni et al. (1989) ont avancé des flux de dépôt sec de 595 ng cm^{-2} a^{-1} (154-1013) pour la Méditerranée occidentale et de 185 ng cm^{-2} a^{-1} (126-280) pour l'Adriatique Sud et de 286 ng cm^{-2} a^{-1} (176-372) pour la Méditerranée orientale. Ces valeurs indiquent que la majeure partie du dépôt sec devrait être précipitée en Méditerranée occidentale. Cela n'a rien d'inattendu quand on sait qu'une importante source située à Fos apporte à elle seule une contribution d'environ 500 ng cm^{-2} a^{-1} de zinc de dépôt sec dans le nord-ouest de la Méditerranée. Le dépôt sec moyen avancé par Guerzoni et al. (1989) était de 354 ng cm^{-2} a^{-1}; ce flux représentait une valeur moyenne basée sur des mesures isolées différant considérablement.

Arnold et al. (1983) ont calculé un flux moyen de 93,6 ng cm^{-2} a^{-1} de cuivre. Ces valeurs sont vraisemblablement des sous-estimations en raison de la courte durée des programmes d'échantillonnage. La valeur de 400 ng cm^{-2} a^{-1} fournie par Remoudaki et al. (1991b) est quatre fois plus élevée car elle repose sur un programme continu de deux ans d'échantillonnage pour le dépôt total.

Le dépôt sec de cuivre en Méditerranée occidentale attribué aux activités industrielles de la zone de Fos est d'environ 25,2 ng cm^{-2} a^{-1} (Gomes et al., 1988), indiquant que, du moins dans la partie nord-ouest, les sources industrielles y contribuent plus faiblement que pour le zinc. La comparaison entre les valeurs des flux de dépôt sec et total disponibles montre clairement que le dépôt humide constitue le processus dominant d'élimination, une constatation que confirment également les mesures continues des flux de dépôt atmosphérique total au large de la Méditerranée Nord-Ouest (Remoudaki et al., 1991a, 1991b). Ces mesures indiquent aussi que les flux de dépôt atmosphérique sont accrus quand des épisodes de précipitations lessivent une atmosphère suffisamment "chargée" en particules d'aérosol.

Les valeurs les plus élevées de flux de métaux (Cu, Pb, par exemple) sont observées au large de la Méditerranée Nord-Ouest au cours de la saison sèche. L'atmosphère, à un site d'échantillonnage situé dans cette zone, est chargée de particules transférées sur une longue distance. Quand cette atmosphère est lessivée par les précipitations, les flux sont accrus, ce qui crée un cycle saisonnier de flux d'origine atmosphérique qui dépend principalement de la fréquence des périodes de précipitation. Il s'ensuit que le grand large est probablement plus affecté par l'apport de contaminants atmosphériques durant la saison sèche, tandis que les régions côtières continentales sont probablement plus affectées durant la saison humide. Par conséquent, il devrait en principe exister un schéma spatial et temporel du dépôt des contaminants en Méditerranée occidentale, ce qui jette quelques doutes sur la validité des extrapolations effectuées à l'ensemble du bassin à partir de flux de dépôt atmosphériques obtenus en un seul site d'échantillonnage.

2.4 Résumé et conclusions

La présente évaluation indique que les charges de zinc et de cuivre pénétrant en Méditerranée sont importantes et considérablement plus élevées que celles dont il était fait état dans le passé.

Les principales différences résultent de l'inclusion des apports marins (par Gibraltar et les Dardanelles) et des apports atmosphériques, dont n'avaient pas tenu compte les évaluations antérieures. De même, le fait que l'extraction minière du zinc et du cuivre se soit accrue en Méditerranée de 40% et de 23% respectivement a conduit à procéder à un nouveau calcul très approximatif des déversements directs d'effluents qui avaient été estimés dans le document PNUE/CEE(ONU)/ONUDI/FAO/ UNESCO/OMS/AIEA (1984). En ce qui concerne la charge véhiculée par les cours d'eau, on semble avoir affaire à un écart important entre les calculs opérés dans le même document PNUE/CEE(ONU)/ONUDI/FAO/UNESCO/OMS/AIEA (1984) et ceux opérés par Dorten et al. (1991); bien que ces derniers soient provisoires et qu'ils reposent sur un nombre très restreint de prélèvements, ils diffèrent significativement des premiers. Les résultats de ces évaluations sont récapitulés sur le tableau 7.

Tableau 7

Charges de zinc et de cuivre (en tonnes x 10^3 par an).

Apports	Zinc	Cuivre
Apports par le détroit de Gibraltar	23,5(b)	9,2(b)
Apports par le détroit des Dardanelles	0,08-1,3(b)	0,5-11 (b)
Charge véhiculée par les rejets directs d'effluents;		
Domestiques	1,9(a)	2,3(c)
Industriels	5(a)	6(c)
Charge véhiculée par les cours d'eau:		
d'origine anthropique	18(14-22)(a)	
de fond	0,6-1,6(b)	0,2-0,6(b)
	4(a)	
Apports atmosphériques (mixtes)	42,5(b)	5,3(5-10)(b)

(a) PNUE/CEE(0NU)/ONUDI/FAO/UNESCO/OMS/AIEA (1984)
(b) Dorten et al. (1991)
(c) Scoullos, données non publiées

Il est manifeste que les apports marins et atmosphériques en Méditerranée orientale, bien qu'ils aient été évalués indirectement, sont du même ordre de grandeur. On a pu le confirmer pour la partie nord-ouest de la Méditerranée. Les apports atmosphériques sont également considérablement plus élevés que les

déversements côtiers et directs, et ils pourraient ainsi avoir des effets marqués sur les concentrations dans les eaux littorales, voire dans les sédiments en mer profonde.

Etant donné que les technologies de prévention et de lutte antipollution font l'objet d'un usage très restreint dans la région, il existe manifestement des possibilités importantes de réduction drastique des charges exposées dans la présente section. Des filtres destinés à réduire les émissions industrielles dans l'atmosphère et la sédimentation primaire des effluents pourraient réduire de 70% les charges rejetées, et le traitement secondaire des effluents (par des boues activées, par exemple) pourrait les réduire de 10 à 20 fois plus. Une meilleure gestion des technologies actuellement disponibles pour l'épuration des effluents industriels, des boues, des résidus de mines ainsi que des émissions dans l'atmosphère, pourrait réduire les apports au dixième de leurs niveaux actuels.

Bien que la mise en place de ces procédés efficaces d'épuration réduira les rejets côtiers, une réduction plus générale des apports nécessiterait l'instauration de contrôles rigoureux sur les rejets effectués dans les eaux intérieures et sur les émissions dans l'atmosphère.

Si des mesures correctives améliorées de ce type sont étendues aux apports provenant des côtes de l'Atlantique et du pourtour de la mer Noire, les apports marins à la Méditerranée pourraient être significatiment réduits.

3. NIVEAUX DE ZINC ET DE CUIVRE EN MEDITERRANEE

3.1 Assurance qualité des données et interétalonnage

Il est notoire que l'un des grands problèmes rencontrés dans la détermination des concentrations en éléments-traces dans l'air et l'eau de mer, et dans une moindre mesure dans les sédiments et les biotes, tient à l'incertitude grevant l'exactitude et la précision de l'analyse chimique (contrôle de la qualité). La FAO et le PNUE ont reconnu conjointement qu'un contrôle insuffisant de la qualité de l'analyse pouvait compromettre le succès des projets MED POL, et ils ont accepté la recommandation de la consultation d'experts de 1975 de parrainer un programme de contrôle de la qualité de l'analyse (MED POL XI "Interétalonnage avec le Laboratoire de radioactivité marine de l'AIEA" à Monaco) (FAO/PNUE, 1975). Dans le cadre de ce projet, quelques échantillons de sédiments et de divers organismes marins ont été préparés et distribués pour un exercice d'interétalonnage (voir notamment Fukai et al., 1978; AIEA, 1978; AIEA, 1985; Mee et Oregioni, 1991).

Selon le rapport le plus récent (septembre 1991) (Mee et Oregioni, 1991) sur l'intercomparaison des mesures d'éléments-traces dans les sédiments pélagiques (SD-M-2/TM), la plus vaste de ce type jamais menée, les coefficients de variation (intervalle de confiance à 95% total non-paramétrique exprimé en pourcentage de la médiane) pour le zinc et le cuivre étaient inférieurs à 10% (fig. 4).

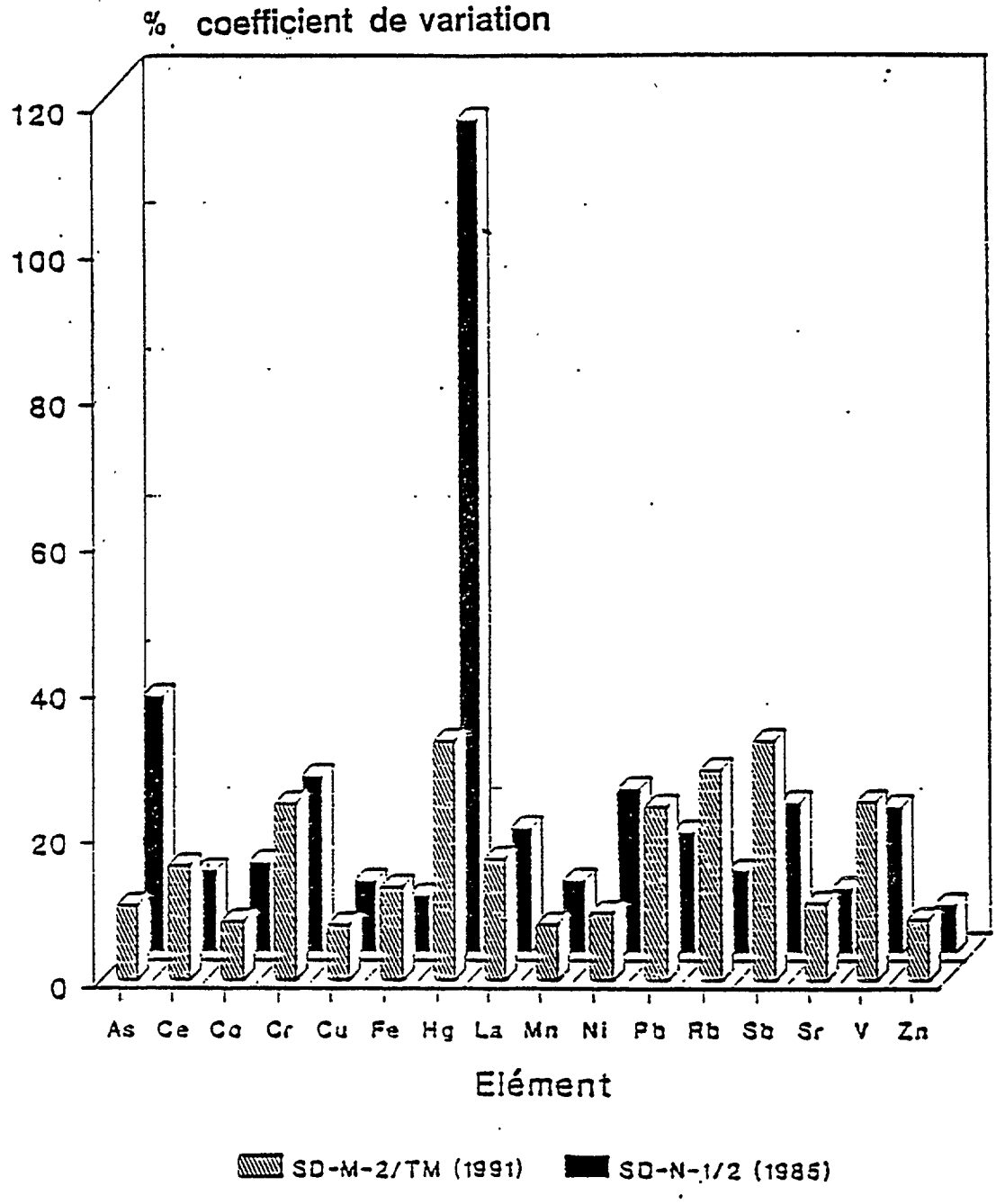

Fig. 4 Qualité des données pour divers métaux dans les sédiments de zones pélagiques; deux intercomparaisons

Le rapport spécifie que le cuivre et le zinc offrent l'un et l'autre des exemples de données extrêmement bien groupées, avec une bonne concordance entre les différentes techniques instrumentales. La dispersion des données de digestion partielle (fig. 5) recoupe étroitement celle des mesures totales dans les deux cas, ce

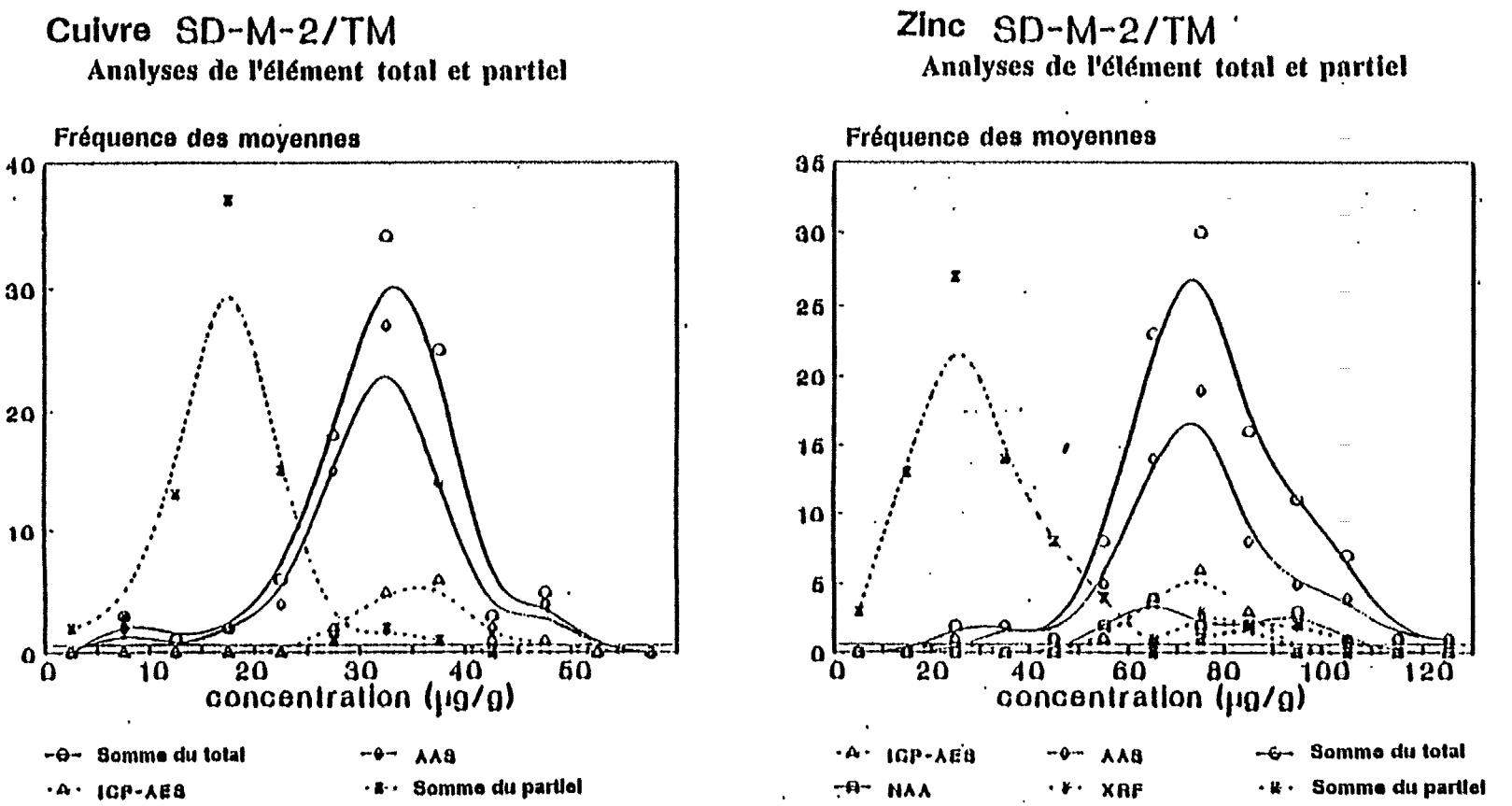

Fig. 5 Dispersion des données pour les analyses de digestion du zinc et du cuivre d'échantillons sédimentaires.

qui autorise à penser que différentes techniques de pré-traitement n'exercent pas une forte influence sur l'exactitude des mesures. Les histogrammes de zinc étaient légèrement biaisés vers les valeurs supérieures, évoquant une contamination par les réactifs ou un étalonnage médiocre; le zinc est un contaminant très commun de la verrerie de laboratoire qui a été en contact avec le caoutchouc naturel, etc. Dans le cas du zinc, la dispersion des données a été beaucoup moins satisfaisante pour les techniques NAA et XRF que pour les techniques AAS ou ICP-AES, mais le nombre relativement réduit d'échantillons analysés de la sorte au cours de l'exercice d'interétalonnage ne permet pas une comparaison très approfondie des résultats.

L'AIEA a annoncé son intention de répéter l'exercice avec du sédiment prélevé dans des zones côtières polluées, ce qui réclamera davantage d'attention de la part de l'analyste en raison des interactions entre des concentrations élevées de matières organiques et de métaux lourds.

Malheureusement, il n'existe pas de normes d'interétalonnage qui pourraient servir à l'analyse aux faibles concentrations décelées dans l'eau de mer, l'eau de pluie et l'atmosphère. Voilà qui est regrettable car, les concentrations en zinc et en cuivre dans les eaux et l'atmosphère étant faibles, les incertitudes entourant les données sont élevées.

L'interétalonnage comporte quatre aspects importants: (a) la participation accroît la confiance dans les données d'analyse publiées; (b) il améliore les techniques utilisées puisque, très souvent, des erreurs des procédures d'analyse ne peuvent être décelées que grâce à la participation à un exercice d'interétalonnage ou une comparaison avec une norme certifiée; (c) il améliore les connaissances sur les méthodes de remplacement et favorise l'innovation et la coopération entre les laboratoires; (d) il permet d'identifier les laboratoires et groupes les plus faibles qui ont besoin d'un appui scientifique, technique et éventuellement financier systématique pour améliorer leurs infrastructures et leurs performances.

Grâce à de nouvelles techniques d'analyse d'une sensibilité et d'une specificité accrues, il devient possible de mesurer les éléments-traces présents en très faibles concentrations. Cependant, les résultats d'intercomparaisons à échelle réduite menées entre laboratoires indiquent en général que les données sur l'eau de mer provenant de différents auteurs ne sont pas aisément comparables étant donné que les différences dans les concentrations en zinc et en cuivre communiquées peuvent être importantes. Cette incertitude croît à mesure que diminuent les concentrations. Ainsi, l'incertitude entourant les teneurs des eaux du large, qui se situent dans la gamme du ng l^{-1}, est habituellement supérieure à celle concernant les eaux côtières polluées, qui est fréquemment plus élevée d'un ou même de deux ordres de grandeur et même supérieure à celle des teneurs beaucoup plus élevées (μg kg^{-1}) dans les sédiments et les biotes. Les erreurs sont le plus souvent commises par des laboratoires inexpérimentés ou mal équipés, mais elles peuvent aussi l'être par des laboratoires expérimentés, principalement avec des échantillons d'eau et/ou biologiques.

Lorsqu'on examine les données historiques concernant le zinc et le cuivre dans l'eau de mer, il peut sembler que les valeurs les plus anciennes sont bien

supérieures à celles d'aujourd'hui. Il est vrai qu'on est davantage conscient aujourd'hui des limitations de certaines méthodes d'analyse et des risques de contamination des échantillons, ce qui a accru la précision des dosages. Néanmoins, il n'est pas possible d'affirmer, d'une manière générale, que les analyses effectuées au cours des dernières années sont plus exactes que celles du passé, ni que les niveaux plus faibles d'éléments-traces relevés aujourd'hui sont toujours ou nécessairement les niveaux corrects. Il se peut que les valeurs supérieures enregistrées dans le passé aient été correctes.

3.2 Le zinc et le cuivre dans l'atmosphère

On dispose de mesures relativement très rares pour les concentrations en métaux dans l'air. Les concentrations en zinc et en cuivre dans l'atmosphère au-dessus de la Méditerranée ne sont que partiellement connues, principalement dans la région nord-ouest, comme on l'a signalé à la section 2.3.

Le niveau moyen de zinc en Méditerranée occidentale tourne autour de 20-25 ng m^{-3}. Le GESAMP (1989) a fait état d'une valeur de 26 ng m^{-3} et Bergametti et al. (1989a) ont communiqué une concentration atmosphérique moyenne géométrique de 19,1 ng m^{-3}. La concentration correspondante en cuivre est d'environ 2 ng m^{-3} au dessus du large de la Méditerranée.

Guerzoni et al. (1987) ont signalé les concentrations suivantes en zinc pour les particules atmosphériques prélevées en Méditerranée occidentale, en Méditerranée orientale et le sud de l'Adriatique: 18,9 ng m^{-3}; 9,1 ng m^{-3} et 5,9 ng m^{-3}, respectivement.

Les concentrations et apports atmosphériques ont fait l'objet de renseignements détaillés et d'une analyse à la section 2.3.

3.3 Le zinc et le cuivre dans l'eau de mer

Comme on l'a vu plus haut, l'analyse des métaux lourds dans l'eau de mer peut être grevée d'erreurs graves dues au méthodes d'échantillonnage, de préconcentration et d'analyse utilisées. L'amélioration des techniques et la réduction de la contamination des échantillons grâce au recours à des méthodes et des laboratoires propres ainsi qu'à des réactifs suprapurs, ont contribué à une diminution générale des concentrations en métaux lourds communiquées dans la bibliographie depuis le milieu des années 70 (Bruland et al., 1978a, 1978b).

De ce fait, le cuivre et le zinc sont désormais décelés dans les eaux océaniques à des concentrations notablement plus faibles que celles relevées précédemment. On a également constaté que ces métaux suivent des répartitions bien définies dans les océans mondiaux (Bruland et Franks, 1979). Toutefois, comme on vient de l'évoquer ci-dessus, on ne peut en conclure que toutes les données antérieures soient erronées.

La somme de données fiables sur la répartition des métaux dans les eaux marines, non seulement en Méditerranée mais dans l'ensemble des océans du

monde, est encore limitée, et l'évaluation présente ne permet que de procéder à un survol de l'état des connaissances dans un domaine où des progrès rapides sont encore en cours. Pour comprendre les données disponibles et formuler des observations à leur sujet, notamment en ce qui concerne la répartition verticale du zinc et du cuivre en Méditerranée, il est utile de résumer les renseignements que l'on possède sur d'autres océans.

On constate dans les couches de surface une déplétion en cuivre et en zinc, de même qu'en sels nutritifs nitrates, phosphates et silicates. Habituellement, le profil du zinc présente une très bonne corrélation avec le silicium et indique l'existence d'une régénération du zinc à des profondeurs plus grandes où la libération de ce métal est associée à la dégradation des matières squelettiques dures d'origine planctonique. Le profil du cuivre, dans les zones du large océanique (comme le Pacifique) révèle en général des concentrations minimales en surface et une augmentation avec la profondeur (Boyle et al., 1977; Bruland, 1980), phénomène que l'on interprète comme le résultat d'une advection verticale des eaux du fond riches en cuivre et d'un brassage diffusif avec l'eau intermédiaire sus-jacente. Les analyses du cuivre de l'eau interstitielle indiquent que les sédiments océaniques sont capables d'enrichir en cuivre les eaux du fond sus-jacentes (Klinkhammer, 1980). L'étude des profils du cuivre évoque l'existence de mécanismes d'épuration dans les eaux profondes et intermédiaires. Des mécanismes analogues pourraient également intervenir pour le zinc. Cependant, la répartition du zinc est fortement influencée par le cycle biogéochimique interne, ce qui rend plus difficiles les mesures des processus d'élimination de cet élément.

Les concentrations en métaux lourds, tout spécialement dans les eaux côtières, peuvent dépendre de facteurs tels que la variabilité des apports, le brassage des diverses masses d'eau, les processus de transfert et de dilution, l'activité biologique. Ainsi, l'interprétation et la comparaison des concentrations en métaux lourds dans l'eau de mer sont assez difficiles. En outre, différentes méthodes d'analyse permettent habituellement de déterminer différentes fractions de la concentration en métal total. Par conséquent, lorsque l'on compare les données relatives aux métaux lourds, il convient de prendre en considération les valeurs pour les formes totale, dissoute et particulaire.

Les données datant d'avant 1983 ont été revues par le PNUE (1978) et le PNUE/FAO (1986b). Le tableau 8 récapitule des données plus récentes sur les concentrations en cuivre et en zinc dans les eaux de la Méditerranée. On y a également consigné les méthodes d'analyse utilisées par les auteurs puisqu'elles peuvent influencer les résultats obtenus.

3.3.1 Niveaux de zinc

Les concentrations en zinc communiquées pour les eaux de la Méditerranée varient considérablement, de 0,02 $\mu g\ l^{-1}$ dans les stations au large à 450 $\mu g\ l^{-1}$ dans des ports fortement pollués. Le tableau 8 récapitule toutes les données pertinentes en les classant selon diverses régions.

Tableau 8

Le zinc et le cuivre dans les eaux littorales et du large.

LOCALISATION	METHODE	Zn ($\mu g\ l^{-1}$)			Cu ($\mu g\ l^{-1}$)			REFERENCES
		moy.	min.	max.	moy.	min.	max.	
Médit. (du large)	Freon extr./AAS	0,40			0,21			Kremling & Peterson (1981)
Médit. (littorales)			0,016	11		0,02	0,49	Synthèse de Bernhard (1983)
Médit. (du large)		2,3	0,1	7,9				Fukai & Huynh Ngoc (1976)
Médit. Ouest (centrale)	DPASV (Diss.)	-			0,130	0,045	0,153	Ferrara & Serriti (1989)
Alboran (du fond)	(Part.)	-			0,170			Boyle et al. (1985)
Alboran (profondes)	(Part.)	-			0,131			Boyle et al. (1985)
Alboran (de surface)	(Part.)	-			0,111			Boyle et al. (1985)
Alboran	DPASV (Diss.)	-			0,095	0,080	0,130	Ferrara & Seritti (1989)
Médit. N-O (du large)	ASV	2,7			0,4			Huynh Ngoc & Fukai (1979)
Médit. N-O (du large)	ASV	1,2			0,10			Huynh Ngoc & Fukai (1979)
Médit. N-O (du large)		-			0,11			Boyle et al. (1985)
Médit. N-O (du large)	Dowex/Extr./AAS	-			0,48			Frache et al. (1980)
Médit. N-O (côtières)	ASV		1	9		0,1	22	Fukai & Huynh Ngoc (1976)
Médit. N-O	-	3,0	0,5	7,9	-			Fukai & Huynh Ngoc (1976)
Delta de l'Ebre, Espagne	-		51	104	-			Obiols & Peiro (1981)
Lagune du Var, France	APDC extr./AAS	-			4,1			Chabert & Vicente (1981)
Estuaires italiens	Filtration/ASV	-				0,11	0,95	Breder et al. (1981)
Lagunes, Espagne	Freon extr./AAS		3,3	4,3	-			De Leon et al. (1983)
Côte ligure	Filt./Dowex/AAS (Diss.)	-				<0,010	7,4	Baffi et al. (1983, 1984)
	(Part.)	-				<0,05	0,58	Baffi et al. (1983, 1984)
Monaco	APDC/Extr./AAS		1	2		0,4	0,8	Veglia & Vaissiere (1986)
Golfe de Fos (surf.)	-	46	6,0	120	-			Benon et al. (1978)
(fond)	-	48	3,2	400	-			Benon et al. (1978)
Golfe de Fos	-		83	377	-			Arnoux et al. (1981a)
Côte d'Azûr	-		55	110	-			Cenciarini & Fernex (1980)
Golfe du Lion								
peu profondes	AAS	-	0,152	0,242	0,184			Morley et al. (1990)
au large	AAS				0,118			Morley et al. (1990)
Mer Ligurienne	Dowex A-I/AAS	-			1,4			Frache et al. (1980)
Mer Ligurienne (litt.)	(Diss.)	-			0,23	0,11	0,38	Breder (1987)
Mer Ligurienne	AAS	-	1	2		0,4	0,8	Veglia & Vaissiere (1985)

LOCALISATION	METHODE	Zn ($\mu g\ l^{-1}$)			Cu ($\mu g\ l^{-1}$)			REFERENCES
		moy.	min.	max.	moy.	min.	max.	
Médit. S.O (du large)	ASV	-				0,06	-0,13	Laumond et al. (1984)
Médit. S.O.	ASV	1,4	0,1	4,1	-			Fukai & Huynh Ngoc (1976)
Tyrrhénienne (du large)	ASV	0,9			0,18			Huynh Ngoc & Fukai (1979)
Tyrrhénienne (du large)	ASV	-				0,13	0,19	Nurberg et al. (1977)
Tyrrhénienne	-	1,0	0,2	2,3	-			Fukai & Huynh Ngoc (1976)
Tyrrhénienne (littorales)	DPASV (Diss.)	-			0,090	0,065	0,140	Ferrara & Seritti (1989)
Tyrrhénienne (littorales)	DPASV (Part.)	-			0,065	0,020	0,125	Ferrara & Seritti (1989)
Tyrrhénienne (littorales)	DPASV (Diss.)	-			0,070			Breder (1987)
Tyrrhénienne (littorales)	DPASV (Part.)	-			0,060			Breder (1987)
Embouchure du Tibre	AAS		1,4	3,3		0,2	0,6	Pettine et al. (1982)
Archipel de Toscane	DPASV (Diss.)	-			0,097	0,072	0,165	Ferrara & Seritti (1989)
Région apulienne, Italie	-	1,5			-			Blondi et al. (1986)
Punta Ala - Piombino	DPASV (Diss.)	-			0,443	0,280	0,740	Breder (1987)
Adriatique (littorales)	NAA		1	36	3,4			Marijanovic et al. (1983)
Adriatique (littorales)	NAA					0,6	50	Grancini et al. (1976)
Médit. centrale (du large)	ASV	1,8			0,7			Huynh Ngoc & Fukai (1979)
Médit. centrale (du large)	-	-			0,15			Boyle et al. (1985)
Côtes siciliennes	(Diss.)		0,2	16		0,25	7	Alpha et al. (1982)
	(Part.)		1	17		0,12	4	Alpha et al. (1982)

LOCALISATION	METHODE	Zn ($\mu g\ l^{-1}$)			Cu ($\mu g\ l^{-1}$)			REFERENCES
		moy.	min.	max.	moy.	min.	max.	
Egée (du large)	ASV	3			0,3			Huynh Ngoc & Fukai (1979)
Egée	-		20	40	-			Aubert et al. (1979)
Egée	-	5,3	4,7	5,8	-			Fukai & Huynh Ngoc (1976)
Egée (orientale)	(Diss.) Pre/Chelex100	5,6	4,8	8,9	0,7	0,5	1,0	Scoullos & Dassenakis (1986)
Golfe d'Eleusis	(Diss.)	18	4,2	85	1,51	0,93	2,85	Scoullos (1981)
	(Part.)	2,4			0,91			Scoullos (1981)
Golfe d'Eubée, S.	100/AAS (Diss.)	13	4,9	34	1,9	0,7	5,4	Scoullos & Dassenakis (1983)
	(Part.)	2,7	0,7	5,0	1,0	0,4	1,8	Scoullos & Dassenakis (1983)
Golfe Saronique	(Diss.)	18			-			Scoullos et al. (1992)
Golfe Saronique	(Part.)	2,4			-			Scoullos et al. (1992)
	NAA		2,4	32		0,5	1,4	Zafiropoulos (1983)
Grèce du Nord	ASV		3,7	18		1,0	3,5	Huynh Ngoc & Zafiropoulos (1981)
Ionienne	APDC-MIBK		13	23	-	0,7	2,1	Fytianos & Vassilikiotis (1983)
Mer de Crète	-	1,4	0,7	2,4	-			Fukai & Huynh Ngoc (1976)
Mer de Crète	-	1,5			-			Fukai & Huynh Ngoc (1976)
G. Saronique (intérieur)	(Part.)	10	0,5	19	-			Kalogeropoulos et al. (1990)
G. Saronique (extérieur)	(Part.)	4,8	0,5	14	-			Kalogeropoulos et al. (1990)
G. Saronique (pollué)	(Part.)	19	9,0	4,1	-			Kalogeropoulos et al. (1990)
G. Saronique (au large)	(Part.)	5,0			-			Kalogeropoulos et al. (1990)
Golfe Ambracique	-		1,5	5,2	-			Scoullos et al. (1990)
Golfe d'Eleusis	-	-				0,2	0,8	Scoullos et al. (1990)
Golfe de Géras, Lesvos, Grèce	(Diss.)	4,05	1,3	6,1	3,2	0,9	9,8	Scoullos et al. (1983)
	(Part.)	1,55	1,1	1,7	1,7	1,0	2,7	Scoullos et al. (1983)
	(Diss.)	-			1,2	0,8	0,9	Scoullos & Dassenakis (1982)
					2,1	0,6	6,2	Scoullos & Dassenakis (1982)
Mer Noire		1,9	0,4	12	-			Spencer & Brewer (1969)
Médit. S-E (du large)	ASV	0,9			0,04			Huynh Ngoc & Fukai (1979)
Alexandrie, Egypte	APDC-MIBK Extr./AAS	210			70			El-Sayed & El-Sayed (1981)
Alexandrie, Port	-	211	58	450	-			El-Sayed & El-Sayed (1981)
Tel-Aviv, Jaffa								
(été)	-		22	85	-			Amiel & Navrot (1978)
(hiver)	-		20	47	-			Amiel & Navrot (1978)

Il est extrêmement difficile de conclure quels sont les niveaux effectifs de zinc en Méditerranée. La plupart des mesures effectuées à distance de sources ponctuelles semblent varier entre 0,1 et 8 $\mu g\ l^{-1}$. Les valeurs les plus élevées correspondent surtout aux zones côtières et, dans un petit nombre de cas, celles relevées dans les eaux du large ont été attribuées par certains auteurs à des phénomènes saisonniers. Selon Huynh Ngoc et Fukai (1979), la concentration dissoute moyenne en Méditerranée est de $2\pm0,2\ \mu g\ l^{-1}$. Kremling et Peterson ont fait état d'une moyenne méditerranéenne beaucoup plus faible (soit $0,40\pm0,16\ \mu g\ l^{-1}$) que les auteurs ont considérée "proche" des valeurs océaniques. Les résultats obtenus par Morley et al. (1990) dans le cadre du projet EROS 2000 fournissent une gamme totale de concentrations entre 0,150 et 0,242 $\mu g\ l^{-1}$. Ces auteurs ont également obtenu des renseignements utiles sur les répartitions verticales de zinc et de cuivre dans les eaux profondes et côtières de la Méditerranée du Nord-Ouest. Les échantillons prélevés en hiver ont donné des résultats qui ne concordaient généralement pas avec les caractères océanographiques, ce que les auteurs ont attribué à la contamination du dispositif d'échantillonnage par le zinc. Les procédures d'échantillonnage utilisées en été (juillet 1989) en recourant à l'échantillonnage manuel et à la ligne de Kevlar à bord d'une embarcation gonflable ont donné des teneurs en zinc bien inférieures.

Des profils concernant le haut de la colonne d'eau de 0 à 500 m aux stations en eaux profondes (20 et 25) sont présentés sur la fig. 6a. Alors que l'ampleur de la déplétion dans la couche de surface observée par Morley et al. (1990) en Méditerranée occidentale est moins marquée que dans les régimes océaniques, ces données révèlent un degré significatif de recyclage du zinc, par contraste avec le comportement d'autres métaux qui sont éliminés par recyclage phosphoreux. Des profils verticaux de concentrations en zinc à une station du plateau continental sont présentés sur la fig. 6b. Les concentrations sont similaires à celles relevées en eaux plus profondes, sauf pour les valeurs supérieures que les auteurs attribuent à l'influence des eaux du Rhône près de l'embouchure du fleuve et dans le haut de la colonne d'eau à l'ouest.

Il apparaît que les résultats d'études antérieures pourraient avoir été notablement entachés, à des degrés variables, par des problèmes de contamination. Rejeter complètement les données antérieures est une solution très facile mais, même d'un point de vue strictement scientifique, elle n'est pas fondée. Bon nombre des concentrations côtières élevées signalées précédemment concernaient des baies et des estuaires très fortement pollués ou des zones affectées par des émissaires d'eaux usées avec des concentrations élevées en zinc localisées. Dans certains cas, c'est précisément dans ces zones polluées présentant de fortes concentrations que des mécanismes biogéochimiques importants deviennent plus manifestes et mieux compris. Par conséquent, certaines parties des études antérieures peuvent être utilisées, notamment si les nouvelles études confirment les tendances générales pour chaque système étudié, mais en gardant à l'esprit que lors de l'échantillonnage et de l'analyse une contamination peut se produire en sorte que les données doivent être traitées avec la prudence voulue. De plus, toute généralisation selon laquelle de faibles concentrations résulteraient d'analyses de haute qualité, et vice-versa, devrait être évitée car elle est scientifiquement erronée tant dans son principe qu'en pratique.

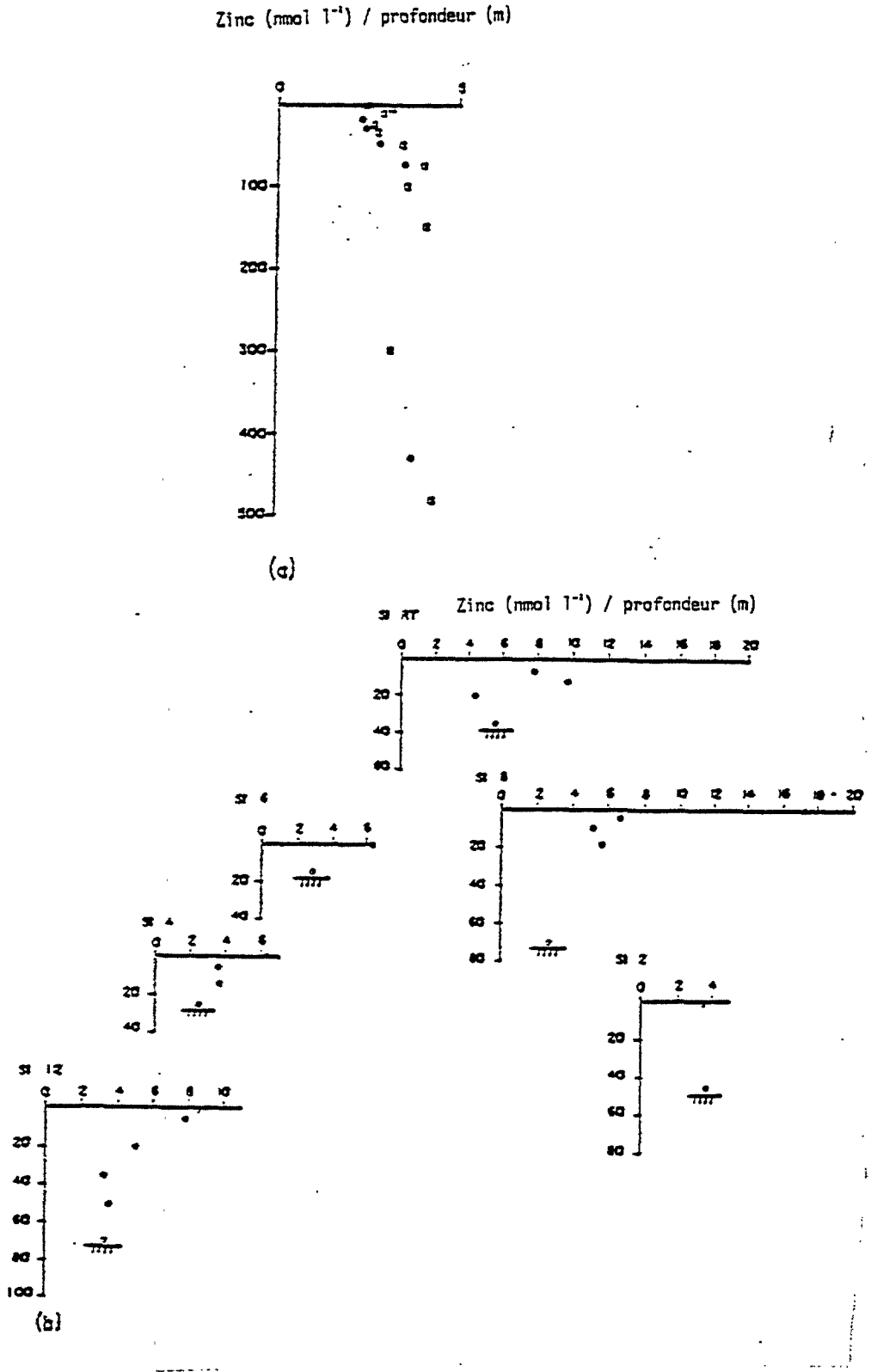

Fig. 6 Profils des concentrations en nmols (1 nmol = 0,065 μg Zn) dans: a) le haut de la colonne d'eau à deux stations en eaux profondes en juillet 1989 (les profondeurs sont des valeurs nominales (sortie de câble)); b) les stations du plateau continental (<100 m), juillet 1989. D'après Morley et al., 1990

3.3.2 Niveaux de cuivre

Les concentrations en cuivre décelées dans les eaux du large de la Méditerranée, telles qu'elles ont été analysées dans les documents PNUE (1978) et PNUE (1986), variaient de valeurs inférieures à 0,03 jusqu'à 3 μg l^{-1}.

Huynh Ngoc et Fukai (1979) ont signalé que la concentration moyenne en cuivre dissous dans les eaux du large en Méditerranée était de 0,33±0,09 μg l^{-1}. Nurberg et al. (1977) ont fait état de valeurs plus faibles (0,13-0,19 μg l^{-1}) pour la mer Tyrrhénienne, et Laumond et al. (1984) d'une fourchette de 0,06-0,13 μg l^{-1} pour la Méditerranée occidentale.

Kremling et Peterson (1981) ont communiqué une moyenne de 0,21±0,07 μg l^{-1} pour les eaux du large en Méditerranée qui est très semblable aux valeurs océaniques obtenues dans des conditions analogues.

Des relevés plus récents donnent à penser que les concentrations effectives en cuivre en Méditerranée pourraient même être inférieures. Boyle et al. (1985) ont indiqué des valeurs moyennes de 0,11 et 0,15 μg l^{-1} pour la mer d'Alboran et la Méditerranée centrale, respectivement. Selon ces auteurs, ces valeurs sont légèrement supérieures à celles obtenues pour l'Atlantique.

Morley et al. (1990) ont fait état de concentrations de 0,099 μg l^{-1} à des profondeurs d'eau de 1000 m ou plus dans le nord-ouest de la Méditerranée, mais des concentrations plus élevées pour les stations situées dans les eaux du plateau continental en hiver.

Spivack et al. (1983) ont commenté les résultats de la croisière NORDA effectuée en août et septembre 1980 par le U.S.N.S. Barlett en utilisant un plan de travail propre sous flux laminaire et une méthode modifiée de coprécipitation en présence de cobalt-APCD pour l'analyse d'échantillons filtrés et non filtrés. Ils n'ont pas enregistré de différence significative entre les échantillons filtrés et non filtrés (à travers un filtre Nucleopore de 0,4 μm). Ils ont confirmé que la plupart des échantillons de la Méditerranée occidentale présentaient des teneurs en cuivre plus élevées que celles d'échantillons de l'Atlantique prélevés dans les mêmes conditions.

En dehors du détroit de Gibraltar, les concentrations en cuivre sont inférieures à 0,089 μg l^{-1}, alors que tous les échantillons provenant de la Méditerranée étaient au dessus de 0,091 μg l^{-1}. Les concentrations augmentent immédiatement à l'intérieur du détroit, et elles restent relativement stables dans la mer d'Alboran et le sud de la mer des Baléares. Au centre de la mer des Baléares, on observe une hausse des teneurs en cuivre. Les plus fortes teneurs relevées en Méditerranée occidentale l'ont été en mer Tyrrhénienne avec une hausse vers le détroit de Messine (fig. 7). Ces différences s'accompagnent parallèlement de modifications de la salinité, laquelle s'élève avec des concentrations en cuivre supérieures. Dans l'ensemble de la Méditerranée, il existe des teneurs en cuivre plus fortes que dans les autres eaux, comparativement pauvres en éléments nutritifs, du large océanique.

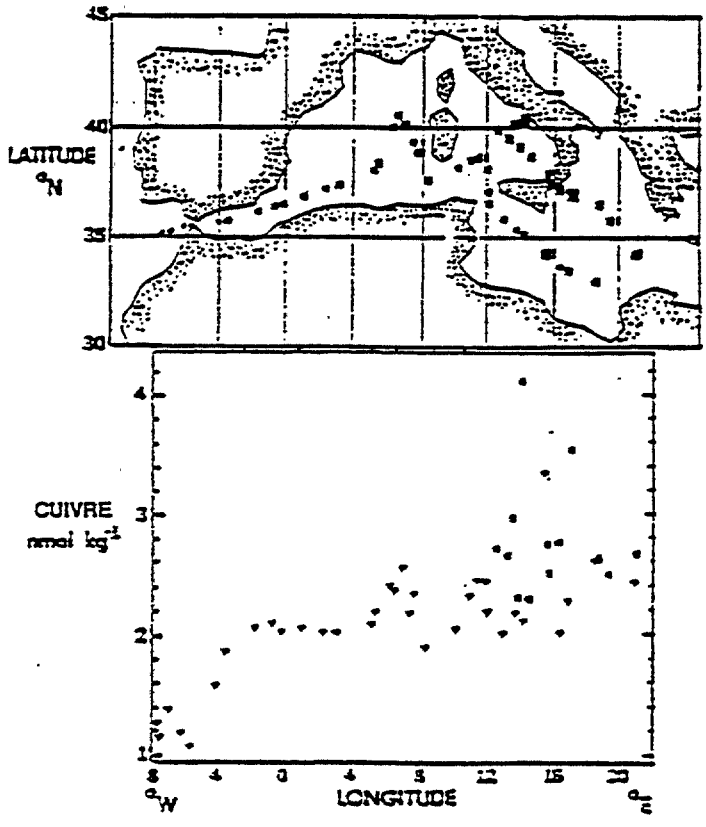

Fig. 7 a) Concentration en cuivre en Méditerranée. Longueur du périmètre symbole proportionnelle à la concentration. b) Concentrations en cuivre effectives en nmols (1 nmol = 0,063 μg Cu). (D'après Spivack et al., 1983)

En se fondant sur les principes généraux de recyclage biochimique, on devrait s'attendre à une déplétion générale en cuivre dans les eaux de surface et à un enrichissement en fonction de la profondeur. Cependant, la répartition verticale effective du cuivre en Méditerranée n'est pas si simple (Spivack et al., 1983; Morley et al., 1990). Des modèles d'advection-diffusion avec entraînement ont été utilisés par Boyle et al. (1977) pour expliquer et modéliser les répartitions du cuivre en profondeur dans d'autres parties du monde où les concentrations de surface dans des océans oligotrophes sont habituellement plus faibles (entre 0,032 et 0,089 μg l^{-1}) que celles communiquées pour la Méditerranée.

Cependant, les données relatives au cuivre communiquées par Morley et al. (1990) pour la Méditerranée du Nord-Ouest présentent peu de variabilité verticale en hiver au-dessous d'une profondeur de 250m, mais elles évoquent des concentrations accrues dans les eaux supérieures. Les concentrations moyennes étaient similaires à toutes les stations du large à des profondeurs d'eau d'environ 1000m ou plus, avec une valeur moyenne globale de 0,1 (E-T: 0,15) $\mu g\ l^{-1}$. Pour les stations des eaux du plateau continental en hiver, le profil de répartition du cuivre présentait une teneur plus forte (0,419 $\mu g\ l^{-1}$) dans les eaux de surface d'une station en eau peu profonde proche du panache du Rhône et significativement accrue aux stations situées à l'ouest de l'apport du Rhône (avec une teneur moyenne de 0,172 (E.T: 0,20) $\mu g\ l^{-1}$ dans la colonne d'eau bien brassée. Des variations saisonnières des concentrations en cuivre n'étaient pas manifestes dans la même zone. Cependant, quelques concentrations supérieures ont été relevées en été (1989) dans les eaux de surface à une station située à distance du rejet du Rhône.

Bien que l'importance du recyclage biochimique dans la régulation de la répartition du cuivre dans les eaux océaniques ait été soulignée à maintes reprises, d'autres processus comme la mobilisation du métal à partir des sédiments du plateau continental, l'entraînement par la pluie, les retombées atmosphériques et le transfert par les cours d'eau des produits de la dégradation par les agents climatiques semblent jouer un rôle important dans la répartition du cuivre en Méditerranée, et notamment le long de ses côtes. Là, la plupart des hautes teneurs relevées paraissent être réelles et imputables à des sources ponctuelles domestiques ou industrielles.

Le fait que la mer Méditerranée occidentale ait des teneurs en cuivre plus élevées que les eaux similaires appauvries en éléments nutritifs du large océanique conforte l'hypothèse qu'une partie des éléments-traces excédentaires, cuivre y compris, pourrait provenir de l'extérieur de la Méditerranée, autrement dit par des apports métalliques aux eaux côtières. Cette hypothèse a été renforcée par la découverte d'un panache enrichi en métaux dans les eaux affluant en mer d'Alboran (Boyle et al., 1985). Cette augmentation supplémentaire d'éléments-traces d'ouest en est (au sein de la Méditerranée occidentale) est vraisemblablement due à des sources se trouvant dans le bassin.

Les eaux profondes de la Méditerranée semblent avoir des niveaux plus élevés de cuivre que les eaux de surface du large de l'Atlantique, mais pas beaucoup plus élevés que les niveaux observés dans les eaux de surface de la Méditerranée centrale.

Bien qu'on ne puisse encore établir nettement si les concentrations en cuivre plus élevées des eaux de surface proviennent de sources naturelles ou anthropiques, leur maintien dans les couches de surface de la Méditerranée est très vraisemblablement imputable à l'élimination inopérante des éléments-traces par les organismes et au faible degré de recyclage des éléments nutritifs au sein de la Méditerranée. Les atomes de phosphore, par exemple, paraissent ne se recycler que cinq fois avant de quitter la Méditerranée par le courant de sortie, ce qui signifie que cet atome a vingt fois moins de chances d'éliminer des éléments-traces de la

Méditerranée par comparaison avec celui du large océanique (Boyle et al., 1985). Il s'agit là d'un phénomène qui, s'il se confirme, semble constituer l'une des causes premières de l'enrichissement observé en cuivre et autres métaux en Méditerranée.

Lors d'un programme d'échantillonnage soigneusement réalisé (Martin et al., sous presse), des teneurs relativement élevées de 21,7 et 10,14 nM (1,37 et 0,64 μg l^{-1}) ont été relevées dans le canal de Sicile et le détroit de Messine, respectivement, notamment dans les eaux benthiques (500m), ce qui pourrait être l'indice d'une origine vulcanogène ou d'une remobilisation plus importante du cuivre à l'interface sédiment-eau en rapport avec des temps de séjour plus longs des eaux dans le bassin oriental de la Méditerranée.

Cette valeur était dix fois plus élevée que celle relevée en Méditerranée occidentale centrale où elle variait généralement de 0,084 à 0,144 μg l^{-1}, la plus faible valeur enregistrée s'établissant à 0,055 μg l^{-1}.

Des profils verticaux montrent une concentration minime du cuivre (0,05-0,76 μg l^{-1}) présent dans les eaux de surface à Gibraltar et à une zone voisine correspondant à l'eau de l'Atlantique.

Les concentrations signalées pour les baies semi-fermées, les estuaires et les autres zones côtières de la Méditerranée varient largement, mais elles sont significativement supérieures à celles relevées pour les eaux du large. Les concentrations maximales en cuivre enregistrées dans différentes zones polluées de la Méditerranée varient de 0,5 à 50 μg l^{-1} et sont habituellement localisées autour de sources ponctuelles. Dans les zones côtières d'Alexandrie et dans l'Adriatique, des concentrations atteignant 70 μg l^{-1} et 50 μg l^{-1}, respectivement, ont été communiquées (Grancini et al., 1976; El-Sayed et El-Sayed, 1981).

Dans les eaux côtières proches de Cadix (Espagne), on a relevé des concentrations en cuivre atteignant 8,6 μg l^{-1} et dont on estime qu'elles résultent d'activités extractives de cuivre effectuées dans la région (PNUE, 1978). Dans les zones côtières peu profondes recevant des rejets non traités d'activités extractives (comme à Lavrion, en Grèce), on a pu doser des concentrations en cuivre particulaire atteignant 10 μg l^{-1} (Scoullos, 1981). Les activités extractives de la région de Lavrion ont été arrêtées dans le milieu des années 1980.

3.4 Le zinc et cuivre dans les sédiments

Les concentrations en cuivre et en zinc dans diverses fractions de sédiment ont fait l'objet d'études étendues dans les zones côtières de la Méditerranée. Par contre, il existe relativement peu de données pour les sédiments du large de la Méditerranée.

Les processus de sédimentation déposent les métaux lourds contenus dans les particules d'origine anthropique, avec des matières terrigènes et biogènes, sur le fond de la mer. Ces processus sont très importants dans les deltas fluviaux, de même que dans les autres zones recevant des rejets d'eaux usées domestiques et

d'effluents industriels, de boues et de déchets solides. Une autre contribution aux sédiments, relativement peu étudiée, est celle des particules et aérosols atmosphériques. Les teneurs en métaux lourds des sédiments dépendent donc non seulement des apports polluants mais aussi d'autres facteurs tels que les niveaux de fond naturels de la zone et de son bassin versant, la géomorphologie, la circulation d'eau prévalante, la teneur en carbone organique, les caractères minéralogiques et la granulométrie des constituants sédimentaires, et les vitesses de sédimentation.

Les concentrations en zinc et en cuivre décelées dans les sédiments dépendent en partie de la méthode d'analyse utilisée. La première phase consiste en la solubilisation de l'échantillon. Divers chercheurs ont recouru à toute une série de réactifs, généralement acides pour les procédures allant de la solubilisation totale par $HF\text{-}HCLO_4\text{-}HNO_3$ à l'extraction simple par HCL dilué. De plus, certains chercheurs analysent l'ensemble de l'échantillon sédimentaire, d'autres la fraction de moins de 200, 63 ou 5,5 μm. Il est manifeste que les données sur le zinc et le cuivre dans les sédiments ne sont pas aisément comparables en raison des diverses méthodologies utilisées.

La répartition des concentrations en métaux lourds dans l'ensemble du sédiment contribue, dans un premier temps, à identifier des zones affectées par des apports d'origine naturelle et anthropique. Cependant, si cette phase n'est pas suivie de l'analyse de la fraction métallique aisément extractible, les résultats peuvent induire en erreur pour l'identification des zones contaminées par des activités industrielles ou urbaines. Plusieurs auteurs, étudiant les concentrations en métaux lourds dans les sédiments, ont constaté que celles-ci dépendaient de la composition de la fraction de sédiment fin, des superficies spécifiques et du niveau d'accumulation dans la fraction de moins de 63 μm (pélite). Donazzolo et al. (1984a et 1984b) ont notifié que 74- 86% de la concentration totale en zinc et en cuivre étaient liés à la fraction pélitique de sédiments de l'Adriatique Nord.

Les relations entre les concentrations en métaux lourds dans les sédiments et les caractères minéralogiques ou granulométriques ont également été reconnues dans des travaux antérieurs menés dans la région méditerranéenne (Grancini et al., 1976; Scoullos, 1981; Fascardi et al., 1984).

La contribution variable de facteurs tels que la taille des grains, les caractères minéralogiques et la teneur en carbone organique, a une importance notable sur les niveaux de fond naturels. Des différences occasionnées par ces facteurs rendent difficile la comparaison des concentrations en métaux lourds de sédiments provenant de sites différents, même s'ils se trouvent dans une même région.

Scoullos (1979, 1981) a préconisé, pour obtenir une meilleure compréhension des répartitions du zinc et du cuivre dans les sédiments, d'employer une série de réactifs lixiviants sur un même échantillon. Les échantillons devraient provenir de mini-carottes non perturbées prélevées à diverses profondeurs.

Scoullos (1979, 1981) a étudié de manière étendue le partage du zinc et du cuivre entre les diverses fractions du sédiment en recourant à des méthodes d'extraction séquentielle sur une série de constituants physiquement séparés. Les particules de plus petite taille sont enrichies en zinc et en cuivre. La fraction facilement extractible lixiviée par $MgCl_2$ a été comparée avec la fraction inorganique, non fixée à la structure réticulaire, lixiviée par ARR (chlorhydrate d'hydroxylamine acétique), la fraction "organiquement" liée non fixée à la structure réticulaire (comprenant probablement aussi des sulfures) extraite par l'EDTA, et la totalité comprenant la fraction lithogène non lixiviable (extraite par HF et HNO_3).

Un grand nombre de mini-carottes prélevées dans un golfe pollué typique, la baie d'Eleusis, près d'Athènes, ont été analysées. Il est apparu nettement (fig. 8) que les dix premiers centimètres du sommet de la colonne sont particulièrement enrichis en zinc et en cuivre, dans certains cas 10 fois plus que la gamme des valeurs de fond naturelles, soit 60 à 80 $\mu g\ g^{-1}$ poids sec pour le zinc total contenu dans la fraction <63 μm. A deux sites situés devant des chantiers navals et de gros complexes industriels, on a relevé des valeurs de zinc atteignant 2440 et 1500 $\mu g\ g^{-1}$ p.s. dans la couche de surface 0-2cm du sédiment. Dans les mêmes strates, les valeurs de cuivre total atteignaient 150-170 $\mu g\ g^{-1}$ p.s. On a constaté que le gros pourcentage (60-80%) du zinc déterminé dans les échantillons de subsurface était associé à la fraction lithogène non lixiviable qui n'est pas liée à la pollution. Cette fraction fournissait une contribution plus faible (49-55%) dans les 10 premiers centimètres du sommet de la colonne de sédiment. La fraction inorganique de zinc non liée à la structure réticulaire, habituellement associée à des oxydes de Fe et de Mn et à des minéraux à base de carbonates, représentait approximativement 36% de la teneur en zinc total, tandis que la fraction organiquement liée et du moins la partie du zinc lixiviée à partir des sulfures par EDTA représentait 12% de la couche de surface et des pourcentages plus élevés (jusqu'à 22%) des couches de subsurface. La fraction facilement lixiviée par $MgCl_2$ représentait un pourcentage réduit, mais non négligeable, qui tournait généralement autour de 1%, mais à certaines profondeurs de la colonne de sédiment elle atteignait 4,3% du zinc total déterminé. De même, le cuivre facilement échangeable, qui tourne aussi généralement autour de 1-1,5%, atteignait 3% du total à des profondeurs plus basses.

La grande différence, toutefois, entre le zinc et le cuivre dans les sédiments de la baie d'Eleusis, tient à la fraction organiquement liée qui, pour le cuivre, représente la forme principale (39-88% du total) avec des valeurs maximales relevées dans les 12 premiers centimètres du sommet de la colonne de sédiment. Ces constatations confirment que le cuivre est capable de former des complexes stables ayant des ligands organiques et/ou d'être coprécipité avec des particules organiquement riches. La fraction lithogène non lixiviée contribue de manière significative, à raison de 35-40% environ des sédiments de subsurface, tandis que la fraction extraite par ARR fluctue entre 13 et 20% pour la majorité des échantillons.

Cosma et al. (1979, 1982, 1983) ont également eu recours à divers méthodes d'extraction pour l'analyse des sédiments. Des réactifs comme EDTA, NH_2OH, HCl-CH_3COOH et 0,5N HCl peuvent extraire des quantités de cuivre allant de 10 à 48% du total. Lorsqu'on compare les valeurs obtenues par divers auteurs et qui sont

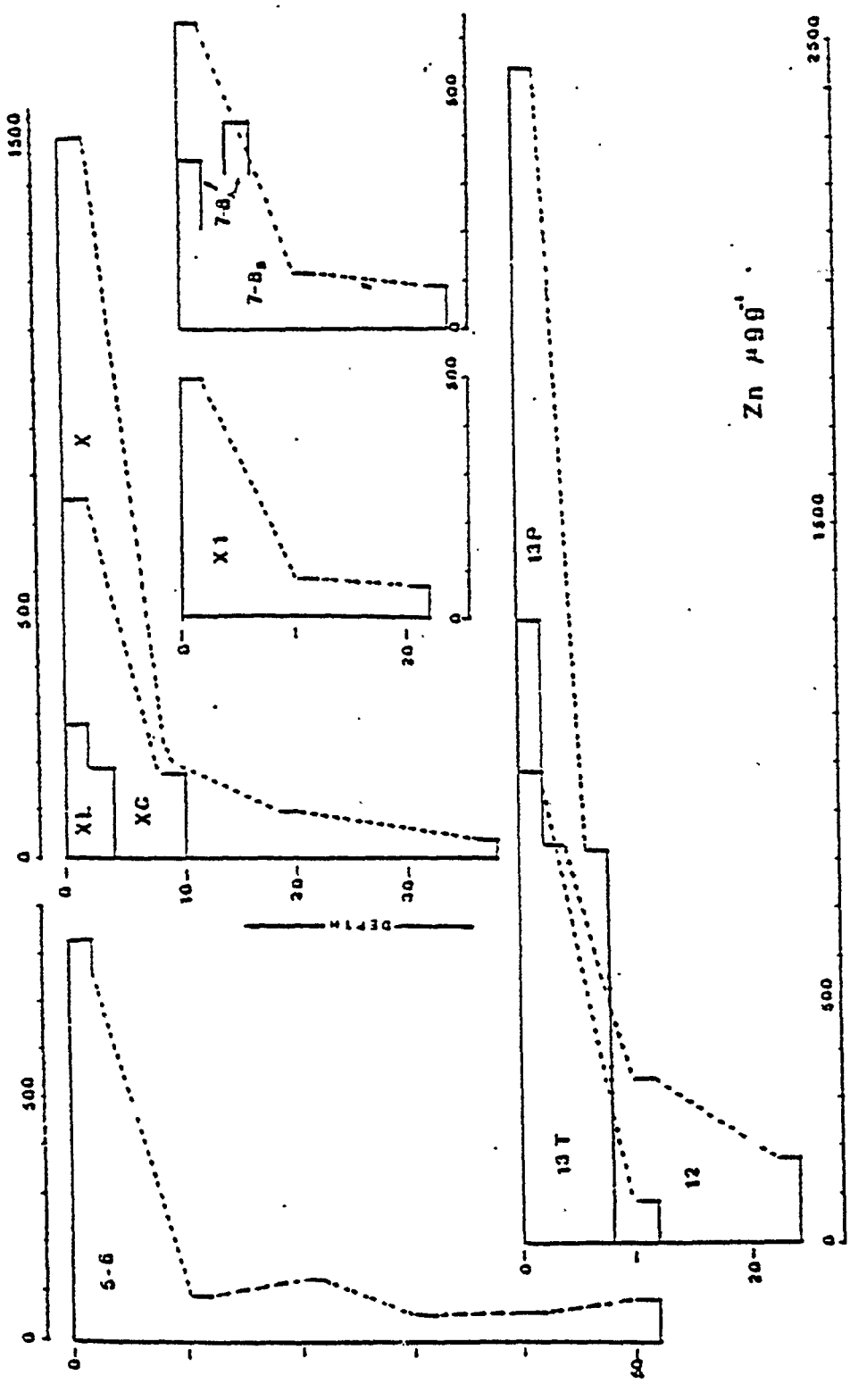

Fig. 8 Répartitions descendantes de zinc typiques pour des carottes sédimentaires prélevées dans la baie d'Eleusis (Scoullos, 1981)

récapitulées sur le tableau 9, il apparaît avec évidence que les concentrations en zinc et en cuivre varient dans une mesure importante, avec des concentrations extrêmement élevées relevées dans les sédiments côtiers de zones recevant des effluents industriels, des boues, des déchets solides et des eaux usées domestiques, et de faibles concentrations dans les zones reflétant les valeurs de fond en Méditerranée. Les concentrations communiquées par les chercheurs dépendent ainsi non seulement du degré effectif de pollution par les métaux lourds dans la zone, mais aussi des techniques d'extraction utilisées ainsi que de la proximité des stations vis-à-vis des apports de sources. Dans certains cas, les valeurs très élevées communiquées peuvent ne pas être représentatives de l'ensemble des zones étudiées mais seulement d'une aire très réduite et circonscrite. L'importance scientifique de ces valeurs tient au fait qu'elles n'existent pas dans le milieu naturel, même si elles constituent des valeurs extrêmes ne représentant qu'une aire réduite au sein de sites fortement pollués.

Parmi les exemples de ces valeurs élevées de zinc (p.s.), il y a celles signalées pour les sédiments de surface à Portman et d'autres sites côtiers en Espagne (jusqu'à 6480 $\mu g\ g^{-1}$); à proximité de Marseille (2550 $\mu g\ g^{-1}$); dans la baie d'Eleusis et la partie supérieure du golfe Saronique, Grèce (2100-2400 $\mu g\ g^{-1}$); dans les lagunes de Venise (jusqu'à 5930 μg^{-1}); à divers sites de la mer Ligurienne, dans la baie de Kastela, Croatie (1300 $\mu g\ g^{-1}$), et à la partie interne de la baie d'Izmir, Turquie, ainsi qu'à des sites en Egypte, dans le lac Mariout, et dans le port d'Alexandrie. La plupart de ces sites ont également de fortes teneurs en cuivre, avec des valeurs maximales signalées pour le port ouest d'Alexandrie (1890 $\mu g\ g^{-1}$) et la baie d'Izmir (870 $\mu g\ g^{-1}$).

Un nombre relativement réduit d'échantillons prélevés au large ont été analysés. Les sédiments du large présentent des concentrations en zinc variant généralement entre 20 et 80 $\mu g\ g^{-1}$ p.s. (Frignani et Giordani, 1983; Voutsinou-Taliadouri, 1983). Cependant, Shaw et Bush (1978) ont notifié des concentrations moyennes en zinc dans les sédiments de mer profonde qui étaient de l'ordre de 117 $\mu g\ g^{-1}$ p.s.

Dans les carottes sédimentaires, les niveaux de zinc s'échelonnent habituellement entre 20 et 85 $\mu g\ g^{-1}$ p.s. Même dans des zones fortement polluées comme la baie d'Eleusis, le niveau de fond de la couche de subsurface pour le zinc total était inférieur à 20 $\mu g\ g^{-1}$ (Scoullos, 1981). De fait, on peut considérer, s'agissant de la concentration de fond du zinc total dans les sédiments de la Méditerranée, que la valeur de 20 $\mu g\ g^{-1}$ p.s. représente une bonne approximation. De même, pour le cuivre, Frignani et Giordani (1983) ont communiqué des valeurs extrêmes de 10-44 $\mu g\ g^{-1}$ p.s., et Voutsinou-Taliadouri (1983) une moyenne de $20\pm7\ \mu g\ g^{-1}$. L'analyse d'échantillons de carotte a donné des valeurs de cuivre total comprises entre 15 et 30 $\mu g\ g^{-1}$ p.s. (Scoullos, 1979; Cauwet et Monaco, 1983; Donazzolo et al., 1984). Shaw et Bush (1978) ont communiqué des valeurs moyennes de 42 $\mu g\ g^{-1}$ p.s. pour le cuivre de sédiments de mer profonde du bassin de Cilicie. Les concentrations de fond du cuivre dans les sédiments de la Méditerranée se situent par conséquent dans un intervalle de 10 à 30 $\mu g\ g^{-1}$ p.s. avec une moyenne couramment relevée de 15 $\mu g\ g^{-1}$. Cependant, nombreux sont les auteurs, ayant utilisé des acides faibles pour l'extraction, à avoir signalé des concentrations considérablement plus basses, parfois jusqu'à moins de 1 $\mu g\ g^{-1}$.

Tableau 9

Concentrations en zinc et en cuivre dans les sédiments de la Méditerranée.

LOCALISATION	METHODE	Zn ($\mu g\ g^{-1}$ DW)			Cu ($\mu g\ g^{-1}$ DW)			REFERENCES
		moy.	min.	max.	moy.	min.	max.	
Méditerranée								PNUE (1978)
Lagune du Var, France	$HF-HClO_4-HNO_3$	-			15			Chabert & Vicente (1981)
Lagune côtière, Espagne	<63μm Conc. HNO_3		500	6200		10	94	De Leon et al. (1983)
Delta de l'Ebre	HNO3		33	104		7,9	21	Obiols & Peiro (1981)
Ebre	-	-				7,9	21	De Leon et al. (1983)
Delta du Rhône	HNO_3-HClO_4		90	104		20	55	Added et al. (1981)
								Cauwet & Monaco (1983)
								Badie et al. (1983)
Marseille	<200μm $HCl-HNO_3$		120	2550		29	34	Arnoux et al. (1981b)
Cannes	<63μm $HNO_3-H_3PO_4-HCl$		50	300		15	80	Ringot (1983)
Baie de Nice	HNO_3-HCl	-				<2,1	32	Flatau et al. (1983)
Estuaires italiens	HNO_3-HCl	-				33	53	Breder et al. (1981)
Mer Ligurienne	$HF-HClO_4$		60	970		14	145	Cosma et al. (1979-82-83)
Méd. N-O (large)	HNO_3-HCl		130	260		30	49	Arnoux et al. (1983)
Golfe de Fos	<63μm $HCl-HNO_3$, 3:1		83	337	-			Arnoux et al. (1981a)
Cortiou (Marseille)	<63μm $HCl-HNO_3$, 3:1		150	2000	-			Arnoux et al. (1981b)
Côte catalane	HNO_3	-				7	299	Modamio (1986)
Golfe du Lion	-	60				50	200	Nolting (1990)
Côte d'Espagne	-		27	1050		4	230	De Leon et al. (1985)
El-Harrach, Algérie	HNO_3-HCl	125			-			Chouikhi et al. (1988)
Carthagène, Espagne	-	1145			226			De Leon et al. (1985)
Portman, Espagne	-	6481			110			De Leon et al. (1985)
Valence, Espagne	-	337			118			De Leon et al. (1985)

LOCALISATION	METHODE	Zn ($\mu g\ g^{-1}$ DW)			Cu ($\mu g\ g^{-1}$ DW)			REFERENCES
		moy.	min.	max.	moy.	min.	max.	
Lagune de Cagliari	HCl 0,4N	-				10	70	Contu et al. (1988)
mer Tyrrhénienne (large)	HNO_3		20	56		10	44	Frignani & Giordani (1983)
Golfe d'Oblia (Sardaigne)								
(partie externe)	-		40	105	5			Contu et al. (1988)
(rivage)	-	-			22			Contu et al. (1988)
(partie interne)	-	-			16			Contu et al. (1988)
Golfe de Cagliari (port)	-		60	65	-			Contu et al. (1988)
Golfe de Cagliari (partie externe)	-		10	25	-			Contu et al. (1988)
Golfe de Trieste	-		27	650		9	139	Majori et al. (1979)
Golfe de Trieste	-	205			44			Majori et al. (1979)
Golfe de Venise	HNO_3		48	450		34	37	Angela et al. (1981)
Golfe de Venise (min.-max.)	HNO_3 8N		60	870	-			Angela et al. (1981)
Golfe de Venise (moyenne)	HNO_3 8N		90	200	-			Angela et al. (1981)
Lagunes de Venise		215	19	3000	-			Pavoni et al. (1988)
Lagunes de Venise			61	5930	-			Contu et al. (1988)
Baie de Kastela Croatie (surf.)	-	1300			-			Stegnar et al. (1981)
Baie de Kastela Croatie (subsurf.)	-		23	85	-			Stegnar et al. (1981)
Baie de Kastela Croatie	NAA <100μm		53	1300		14	42	Stegnar et al. (1979)
Delta du Po	HNO_3		24	244		1,3	50	Fascardi et al. (1984)
Mali Ston, Croatie	NAA		40	100		13	22	Vukadin et al. (1985)
Zadar, Croatie (surf.)	NAA	90.5			21.8			Zvonarić & Stegnar (1987)
Sibenik, Croatie (surf.)	NAA	182.6			49.0			Zvonarić & Stegnar (1987)
Split, Croatie (surf.)	NAA	125.1			31.0			Zvonarić & Stegnar (1987)
Dubrovnik, Croatie (surf.)	NAA	160			69.5			Zvonarić & Stegnar (1987)
Adriatique Centrale (large)	NAA	24.0			27.4			Zvonarić & Stegnar (1987)
Nord de l'Adriatique	-		1,7	870		2,3	52	Donazzolo et al. (1984b)
Mer Adriatique (large)/	HNO_3		54	78		15	30	Frignani & Giordani (1983)
Mer Adriatique	-	0,043			-			Vukadin et al. (1985)
Lagunes ioniennes (surf.)	<0,45mm HCl 2N	60	30	80	23	8	32	Voutsinou-Taliadouri et al. (1987)
Golfe de Patras, Grèce	$HF\text{-}HNO_3\text{-}HClO_4$					23	100	Varnavas & Ferentinos (1983)
Golfe de Patras, Grèce	<0,45 HCl 2N	72	280	430	35			Voutsinou-Taliadour et al. (1987)
Golfe de Patras, Grèce	-	55			24			Voutsinou-Taliadouri (1983)
Golfe de Patras, Grèce	-		104	430		23	101	Varnavas & Ferentinos (1983)
Baie de Kalamata, Grèce	$HF\text{-}HNO_3\text{-}HClO_4$	-				11	56	Varnavas et al. (1987)
Golfe de Catania	HNO_3		25	236		3,8	2,5	Castagna et al. (1982)
Médit. centrale	HNO_3	-	55	78		24	29	Frignani & Giordani (1983)
Côte du canal de Sicile	-	81			55			Moussa & El-Sayed (1990)

LOCALISATION	METHODE	Zn ($\mu g\ g^{-1}$ DW)			Cu ($\mu g\ g^{-1}$ DW)			REFERENCES
		moy.	min.	max.	moy.	min.	max.	
Golfe Thermaïque-Kavala, Grèce	<63μm HNO_3-$HClO_4$		10	28		0,6	1,1	Fytianos & Vassilikiotis, (1983)
Golfe d'Eubée, Grèce	<61μm 0,5N HCl	20			9			Scoullos & Dassenakis (1983)
Golfe d'Eubée, Grèce	<55μm 0,5N HCl		7	95	-			Angelidis et al. (1981)
Golfe d'Eubée, Sud, Grèce	HCl 2N		25	44		3,4	15	Satsmadjis & Voutsinou-Taliadouri (1984)
Golfe de Géras, Grèce	<61μm 0,5N HCl		12	390		8	160	Scoullos et al. (1983)
Golfe Saronique, Grèce	<55μm 0,5N HCl		5	1360	-			Angelidis et al. (1983)
Golfe Saronique, Grèce	HCl 0,5N	83			-			Kalogeropoulos et al. (1989)
Golfe Saronique (Pirée)	-	2500			364			Angelidis et al. (1983)
Golfe Saronique (émissaire)	-	1800			58			Angelidis et al. (1983)
Golfe Saronique								
(Usine d'engrais)	-	1520	840	2100	-			Kalogeropoulos et al. (1990)
(Emissaire d'eaux usées)	-	430	220	260	-			Kalogeropoulos et al. (1990)
(Partie interne)	-	91	81	110	-			Kalogeropoulos et al. (1990)
(Partie externe)	-	83	68	100	-			Kalogeropoulos et al. (1990)
Golfe Thermaïque, Grèce	<45μm HNO_3					10	50	Voutsinou-Taliadouri (1983)
Golfe Thermaïque, Grèce	-	105	8	240	28			Voutsinou-Taliadouri (1983)
Fleuve Axios	NaOH 0,1N	-			46	35	50	Samanidou et al. (1988)
Golfe Pagasétique, Grèce	<45μm HNO_3	130			30			Voutsinou-Taliadouri (1983)
Golfe Pagasétique,	-	130			35			Voutsinou-Taliadouri (1983)
Golfe Pagasétique,	-	30			32			Chester & Voutsinou (1981)
Golfe Pagasétique,	-	58			21			Voutsinou-Taliadouri (1983)
Est de l'Egée (large)	45μm HNO_3	40			20			Voutsinou-Taliadouri (1983)
Baie d'Eleusis (max.)	HF-HNO_3	2440			168			Scoullos (1979, 1981)
Baie d'Eleusis (surf.)	HF-HNO_3		125	1500		23	150	Scoullos (1979, 1981)
Baie d'Eleusis (subsurf.)	HF-HNO_3	100				20	50	Scoullos (1979, 1981)
Baie de Kaloni, Grèce	HCl 50% v/v		30	103	-			Varnavas (1990)
Baie de Kaloni, Grèce	-	103			48			Varnavas (1990)
Baie d'Izmir	HNO_3	277			105			Uysal & Tuncer (1985)
Baie d'Izmir (Gulbahce)	HNO_3	76			28			Uysal & Tuncer (1985)
Baie d'Izmir (Lagune de Homa)	-		53	866		33	866	Yaramaz et al. (1990)
Izmir Bay	HNO_3				74	11	67	Balci & Türkoğlu (1993)
Aegean coast (côte de l'Egée)	HNO_3		31	69		9	29	Balci & Küçüksezgin (1994)

LOCALISATION	METHODE	Zn ($\mu g\ g^{-1}$ DW)			Cu ($\mu g\ g^{-1}$ DW)			REFERENCES
		moy.	min.	max.	moy.	min.	max.	
Erdemli, Turquie	HNO_3-$HClO_4$-HF	65			31			Balkas et al. (1979)
Alexandrie	-	180			48			El-Sokkary (1979)
Port d'Alexandrie	HNO_3-HCl	53			27			El-Sayed et al. (1981)
Port ouest d'Alexandrie	HNO_3-$HClO_4$		23	470		30	1890	Saad et al. (1981)
Port est d'Alexandrie	-	53	12	174	-			El-Sayed et al. (1981)
Golfe de Veneta, Egypte	-	-				34	37	Angela et al. (1981)
Baie d'Aboukir, Egypte	HNO_3	100			12			Saad et al. (1981)
Baie d'Aboukir, Egypte	HNO_3 2N	102	9	758	-			Saad et al. (1981)
Delta du Nil	HF-HNO_3		2	120		5	77	Moussa (1983)
Delta du Nil	HCl 1N		20	100		6	74	Tomma et al. (1981)
Nil (plat. continent.)	-	48	20	100	-			Tomma et al. (1981)
Delta du Nil (pl. cont.)	HF-HNO_3	89	2	119	33	5	77	Moussa (1983)
Nil	-	108	62	216	52	31	70	Emelyanov et al. (1978)
Delta du Nil (pl. cont.)	HF-HNO_3	-			34			Moussa (1985)
(sable)	HF-HNO_3	-			10			Moussa (1985)
(vase)	HF-HNO_3	-			58			Moussa (1985)
Bassin de Cilicie	HF-HNO_3-$HClO_4$		54	81		33	50	Ozkan et al. (1980)
Bassin de Cilicie	-	76			40			Shaw & Bush (1978)
Lac Brullus, Egypte	-	40	21	55	18	10	29	Moussa (1985)
Lac Mariout, Egypte	-		70	2960		16	500	Wahby (1979)
Lac Edku, Egypte	-	81			55			Moussa & El-Sayed (1990)
Lac Manzalah, Egypte	-		60	80	-			Abdel-Moati & Dowidar (1988)
Côte du Liban	<1,75mm, HNO_3-$HClO_4$	60	13	155	-			Shiber (1980)
Baie de Haïfa (Israël)	<250μm HNO_3 conc.65%		7,8	97		1,3	36	Krumgalz & Fleisher (1985)
Baie de Haïfa (Israël)	NH_2OH.HCl-CH_3COOH	-			1,6			Roth & Hornung (1977)
Baie de Haïfa (Israël)	HNO_3		68	105		41	78	Krumgalz et al. (1989)
Israël (littoral)	-		2,1	18	-			Contu et al. (1988)
Médit. orientale	-	-				5	50	Moussa (1977)
Littoral libyen	HNO_3		2,3	27		8,7	42	Hamouda & Wilson (1989)
Baie de Mersin, Karaduvar	HNO_3	152	66	466	23	9	50	Bodur & Ergin (1988)
Baie de Mersin, Pozcu	HNO_3	96	25	209	16	8	26	Bodur & Ergin (1988)
Baie de Mersin, port	-	250			136			Ozkan (1978)
Baie de Mersin, Lamas	-	65			31			Ozkan (1978)

3.5 Niveaux de zinc et de cuivre dans les biotes

Les concentrations en zinc et en cuivre dans les biotes marins dépendent de facteurs environnementaux tels que les concentrations de ces métaux dans l'eau de mer et les sédiments, la position des organismes au sein de la chaîne alimentaire, leurs âge, poids et taille, la saison de l'échantillonnage et la forme structurelle chimique de zinc et de cuivre à laquelle les organismes sont exposés. Le zinc et le cuivre sont l'un et l'autre des éléments essentiels dont les diverses espèces ont un besoin différent. En outre, divers mécanismes existent pour la régulation de ces métaux dans les organismes, et notamment pour le transport, le stockage et l'excrétion du métal excédentaire (voir aussi section 4). Par conséquent, diverses espèces biologiques d'un même milieu peuvent présenter des teneurs en zinc et en cuivre très différentes dans leurs tissus. De même, divers individus au sein d'une même espèce peuvent contenir des niveaux différents et, naturellement, les divers tissus d'une même espèce peuvent attirer des proportions différentes de la charge corporelle. Ce qui signifie que, pour établir une comparaison valable des niveaux de zinc et de cuivre dans des biotes provenant de sites différents, on devrait retenir le même tissu de la même espèce biologique de taille et de poids similaires, prélevé au cours de la même saison. En pratique, la plupart des comparaisons ont été opérées entre des échantillons de la même espèce et des mêmes tissus, peu d'attention étant accordée aux autres paramètres.

3.5.1 Le zinc et le cuivre dans le plancton

Fowler (1977) a étudié les concentrations en métaux-traces dans les produits particulaires du zooplancton en Méditerranée et il en a conclu que les mues et pellets fécaux contiennent des concentrations relativement élevées en métaux lourds et que leur dépôt peut jouer un rôle important dans les cycles biochimiques marins.

Des données en nombre relativement réduit ont été publiées sur les concentrations en zinc et en cuivre dans le plancton, et notamment pour les espèces du large ou "pélagiques", bien que leur rôle crucial dans le réseau trophique, leur importance en ce qui concerne leur biomasse totale et leur capacité d'accumuler et de véhiculer les métaux de diverses façons, aient été bien documentées (Martin et Knauer, 1973; Leatherland et al., 1973; Fowler, 1977). Aubert et al. (1974), ont trouvé un facteur de bioconcentration de 3400 dans du plancton exposé à 0,03 mg l^{-1} de zinc pendant 8 jours.

Les résultats d'une étude systématique menée en Méditerranée au cours des périodes 1974-75 et 1977 ont été récapitulés par Fowler (1986). Les stations d'échantillonnage utilisées, la croisière concernée et l'année sont représentées sur la figure 9. Du microplancton mélangé (en utilisant des filets de maillages variés (60-500 μm)) ainsi que des espèces de macroplancton et de necton ont été échantillonnés. Les résultats des déterminations du zinc et du cuivre dans le microplancton sont récapitulés sur le tableau 10, avec les résultats obtenus par Zafiropoulos et Grimanis (1977), Hardstedt-Roméo et Laumond (1980) et Hardstedt-Roméo (1982).

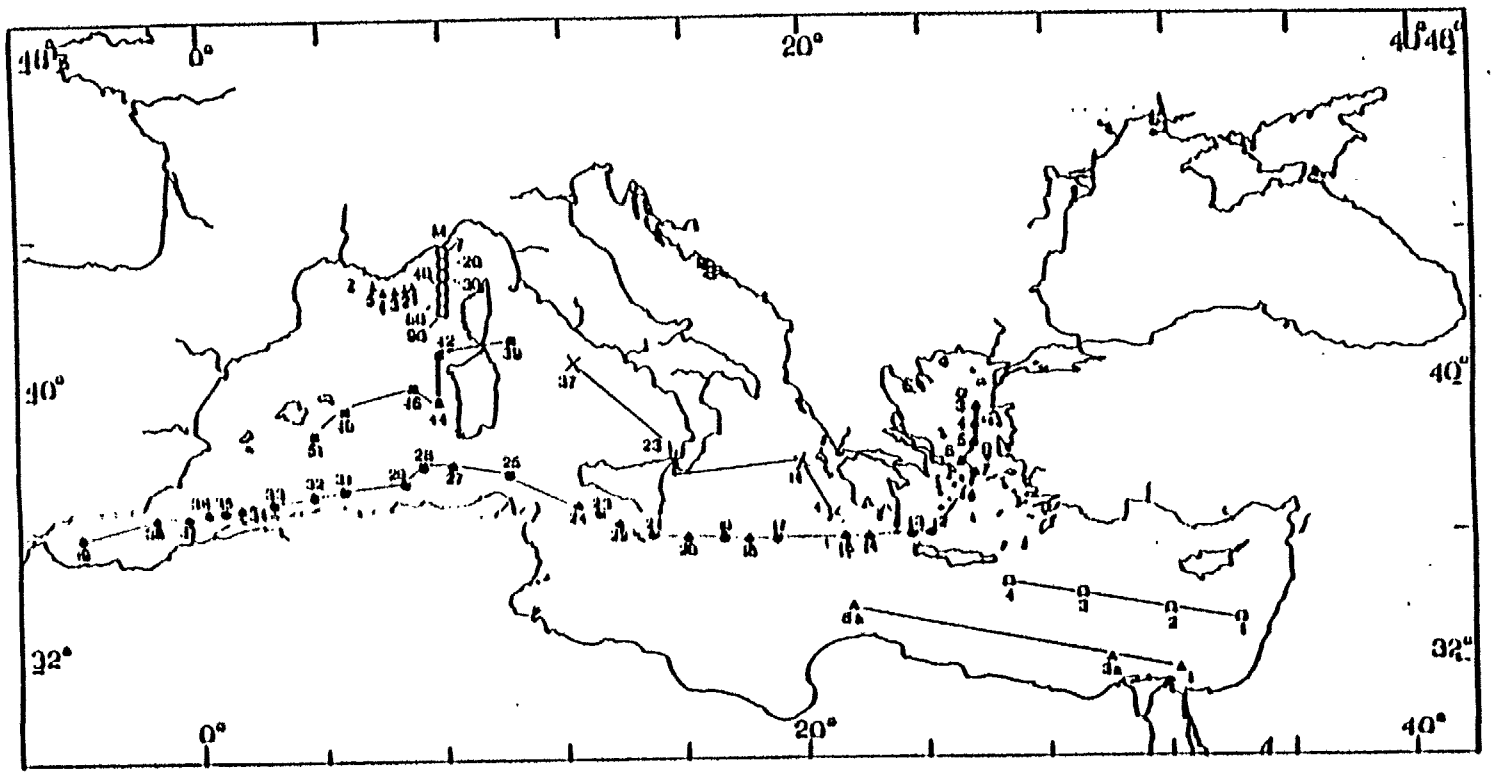

Fig. 9 Stations d'échantillonnage en Méditerranée. Chain 1975 (●), Shikmona 1977 (□), Atlantis II 1977 (▵), Hayes 1977 (x), Cornide de Saavedra 1977 (■), transect de Monaco 1974 (○), transect de Hyères 1974 (▵)

Les concentrations en cuivre et en zinc mesurées simultanément dans le plancton et les eaux de surface n'ont pas permis d'établir une nette corrélation avec les tendances géographiques, sauf pour une station du sud de la mer Ionienne où des concentrations en cuivre élevées ont coïncidé avec la valeur la plus élevée de cuivre dans l'eau de mer (0,74 $\mu g\ l^{-1}$) enregistrée le long du secteur de la croisière de Fowler. Bien qu'une partie de la variabilité spatiale des niveaux de métaux dans le microplancton puisse, incontestablement, être attribuée à des différences des concentrations en métaux dans l'eau de mer, une grande part de la variation devrait l'être à des différences naturelles de la composition en espèces dans l'ensemble de la Méditerranée. Par exemple, des échantillons du bassin sud-ouest de la Méditerranée prélevés par Fowler (1986) contenaient des nombres bien plus importants de diatomées que ceux recueillis en mer Egée et en mer Ionienne.

On sait que les concentrations en métaux varient considérablement entre différentes espèces de zooplancton et de phytoplancton. Il convient de noter que, neuf fois sur dix, les concentrations en zinc et en cuivre étaient significativement plus élevées dans du microplancton prélevé avec un filet à mailles de 132 μm que dans celui prélevé avec un filet à mailles de 60 μm, ce qui indique que des différences existaient entre les organismes recueillis avec divers maillages. En général, la fraction phytoplanctonique de la biomasse totale était plus importante dans les échantillons obtenus avec un maillage de 60 μm (Fowler, 1986).

Les chiffres communiqués par Hardstedt-Roméo (1982) révèlent des concentrations légèrement plus élevées (en $\mu g\ g^{-1}$ poids sec) pour le phytoplancton (Zn:262, Cu:34,0) par comparaison avec les copépodes (Zn:227, Cu:24,1). De même, s'agissant du macroplancton, on n'a pas observé de gradients large/littoral uniformes pour les concentrations en zinc et en cuivre chez l'euphauside Meganyctiphanes norvegica. Le tableau 11 résume les concentrations en zinc et en cuivre décelées dans le macroplancton. Les niveaux différaient au plus d'un facteur 4 pour n'importe lequel des groupes d'organismes étudiés, et pour la plupart des groupes le degré de variation était considérablement plus faible.

Fowler (1977) a observé que les concentrations en zinc étaient plus élevées dans les mues d'euphausiacé que dans l'organisme entier, tandis que pour le cuivre c'était l'inverse qui s'appliquait. Le cuivre était également moins concentré dans les mues que dans le tissu musculaire du décapode Pasiphaea (Fowler, 1974). L'auteur a avancé que la superficie n'est vraisemblablement pas d'une importance majeure dans la concentration en ce métal par les crustacés planctoniques. L'étroite gamme de variation du zinc, des euphausiacés aux décapodes, pourrait être due à une régulation homéostatique de cet élément dans le macroplancton, comme l'ont estimé Hamanaka et Tsujita (1981) qui ont mesuré les concentrations en zinc dans différents crustacés. D'une manière générale, les niveaux de zinc et de cuivre de la majorité des espèces pélagiques de plancton analysées se situent dans la fourchette de valeurs relevées pour les mêmes groupes d'organismes provenant d'autres zones géographiques. Bien que reposant sur un nombre restreint de données, il semble qu'aucune des espèces méditerranéennes étudiées n'offre l'indice de charges métalliques plus élevées.

Tableau 10

Concentrations en zinc et en cuivre dans le microplancton de la Méditerranée.

	Maillage (μm)	Zn (μg g^{-1} p.s.) moy. (min.-max.)	Cu (μg g^{-1} p.s.) moy. (min.-max.)	REF.
Microplancton (mai-juin 1974)				Fowler (1986)
Monaco	132	424 (246-596)	16,6 (15,1-20,7)	
Hyères	132	413 (334-584)	24,1 (19,2-35,9)	
Microplancton Croisière Chain 121				Fowler (1986)
(mai 1975)	60	385 (79-1276)	42,6 (11,8-96,0)	
Large de la Médit.	132	446 (286-769)	39,1 (13,3-172)	
Microplancton Copépodes <u>Acartia clausi</u>				Zafiropoulos & Grimanis (1977)
Baie d'Eleusis	250	1270 (800-2500)	55,3 (34-107)	
Microplancton 1977				Fowler (1986)
Médit. orientale	280	201 (96-271)	17,6 (15,8-20,2)	
Mer Ionienne	60	296 (294-298)	43,9 (33,1-54,7)	
	280	159 (136-183)	30,3 (21,8-33,1)	
Mer Tyrrhénienne	60	207	37,1	
	280	118 (118-119)	23,8 (15,3-32,3)	
Médit. N-O	500	100 (74-139)	17,7 (6,6-37,1)	
Médit.large 1977		176 (74-298)	25,4 (6,6-54,7)	
Médit. N-O (littorale)	200	268 (52-745)	32,6 (5,9-126)	Hardstedt-Roméo & Laumond (1980)
Phytoplancton (Porto Vecchio, Corse)		262	34,0	Hardstedt-Roméo (1982)
Copépodes		227	24,1	

On relève en Méditerranée une tendance à une réduction bien définie des concentrations en métaux entre le microplancton et les carnivores pélagiques, une constatation semblable à celles communiquées pour d'autres communautés pélagiques (Martin et Knauer, 1973; Leatherland <u>et al.</u>, 1973; Hamanaka et Tsujita, 1981).

Tableau 11

Concentrations en zinc et en cuivre dans le macroplancton pélagique.

	Zn $\mu g\ g^{-1}$ p.s. moy. (min.-max.)	Cu $\mu g\ g^{-1}$ p.s. moy. (min.-max.)	REF.
EUPHAUSIACES			Fowler (1986)
Euphausia spp.			
Large de la Médit.	108 (68-228)	32,9 (25,0-41,4)	
Médit. orientale	106 (58-140)	30,9	
Mer Ionienne	84	-	
Mer Tyrrhénienne	89 (57-120)	33,7 (31,5-36,0)	
Nord-Ouest	39	43	
Meganyctiphanes norvegica			Fowler (1986)
Mer Ionienne (1977)	39	-	
Mer Tyrrhénienne (1977)	144	-	
Large de la Médit. (1974-75)	85 (66-112)	65,6 (58,6-71,1)	
M. norvegica et Euphausia spp.			Fowler & Oregioni (1976)
Méditerranée	98 (66-228)	47,7 (25,0-71,1)	
M. norvegica et Stylocheiron longicorne			Roméo & Nicolas (1986)
Est de la Corse	59 (44-71)	25,4 (19,8-32,9)	
M. norvegica			Hardstedt-Roméo (1982)
Porto Vecchio, Corse	61	26,5	
S. longicorne	58	23,9	
AMPHIPODES			Fowler (1986)
Phrosina semilunata			
Méditerranée	150 (109-190)	24,3 (21,6-26,7)	
DECAPODES			Fowler (1986)
Sergestes spp.	68 (60-79)	27,7 (20,2-31,6)	
Gennadas elegans	69 (63-73)	38,7 (24,5-49,7)	
S. articus			Roméo & Nicolas (1986)
Corse	51 (37-61)	17,7 (12,6-28,9)	

Roméo et Nicolas (1986) ont avancé que les concentrations en zinc décroîtraient brutalement des copépodes aux crustacés supérieurs, tandis que le cuivre décroîtrait du phytoplancton aux copépodes (voir fig. 10).

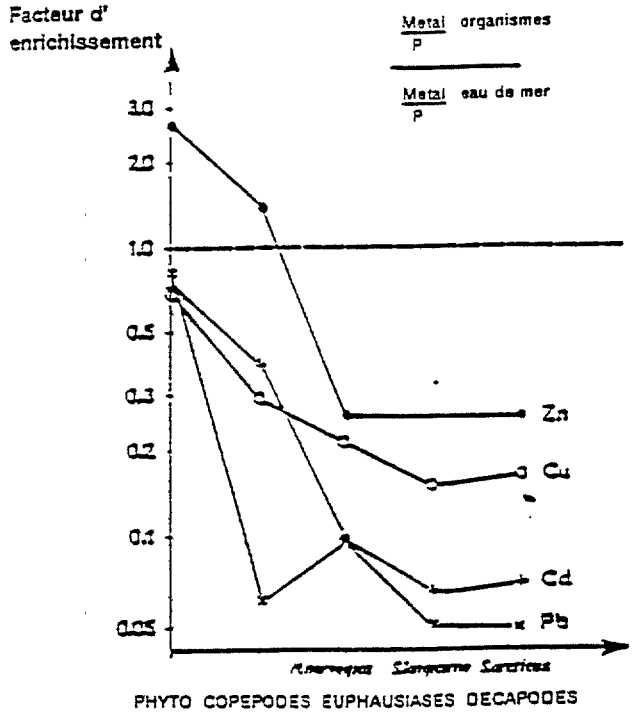

Fig. 10 Facteurs d'enrichissement basés sur le métal: rapports au phosphore, pour des organismes pélagiques (Roméo et Nicolas, 1986)

Les "facteurs d'enrichissement" dans les organismes zooplanctoniques sont restés plus faibles que ceux du phosphore. Par conséquent, par comparaison avec le phosphore, on n'a pas observé d'enrichissement mais en fait une réduction du cuivre et du zinc en remontant la chaîne alimentaire.

Krishnaswami et al. (1985), Fowler (1985) et Roméo et al. (1987), ont étudié le macroplancton gélatineux en Méditerranée. Les échantillons prélevés en mai 1984 dans la Méditerranée du Nord-Ouest (baie de Villefranche-sur-Mer) contenaient des représentants des tuniciers, cnidaires (hydroméduses, siphonophores et scyphoméduses), cténaires et mollusques. Le tableau 12, tiré de Roméo et al. (1987), récapitule les résultats.

Les plus fortes valeurs de zinc et de cuivre ont été relevées par Krishnaswami et al. (1985) dans le tunicier Thalia democratica provenant de la Méditerranée N-O. Cependant, les résultats de Roméo et al. (1987) indiquent que les concentrations en zinc moyennes chez les tuniciers sont faibles, significativement plus faibles que chez les cnidaires. Selon ces auteurs, le zinc paraît se concentrer de préférence dans les organismes riches en collagène, lequel constitue leur mésoglée, comme les cnidaires, les cténaires et les mollusques gélatineux, plutôt que dans les organismes comme les tuniciers, lesquels sont riches en tunicine.

Tableau 12

Concentrations en zinc et en cuivre (μg g^{-1} p.s.) dans des organismes de macroplancton gélatineux d'après diverses sources. Les résultats ont été calculés sur la base des rapports P/poids sec communiqués par Roméo et al., 1987.

LOCALISATION	ESPECES	Zn	Cu	REF.
Médit. N-O	TUNICIERS:THALIACES			
	Thalia democratica	93-312	17,0-22,4	Krishnaswami
	Salpa maxima	35.6	7,3	et al. (1985)
Médit.	Salpa maxima	26-54	7,6-10,4	Fowler et al.
	Pyrosoma atlanticum	64-180	8,7-13,4	(1985)
Médit. N-O	T. democratica et	17	3,4	Roméo et al.
	S. fusiformis			(1987)
Médit.	CNIDAIRES:HYDROMEDUSES			Fowler et al.
	Abylopsis tetragona	25	-	(1985)
Médit. N-O	HYDROMEDUSES:	65	2,7	Roméo et al. (1-
	CNIDAIRES:SCYPHOMEDUSES			987)
Adriatique	Pelagia noctiluca	29-76	5,4	
Médit. N-O	Pelagia noctiluca	46	2,0	Roméo et al.
	CTENAIRES:			(1987)
	Beroe ovata	97	7,1	

3.5.2 Algues

On dispose de données relativement peu nombreuses sur les niveaux de zinc et de cuivre dans les algues de la Méditerranée, très vraisemblablement parce qu'aucune espèce d'algue n'a été incluse dans les programmes de surveillance en dépit de leur distribution et de leur importance dans le recyclage des métaux-traces, notamment dans les écosystèmes des eaux peu profondes à proximité du littoral.

a) Algues

Le zinc est un élément-trace essentiel pour la croissance et le métabolisme des algues, et, tandis que le cuivre est un oligonutriment pour bon nombre d'entre elles, il peut être toxique à des concentrations élevées.

Les niveaux de zinc et de cuivre dans des algues de l'Adriatique prélevées dans les étages eulittoral et sublittoral rocheux de la zone de Piran et Rovinj (littoral istrien) ont été étudiés par Munda (1990). Les concentrations dans l'eau mesurées au cours du printemps étaient pour le zinc d'environ 60 μg l^{-1} et pour le cuivre d'environ 2 μg l^{-1}. Il ressort des résultats que les algues brunes présentaient des concentrations en zinc comprises entre 40 et 74 μg g^{-1} p.s. et des concentrations en cuivre entre 2 et 10 μg g^{-1}. Les algues fucoïdes de l'étage eulittoral accumulent davantage de zinc que celles de l'étage sublittoral. Dans Scytosiphon lomentaria, l'accumulation du métal s'accroît vers la fin de la période végétative. Des concentrations élevées en cuivre ont été décelées dans des Dictyotales (3-8 μg g^{-1} p.s.) et des Scytosiphonales (9-22 μg g^{-1}), et elles étaient en rapport avec la pollution existant au sites d'échantillonnage.

En général, la nature de l'accumulation du métal dans les algues brunes est assez irrégulière et le métal reste fortement lié (Morris et Bale, 1975).

Munda (1990) a trouvé des concentrations relativement élevées (p.s.) dans les algues rouges: Porphyra leucosticta 23 μg g^{-1}, Pterocladia capillace 60-73 μg g^{-1}, Ceramiales ciliatum 23 μg g^{-1}, Laurencia obtusa 17 μg g^{-1}, par comparaison avec le cuivre dont la concentration n'était élevée que dans Gelidium pusillum (15 μg g^{-1}).

Scoullos et al. (1989, et données non publiées) ont étudié les fluctuations saisonnières des concentrations en zinc et en cuivre dans les eaux marines et dans Ulva lactuca sur des échantillons prélevés dans le golfe Saronique, Grèce. Les concentrations tissulaires en zinc et en cuivre dans Ulva lactuca sont indiquées sur le tableau 13. Des échantillons algaux ont été recueillis à neuf stations de trois sites du golfe Saronique, et ce à des intervalles mensuels de février 1985 à mars 1986.

On notait une très bonne corrélation entre les concentrations en zinc dans les tissus algaux et la teneur en zinc total de l'eau de mer (zinc dissous et particulaire). Les concentrations en zinc maximales s'observaient surtout en août et septembre, alors que les valeurs du facteur de concentration (C_{Ulva}/C_{diss}) étaient plus fortes en avril.

Des concentrations en cuivre élevées ont été observées au cours de la même période, comme pour le zinc, mais aussi en mars et en avril, quand les concentrations en cuivre dissous étaient minimales et que celles de cuivre particulaire étaient à un maximum.

b) Végétaux supérieurs

Lyngby et Brix (1989) ont étudié le zinc et d'autres métaux lors de la croissance et de la décomposition des zostères communes de Méditerranée (Zostera marina L.). Bien que les échantillons eussent été collectés hors de la Méditerranée, les données concernant la répartition du zinc dans les diverses parties de la plante sont pertinentes ici. Les feuilles contenaient 180 μg g^{-1}, les feuilles décomposées 162 μg g^{-1}, la tige 62 μg g^{-1}, les racines 134 μg g^{-1} et les rhizomes 55 μg g^{-1} (p.s.).

Sanchiz et al. (1990) ont étudié la bioaccumulation des métaux lourds dans Posidonia oceanica (L.) Delile et Cymodocea nodosa (Ucria) Ascherson, à un site non contaminé de la côte est de l'Espagne, et ils en ont conclu que les concentrations en zinc étaient plus élevées dans les tissus végétaux que dans le sédiment. Les valeurs étaient très voisines pour l'une et l'autre espèces. Les concentrations en zinc dans les différentes parties de la plante suivaient le même ordre croissant que pour Zostera marina, à savoir: Vieilles feuilles> vieilles feuilles apicales> feuilles mortes détachées> vieilles feuilles basales> jeunes feuilles> racines> rhizomes (l'âge des vieilles feuilles est déterminé par analyse lépidochronologique). Panayotidis et al. (1990), qui ont étudié les variations cycliques de la bioaccumulation du cuivre dans les feuilles de Posidonia oceanica en ont conclu qu'il existait une importante corrélation négative entre la concentration en cuivre et l'épaisseur ou la densité des feuilles, ce qui indique que le cycle de bioaccumulation du cuivre dans cette plante est annuel.

Tableau 13

Concentrations en zinc et en cuivre dans les tissus d'Ulva lactuca provenant du golfe Saronique (1985-1986).

Station	Zn	Cu
	$\mu g\ g^{-1}$ (poids sec)	
Le Pirée		
P_1	60,5 - 306,0 (*) (170 ± 58)	6,5 - 23,0 (**) (13,9 ± 4,8)
P_2	49,8 - 1549,0 (*) (427 ± 453)	8,8 - 53,4(**) 18,0 ± 12,1)
Aspropyrgos (**)		
A_1	82,6 - 509,0 (197,5 ± 130)	10,4 - 41,7 (19 ± 7,6)
A_2	78,4 - 379,0 (224 ± 103)	3,7 - 35,0 (18 ± 8)
A_3	33,0 - 621,0 (186 ± 159)	4,3 - 29,4 (14 ± 6,5)
Loutropyrgos (**)		
L_1	44,5 - 805,0 (207 ± 193)	
L_2	73,9 - 1293 (285 ± 363)	
L_3	68,5 - 302,0 (127 ± 88)	
L_4	45,2 - 258 (142 ± 68)	

(*) Scoullos et al. (1989) et (**) données non publiées

Bei et al. (1990) ont signalé que Cystoseira sp. et Padina pavonica recueillies dans les eaux environnantes de l'île de Milos (Grèce), une zone de l'Egée de forte activité hydrothermique, présentaient des concentrations en zinc moyennes dans leurs feuilles comprises respectivement entre 2,2 et 59,1 $\mu g\ g^{-1}$ p.s. et 21,8 et 37,3 $\mu g\ g^{-1}$ p.s.

Panayotidis et Florou (1989) ont notifié les concentrations en cuivre dans un certain nombre d'algues de la mer Ionienne et du golfe Ambracique fermé prélevées en avril et en juillet 1987. Les concentrations en cuivre (en $\mu g\ g^{-1}$ p.s.) dans Posidonia oceanica provenant de deux sites de la mer Ionienne étaient les suivantes:

Site 1 (mer Ionienne): racines 17,4> jeunes feuilles 13,8> vieilles feuilles 10,4> rhizomes 8,4

Site 2 (entrée du golfe Ambracique): jeunes feuilles 12,4> vieilles feuilles 8,4> rhizomes 7,8

Pour Jania rubers (avril) site 1: 7,2; site 2: 5,0
Pour Padina pavonica (avril) site 2: 3,2; (juillet) site 1: 10,4; site 2: 8,4
Pour Cystoseira sp. (avril) site 2: 2,2 et Liagora viscida (juillet) site 1: 9,8

A l'intérieur du golfe Ambracique, Cymodocea nodosa provenant d'un seul site présentait des concentrations en cuivre de 5,2 μg g^{-1} dans les feuilles et de >3,0 dans les racines (avril), tandis que pour le même site en juillet les concentrations étaient respectivement de 19,2 et 3,2. La même algue a été échantillonnée en cinq sites du golfe Ambracique en juillet, et l'on a relevé des variations considérables (pour les feuilles, de 6,8 à 59,8; pour les racines de 3,6 à 7,2 μg g^{-1}); ces différences ont été attribuées à l'influence du ruissellement.

3.5.3 Crustacés

Il existe relativement peu de données sur les niveaux de zinc et de cuivre dans les crustacés de Méditerranée (voir tableau 14).

Panayotidis et Florou (1989) ont communiqué les concentrations en cuivre dans Penaeus kerathurus (n=8) provenant du golfe Ambracique (mer Ionienne) recueillie lors des saisons froide et chaude. Les concentrations au cours de la saison chaude étaient très légèrement supérieures (19-25,2 μg g^{-1} p.s.) à celles de la saison froide (16,4-24,7 μg g^{-1} p.s.).

Tableau 14

Concentration en zinc et en cuivre moyennes (μg g^{-1}) dans des crustacés de la Méditerranée.

Espèces	Nombre d'échantillons	Zinc moyenne	Ecart-type	Nombre d'échantillons	Cuivre moyenne	Ecart-type
Nephrops norvegicus (1)	279	15(p.f.)	2,8	303	5,7(p.f.)	1,9
Parapenaeus longirostris	19	11(p.f.)	3,4	22	8,5(p.f.)	8,0
Penaeus kerathurus (1)	22	22(p.f.)	16	12	5,2(p.f.)	2,7
Carcinus mediterraneus (1)	13	41(p.f.)	29	-	-	-
Décapodes (2)X			(valeurs extrêmes)			(valeurs extrêmes)
Segrestes articus	5	51(p.s.)	37-61	5	17,7(p.s.)	12,6-28,9
Sergestes spp	6	68(p.s.)	60-79	6	27,7(p.s.)	20,2-31,6
Gennadas elegans	3	69(p.s.)	63-73	3	38,7(p.s.)	24,5-49,7

(1) D'après PNUE/FAO (1986a) (concentrations en poids frais)
(2) D'après Fowler (1986) (concentrations en poids sec)

3.5.4 Mollusques

Mytilus galloprovincialis a été désigné comme espèce obligatoire dans le programme MED POL de surveillance continue, ce qui explique l'abondance de

concentrations chez la moule sont difficiles à comparer quand les échantillons sont prélevés en différents emplacements et à diverses saisons. Fowler et Oregioni (1976) ont étudié les variations des niveaux de métaux lourds chez Mytilus galloprovincialis et ont signalé que les concentrations maximales se rencontraient au printemps. Ils estiment que cela résulte vraisemblablement de l'état reproductif des moules mais aussi des charges métalliques élevées de la phase particulaire de l'eau de mer occasionnées par l'augmentation du ruissellement pendant l'hiver. Majori et al. (1979) ainsi que Fowler (1985) ont fait état d'importantes variations des teneurs en métaux-traces de Mytilus galloprovincialis. Borchardt et al. (1988) suggèrent que la teneur en métaux des moules dépend fortement de la saison, de la taille et des conditions de l'organisme.

Les tableaux 15, 16 et 17, indiquent la gamme étendue des concentrations en zinc et en cuivre chez Mytilus galloprovincialis provenant de la région méditerranéenne. Il ressort du tableau 15 que les concentrations moyennes en zinc dans les diverses régions de la Méditerranée chez Mytilus galloprovincialis varient de 17 à 45 μg g^{-1} poids humide. Les fourchettes globales se situent entre 2,5 et 97,7 μg g^{-1}, tandis que la moyenne pour l'ensemble de la Méditerranée s'établit à 27 μg g^{-1} poids humide. Des niveaux analogues ont été communiqués pour M. edulis en mer du Nord (ICES, 1974, 1977a, 1977b).

Tableau 15

Concentrations en zinc chez Mytilus galloprovincialis en μg g^{-1} (poids frais) (PNUE/FAO, 1986a).

Région	Nombre d'échantil-lons	Min.	Max.	Moyenne	Ecart-type
II	26	13,00	60,20	28,0	10,7
IV	84	3,15	63,00	34,0	11,2
V	58	2,50	64,25	17,0	12,0
VIII	21	9,20	97,70	45,0	24,6
Toutes régions	179			27,0	13,0

Les diverses valeurs de zinc relevées séparément chez Mytilus galloprovincialis sont présentées sur le tableau 17 et varient entre 12 et 644 μg g^{-1} poids sec, ce qui concorde avec la fourchette ci-dessus si l'on postule un rapport poids humide/poids sec de 6.

Les concentrations en cuivre sont considérablement plus faibles, avec des moyennes variant de 1,0 à 1,9 μg g^{-1} poids humide. La valeur moyenne pour l'ensemble de la Méditerranée s'établit à 1,3 μg g^{-1} poids humide (tableau 16). Ces valeurs se situent dans les fourchettes signalées pour Mytilus edulis en mer du Nord (0,6-9,4 μg g^{-1}) (ICES, 1977a, 1977b).

Tableau 16

Concentrations en cuivre chez Mytilus galloprovincialis en $\mu g\ g^{-1}$ (poids frais) (PNUE/FAO, 1986a).

Région	Nombre d' échantil-lons	Min.	Max.	Moyenne	Ecart-type
II	55	0,504	4,80	1,50	0,90
IV	85	0,070	6,00	1,90	1,10
V	58	0,163	4,40	1,00	0,90
VIII	13	0,750	2,80	1,60	0,60
Toutes régions	179			1,30	0,70

Les valeurs de cuivre indiquées sur le tableau 17 pour Mytilus galloprovincialis varient de 2,4 à 154 $\mu g\ kg^{-1}$ poids sec, et elles concordent avec les données du tableau 16, les plus fortes valeurs étant communiquées pour la mer Ligurienne (au large de Monaco) et le littoral turc.

Martinčić et al. (1987) ont étudié l'accumulation du cuivre dans des moules Mytilus galloprovincialis (L.) indigènes et sa corrélation avec des complexes libres et labiles de cuivre dissous dans l'eau de mer du canal de Limski (Adriatique Nord). Il ont décelé une variation saisonnière significative de la teneur en cuivre des parties molles et des organes (à l'exception du pied et du rein). Les teneurs les plus élevées en cuivre (1,59 $\mu g\ g^{-1}$ poids humide dans l'ensemble des parties molles, 1,51 $\mu g\ g^{-1}$ dans le manteau, 1,94 $\mu g\ g^{-1}$ dans les branchies et 2,2 $\mu g\ g^{-1}$ dans les viscères) étaient associées à la concentration en cuivre biodisponible (principalement ionique) dans l'eau ambiante. La matière particulaire de la colonne d'eau stimule le transfert dans l'eau et retentit ainsi sur l'accumulation du cuivre et sa répartition entre les organes. L'état d'équilibre du cuivre au sein des divers organes (à l'exception des palpes labiaux) se produit assez rapidement (moins de 30 jours).

Dans d'autres mollusques (tableau 17), les plus fortes concentrations en cuivre et en zinc ont été relevées chez Murex trunculus provenant de l'étang de Berre/Fos (Zn 540 ± 744 et Cu 65 ± 21 $\mu g\ g^{-1}$ poids sec). Les concentrations enregistrées dans d'autres mollusques provenant de la même zone étaient également particulièrement élevées. Perna perna (L.) prélevé près d'Amiroute en Algérie (Zn 243 ± 25 et Cu 10,9 ± 1 $\mu g\ g^{-1}$ poids sec) et Donax trunculus provenant de diverses parties de la Méditerranée (Zn 126 ± 104 et Cu 21 ± 10 $\mu g\ g^{-1}$ poids sec) présentaient les plus fortes concentrations, mais les fluctuations qui s'y associaient étaient considérables.

3.5.5 Poisson

Les tableaux 18, 19 et 20 récapitulent les concentrations en zinc et en cuivre relevées chez Mullus barbatus (une espèce obligatoire pour la surveillance MED POL) provenant de diverses régions et localités de la Méditerranée.

Tableau 17

Concentrations en zinc et en cuivre chez Mytilus galloprovincialis et d'autres mollusques provenant de diverses zones de la Méditerranée (en $\mu g\ g^{-1}$ poids sec).

Espèce	Zn	Cu	Région	Références
	$\mu g\ g^{-1}$ (poids sec)			
1. Mytilus galloprovincialis	97 - 644*	2,4 - 154	Mer Ligurienne Med II	Fowler & Oregioni (1976)
2. Mytilus galloprovincialis	87 - 137	6,2 - 9,8	Mer Adriatique MED V (golfe de Trieste)	Majori et al. (1979)
3. Mytilus galloprovincialis	12 - 87	4 - 5	Mer Egée (golfe Saronique)	Grimanis et al. (1979) Papadopoulou & Kanias (1976)
4. Mytilus galloprovincialis	336 - 452	36 - 64	Littoral turc Med VIII	Uysal (1979)
Données récentes:				
6. Mytilus galloprovincialis avril (période froide) juillet (période chaude)		4,1 - 10,9 5.2 - 15.6	Mer Ionienne Med VI (golfe Ambracique)	Panayotidis & Florou (1989)
7. Mytilus galloprovincialis	190 ± 44	15.0 ± 16.5	Etang de Berre/Fos (FR) MED II	Catsiki & Arnoux (1987)
8. Murex trunculus	540 ± 744	65 ± 21		
9. Venerupis aurea	119 ± 53	13,5 ± 7,5		
10. Venus verrucosa Branchies Masse viscérale "reste"	65 ± 20 81 ± 92 57 ± 1 93 ± 34	6,9 ± 1,7 9,2 ± 2,0 8,0 ± 2,0 7,0 ± 1,0	Port-Vendres/Roussillon (FR) MED II	Gnassia-Barelli et al. (1988)
11. Perna perna (L.)	243 ± 25 133 ± 26 174 ± 91	10,9 ± 1,0 13,1 ± 4,2 10,9 ± 1,4	Amiroute (Alger) (ALG) Chenoua (ALG) Sondja (ALG) MED III	Asso (1985)
12. Donax trunculus	126 ± 104**	21 ± 10	Toutes régions médit.	PNUE/FAO (1986a)

Note: * Les concentrations des No 1 à 6 sont données en valeurs extrêmes; pour les références des No 1 à 5 voir Fowler (1985)

** Pour le No 12, une conversion a été opérée au moyen d'un rapport poids humide/poids sec égal à 6

Les tableaux 21 et 22 récapitulent les concentrations en zinc et en cuivre chez divers poissons de mer provenant de la Méditerranée et de son secteur oriental (mer du Levant). Le zinc est présent à des concentrations considérablement plus élevées que le cuivre chez Mullus barbatus, mais on observe un vaste éventail de valeurs pour les diverses espèces.

Les concentrations en zinc chez Mullus barbatus varient de 0,4 à 7,4 $\mu g\ g^{-1}$ (poids frais), tandis que les valeurs régionales moyennes se situent entre 3,5 et 5,1 $\mu g\ g^{-1}$ (poids frais) avec des valeurs moyennes plus élevées enregistrées au nord de la mer du Levant, et des concentrations isolées élevées dans des échantillons provenant de la mer Ligurienne et de la partie nord-ouest. Toutefois, on n'observe pas d'amples variations régionales. La moyenne pour l'ensemble de la Méditerranée (435 échantillons, à l'exclusion de 5% des valeurs les plus élevées, est de 3,9 $\mu g\ g^{-1}$ (poids frais) avec un écart-type de 0,9. Les plus amples variations et la plus forte

concentration égale à 10,9 μg g^{-1} (poids frais) ont été communiquées par Hornung et Ramelow (1987) (voir tableau 20) pour la côte israélienne. Les mêmes auteurs avaient signalé lors de travaux antérieurs (1977) des concentrations en zinc encore plus élevées, comprises entre 14,9 et 25,5 μg g^{-1} (poids frais), chez Mullus barbatus.

Les concentrations en cuivre chez Mullus barbatus (voir tableau 19) varient largement de 0,0025 à 2,7 μg g^{-1} (poids frais), avec des valeurs régionales moyennes comprises entre 0,38 et 0,93 μg g^{-1} (poids frais) et une valeur pour l'ensemble de la Méditerranée (444 échantillons) s'établissant à 0,4 μg g^{-1} (poids frais) avec un écart-type de 0,014.

Tableau 18

Concentrations en zinc chez Mullus barbatus en μg g^{-1} (poids frais) (PNUE/FAO, 1986a).

Région	Nombre d'échantillons	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type
II	132	0,10	7,10	4,00	0,97
IV	221	0,40	7,00	4,00	1,00
VII	11	2,70	5,80	4,30	0,86
VIII	40	2,57	6,89	3,50	0,80
IX	12	3,66	7,40	5,10	1,04
X	23	3,06	5,87	4,40	0,65
Toutes régions	453			3,90	0,90

Tableau 19

Concentrations en cuivre chez Mullus barbatus en μg^{-1} (poids frais) (PNUE/FAO, 1986a).

Région	Nombre d'échantillons	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type
II	153	0,20	1,30	0,405	0,97
IV	208	0,0025	1,00	0,380	1,00
VII	10	0,36	2,70	0,930	0,86
VIII	60	0,22	1,47	0,600	0,80
X	23	0,069	2,55	0,800	0,65
Toutes régions	444			0,400	0,14

Tableau 20

Comparaison des teneurs en zinc et en cuire ($\mu g\ g^{-1}$ poids frais) relevées chez Mullus barbatus provenant de plusieurs régions de la Méditerranée (Hornung et Ramelow, 1987).

Région	Zn	Cu	Référence
Israël	1,8-10,9	0,005-0,19	Hornung et Ramelow (1987)
Italie	2,4-9,5	0,33-1,30	Capelli et al. (1983)
Grèce	3,6-6,9	0,30-0,51	Grimanis et al. (1981)
Grèce	2,1-7,7	0,16-1,48	Voutsinou-Taliadouri (1983)
Yougoslavie	3,4-5,45	0,43-0,78	Vukadin et al. (1985)
Turquie	3,7-5,98	0,48-0,95	Uysal et Tuncer (1985)
Turquie	4,5*	0,48*	Balkas et al. (1979)
Egypte	---	0,32-0,65	Emara (1983)
Israël	14,9-25,5	3,30-6,40	Roth et Hornung (1977)

(*) Valeur moyenne

En raison des écarts-types élevés, il n'est pas possible d'établir pour le cuivre des variations significatives selon les régions. Mais la fourchette la plus large a été, une fois encore, communiquée pour la mer du Levant, au large du littoral israélien (de 0,005 à 6,4 $\mu g\ g^{-1}$ poids frais) par Hornung et Ramelow (1987). Cet intervalle de variation demande à être confirmé, et s'il s'avère authentique, à faire l'objet d'études pour permettre d'élucider ses causes.

Les mêmes auteurs ont déterminé les concentrations en cuivre et en zinc dans un certain nombre d'autres poissons de la Méditerranée orientale (tableau 21) et ils ont étudié plus en détail les fourchettes et la variabilité naturelle du cuivre et du zinc dans quatre espèces de poisson d'importance économique pour la région (Mullus barbatus, Upeneus moluccensis, Saurida undosquamis, Pagellus erythrinus). Ils en ont conclu que les concentrations en zinc diminuaient généralement en fonction de la longueur du poisson mais que la corrélation n'était pas significative; pour le cuivre, ils n'ont pas constaté de tendance de cet ordre. Dans ces espèces de poisson, les concentrations en métaux semblaient généralement diminuer en fonction de la profondeur d'échantillonnage, mais là encore la corrélation n'était pas significative. Amiard et al. (1987), dans une étude comparative des modalités de bioaccumulations des métaux traces, n'ont pas relevé une corrélation de ce type entre les concentrations dans les tissus de poisson et dans l'eau de mer.

Il ressort nettement des données des tableaux 21 et 22 qu'on a affaire à de très amples variations d'une espèce à l'autre dans les concentrations en zinc et en cuivre. Pour la Méditerranée, on relève dans la bibliographie des valeurs moyennes

Tableau 21

Concentrations en zinc et en cuivre chez douze espèces de poisson provenant de la partie la plus orientale de la Méditerranée. Les valeurs extrêmes (avec les moyennes et écarts-types) sont données pour les échantillons composites (C) et individuels (I). Le nombre total de spécimens pour chaque échantillon est indiqué entre parenthèses (d'après Hornung et Ramelow, 1987).

Espèce	Nombre d'échantil-lons	Gamme des longueurs (cm)	Zn	Cu
			$\mu g\ g^{-1}$ (poids sec)	
Mullus barbatus	C(35)	10,9-20,8	6,7 - 58,8 (22,0 ± 8.8)	0,9 - 14,7 (3,7 ± 3,0)
	I(24)	14,0-23,0	8,8 - 47,7 (20,6 ± 8.8)	0,02 - 5,3 (1,8 ± 1,3)
Upeneus moluccensis	C(15)	9,6-17,7	10,7 - 36.2 (19,3 ± 6.3)	0,48 - 8,32 (3,1 ± 2,7)
	I(17)	13,6-20,6	10,2 - 25.0 (16,8 ± 3,9)	(0,35 ± 3,46) (2,0 ± 0,8)
Saurida undosquamis	C(13)	17,0-30,0	11,3 - 20,0 (15,8 ± 2.4)	0,18 - 2,33 (1,4 ± 0,6)
	I(22)	13,1-31,5	10,6 - 30,0 (16,5 ± 5,1)	0,26 - 8,08 (1,5 ± 1,7)
Pagellus erythrinus	C(9)	13,7-17,1	13,4 - 34,5 (23,2 ± 6.0)	0,80 - 4,53 (2,2 ± 1,3)
	I(17)	12,2-20,2	10,0 - 32.3 (22,0 ± 6,1)	0,12 - 3,44 (1,5 ± 0,8)
Pagellus acarne	C(1)	13,8	19,5	2,53
	I(1)	16,2	11,1	2,80
Sphyraena sphyraena	C(2)	21,9-29,5	15,2 - 22,8	1,36 - 5,45
	I(3)	27,1-31,0	4,1 - 23,3	1,03 - 3,44
Sphyraena chrysotaenia	I(2)	26,7-26,7	12,9 - 20,8	3,12 - 3,74
Chelidonich thyslucernus	I(1)	17,9	21,2	3,64
Boops boops	C(3)	15,8-19,8	17,6 - 28,2	0,30 - 2,81
Merluccius merluccius	I(2)	19,4-22,2	15,9 - 12,1	1,50 - 2,40
Trachurus mediterraneus	C(5)	17,8-21,5	12,2 - 31,6	0,30 - 5,57
	I(3)	15,0-26,4	22,6 - 26,8	2,24 - 6,24
Mullus surmuletus	I(1)	13,4	15,0	2,75

de zinc aussi faibles que 2,9 μg g^{-1} poids frais pour Upeneus moluccensis et aussi élevées que 18,0 ± 6,7 μg g^{-1} poids frais pour Engraulis encrasicolus, voire dépassant 30,0 μg g^{-1} (poids sec) pour Saurida undosquamis et Sphyraena sphyraena etc.

Tableau 22

Concentrations moyennes en zinc et en cuivre dans des poissons de mer provenant de toutes les régions de la Méditerranée en μg g^{-1} (poids frais) (PNUE/FAO, 1986a).

	Nombre d'échan-tillons	Zinc moyenne	Ecart-type	Nombre d'échan-tillons	Cuivre moyenne	Ecart-type
Engraulis encrasicolus	75	18,0	6,7	97	0,99	0,66
Mugil auratus	66	10,6	15,0	31	0,70	0,96
Mullus surmuletus	24	10,0	14,0	20	0,60	0,54
Upeneus	13	2,9	1,1	-	-	-
moluccensis	-	-	-	27	2,1	1,7
Sarda sarda						

De même, s'agissant des valeurs de cuivre en Méditerranée, les moyennes s'échelonnent entre 0,60 ± 0,54 μg g^{-1} (poids frais) pour Mullus surmuletus à 2,1 ± 1,7 μg g^{-1} (poids frais) pour Sarda sarda (voir tableau 22), tandis que pour la Méditerranée orientale (voir tableau 21) des valeurs supérieures à 3,0 μg g^{-1} (poids sec) ont été communiquées pour plusieurs espèces.

Le trait saillant de la plupart des études tient aux très larges fluctuations des valeurs décelées chez les divers poissons d'une même espèce. Les échantillons sont souvent prélevés sans tenir compte du sexe et de la taille du poisson, ni de la saison de l'échantillonnage. Panayotidis et Florou (1989) ont communiqué les concentrations en cuivre ci-après pour quatre espèces de poisson prélevées dans le golfe Ambracique (mer Ionienne) au cours des périodes "froide" et "chaude":

Valeurs extrêmes des concentrations en Cu en μg g^{-1} poids sec

	Nombre d'échantillons	Pér. froide	Pér. chaude
Mullus barbatus (L.)	13	1,0-2,0	1,4-2,6
Sardina pilchardus (W.)	10	2,0-2,3	2,6-4,0
Mugil cephalus (L.)	10	1,4-1,6	1,0-3,0
Mugil auratus (R.)	14	1,4-2,2	1,0-3,2

Il est manifeste que les intervalles de variation et les valeurs maximales sont plus élevés lors de la période chaude (juillet).

Apostolov et al. (1985) ont communiqué les concentrations en cuivre et en zinc dans la chair et le foie du poisson comestible Gobius niger dans une étude comparable comportant des échantillons de la baie de Varna (Bulgarie) et des golfes Saronique et de Pétalion (Grèce) (voir tableau 23). Capelli et Minganti (1987) ont constaté, que les niveaux de cuivre et de zinc étaient plus élevés dans le foie de Sarda sarda que dans d'autres organes.

Tableau 23

Concentrations moyennes ($\mu g\ g^{-1}$ poids humide) en cuivre et en zinc dans la chair et le foie de Gobius niger provenant de la baie de Varna (Bulgarie) et des golfes Saronique et de Pétalion (Grèce) (d'après Apostolov et al., 1985).

Station	Spécimens par échantillon composite	Longueur moyenne (cm)	Cu chair	Zn	
				chair	foie
Baie de Varna					
1	20	10	0,326±0,029	10,00±0,60	59,35±3,56
2	20	10,5	0,956±0,086	10,60±0,64	47,90±2,87
3	19	10	1,040±0,094	9,37±0,56	36,10±2,16
4	18	9,5	0,587±0,053	7,74±0,46	---
Golfe Saronique					
1	10	10	0,228±0,023	4,84±0,28	12,60±0,88
2	12	9,5	0,180±0,018	3,82±0,23	10,90±0,76
Golfe de Pétalion					
3	20	10,5	0,202±0,020	4,14±0,25	11,90±0,83

Les niveaux des échantillons de la baie de Varna étaient plus élevés que ceux déterminés pour les golfes grecs. Toutefois, les concentrations sont comparables à celles notifiées pour d'autres poissons benthiques, même à celles concernant des zones tenues pour moins polluées et manifestement pas dangereuses pour la santé de l'homme. Les concentrations en zinc dans le foie semblent être 3 à 6 fois plus élevées que dans la chair.

3.5.6 Oiseaux et mammifères marins

On ne dispose pas de données sur les concentrations en zinc et en cuivre chez les oiseaux et mammifères marins de Méditerranée.

3.6 Niveaux dans les écosystèmes soumis à l'influence d'activités anthropiques

Comme on l'a vu aux sections précédentes, il semble que, hormis quelques cas, il n'y ait guère de corrélation entre les concentrations en zinc et en cuivre dans les organismes marins et le degré de pollution affectant leur milieu. On peut l'attribuer en partie à l'existence d'amples fluctuations naturelles. Mais on peut l'attribuer aussi au fait que la conception et la réalisation des programmes de surveillance continue étaient insuffisantes pour permettre d'obtenir tous les éléments indispensables à des évaluations de cette nature.

Amiard-Triquet et al. (1987) ont examiné la relation entre les concentrations en cuivre et en zinc dans l'eau de mer et les gastropodes ainsi que l'importance du transfert de ces métaux dans les chaînes alimentaires courtes (algues - gastropodes brouteurs), et ils ont tenté d'établir les fluctuations naturelles. Trois espèces d'algues (Fucus seratus, Ulva lactuca, Porphyra sp.) et 15 spécimens de troques plats (Gibbula umbilicalis) et de littorine comestible Littorina littorea) ont été recueillis à des intervalles mensuels. Lors d'études expérimentales, les gastropodes ont été exposés, pendant 4, 8 ou 16 jours à une gamme de concentrations en zinc élevées. Les auteurs en ont conclu que, dans de nombreux cas, il est difficile d'attribuer les concentrations en métaux dans les organismes vivants soit à des causes naturelles soit à une source de pollution (à moins que la pollution ne soit excessive). Les rapports entre les concentrations maximale et minimale observées dans les conditions précitées sont comparables à ceux établis à partir des données de plusieurs auteurs (voir tableau 24), ayant étudié les fluctuations dues à des facteurs naturels et/ou à la pollution.

Les corrélations entre les concentrations en métaux dans les algues et dans les gastropodes sont présentées sur le tableau 25. Le nombre de corrélations significatives est restreint, contrairement aux observations de Bryan (1983) sur des espèces étroitement apparentées. Selon Amiard-Triquet et al. (1987), cette divergence pourrait être due au degré de contamination par les métaux aux deux sites, lequel est faible dans la baie étudiée par Amiard-Triquet et al., et élevé dans les estuaires étudiés par Bryan. Les corrélations positives significatives susceptibles d'étayer cette hypothèse tiennent au fait que les réactions des algues comme des gastropodes aux fluctuations du milieu sont similaires, et que les fluctuations des concentrations en métaux chez les gastropodes brouteurs reflètent les fluctuations dans la nourriture, laquelle pourrait constituer leur principale source ambiante de métaux.

Le tableau 26 permet de comparer les niveaux de métaux dans des espèces productrices primaires et des espèces herbivores. Le niveau de cuivre est considérablement plus élevé chez les gastropodes que dans leur nourriture, et la raison de cette différence reste inélucidée. Les concentrations en zinc sont du même ordre de grandeur chez les gastropodes brouteurs et F. serratus, et ils sont plus faibles chez les deux autres espèces algales. L'aptitude des littorines et des troques à réguler la teneur en zinc de l'ensemble de leurs tissus mous a été établie, mais cette régulation se déclenche au-delà d'une certaine concentration-seuil dont le niveau diminue à mesure que se prolonge la durée d'exposition. De même, on a supposé que L. littoralis posséderait une certaine aptitude à réguler le cuivre et le zinc (Young, 1975; Bryan, 1983).

Tableau 24

Variation du rapport entre les concentrations la plus élevée et la plus faible de métaux-traces selon l'origine des fluctuations étudiées par différents auteurs.

Espèce	Origine des fluctuations	Concentration (max/min)		Etablie d'après les données de:
		Cu	Zn	
Ulva lactuca	Temporelle	6,4	6,3	(1)
Ulva lactuca	Régionale	2,0	1,8	(2)
Porphyra sp.	Temporelle	4,6	5,3	(1)
Fucus serratus	Temporelle	7,1	5,7	(1)
Fucus serratus	Temporelle	1,9-2,2	2,3-3,6	(3)
Fucus serratus	Régionale	1,4	3,7	(3)
Fucus vesiculosus	Individuelle	-	1,4-4,1	(4)
Fucus vesiculosus	Temporelle	-	2,7	(4)
Fucus vesiculosus	Temporelle	1,3-4,0	1,8-2,9	(3)
Fucus vesiculosus	Temporelle	-	1,8-2,0	(5)
Fucus vesiculosus	Régionale	7,0	44,4	(3)
Fucus vesiculosus	Régionale	-	6,6	(5)
Fucus vesiculosus	Temporelle+ régionale	73,3	16,6	(6)
Gibbula umbilicalis	Temporelle	3,0	1,3	(1)
Littorina littorea	Temporelle	3,0	1,5	(1)
Littorina littorea	Régionale	4,9	1,7	(7)
Littorina littoralis	Temporelle+ régionale	7,0	15,1	(6)

(1) Amiard-Triquet et al., 1987; (2) Talbot et Chegwidden, 1982; (3) Fuge et James, 1973; (4) Stenhagen-Schneider, 1981; (5) Cullinane et Whelan, 1982; (6) Bryan, 1983; (7) Bouquegneau et Martoja, 1982.

En conclusion, par suite de la régulation des métaux-traces essentiels, les niveaux de cuivre et de zinc chez les gastropodes sont partiellement indépendants des concentrations dans leurs écosystèmes, du moins dans les zones modérément polluées. Au sein de ces systèmes, des épisodes de pollution aigus peuvent échapper à toute détection puisque des expositions à court terme à des niveaux élevés de zinc n'entraînent pas de modifications significatives des concentrations chez G. umbilicalis et L. littorea.

Tableau 25

Coefficients de corrélation entre les concentrations en métaux-traces dans les mollusques et les algues calculés d'après toutes les données d'échantillonnage disponibles (n=26).

	Fucus	Ulva	Porphyra
Cuivre			
L. littorea	-0,59 (**)	-0,41 (*)	-0,31
G. umbilicalis	+0,22	+0,14	+0,25
Zinc			
L. littorea	+0,69 (**)	+0,40 (*)	+0,23
G. umbilicalis	+0,12	+0,07	+0,19

(*) Corrélation significative (P<0,05)
(**) Corrélation hautement significative (P<0,01)

Tableau 26

Facteurs de bioconcentration (FBC) du cuivre et du zinc dans les algues et les mollusques (FBC=rapport de la concentration en métal moyenne dans l'organisme et de la concentration en métal moyenne dans l'eau de mer.

Espèce	Cu	Zn
Fucus serratus	2500	8200
Ulva lactuca	1700	3700
Porphyra sp.	3600	4700
Gibbula umbilicalis	79900	8600
Littorina littorea	55900	9900

Catsiki et Florou (1985) ont étudié les concentrations de plusieurs métaux, et notamment du cuivre, dans des espèces benthiques et des poissons vivant dans le golfe de Géras, île de Lesvos. Le golfe reçoit les effluents d'une importante tannerie et Scoullos et al. (1981, 1982) ont signalé que des concentrations élevées en métaux, particulièrement de chrome, étaient présentes dans les eaux et sédiments du golfe. Le cuivre a été identifié par Scoullos et al. comme l'un des métaux dont la répartition n'était pas tant affectée par cette source de pollution que par les pratiques agricoles

Les concentrations en cuivre dans les espèces recueillies sont indiquées sur le tableau 27. Bien que les auteurs aient conclu que les effluents de la tannerie ne contribuaient pas à la pollution du golfe par le cuivre (les concentrations en cuivre dans les effluents tournaient autour de 30 ppm), ils ont relevé des concentrations en cuivre élevées dans certaines des espèces benthiques prélevées à proximité des points de rejet de déchets. Les concentrations en cuivre dans les espèces de poisson, et notamment dans Mullus barbatus, se situent dans les limites inférieures de la valeur moyenne en Méditerranée.

Tableau 27

Cuivre chez des animaux benthiques et des espèces de poisson provenant du golfe de Géras, Grèce. (Catsiki et Florou, 1985). (A: près de la tannerie B: à distance de la tannerie).

	Cu ($\mu g\ g^{-1}$ p.s.)	
Espèces benthiques	A	B
Eledone moschata	26,40	23,2
Ostrea edulis	135,80	-
Arca sp.	5,10	-
Murex trunculus	532,00	110,5
Murex brandaris	71,40	53,4
Paracentrotus lividus	6,60	1,6
Dasycladus clavaef	5,00	-
Espèce de poisson		
Mullus surmuletus	2,20	
Mullus barbatus	2,60	
Boops boops	3,00	
Trachurus trachurus	2,60	
Gobius sp.	3,60	
Maena chryselis	2.40	
Serranus scriba	2,40	
Diplodus annularis	2,80	
Pagellus erythrinus	2,20	

Krumgalz et Fleisher (1984) ont tenté d'identifier des bioindicateurs utiles de la pollution par le cuivre et le zinc dans la baie de Haïfa (Israël). Ils ont examiné des sédiments et un certain nombre de gastropodes et de bivalves avant de conclure que, tant pour le cuivre que pour le zinc, les mollusques gastropodes bioaccumulaient davantage que pour les bivalves. Cependant, on ne constatait aucune corrélation significative entre les concentrations en métaux dans les tissus animaux et dans les sédiments, hormis une corrélation relativement bonne pour le cuivre chez le gastropode Arcularia gibbosula.

Uysal et Tuncer (1985) ont étudié les niveaux de cuivre et de zinc dans des sédiments et des espèces de poisson de la baie d'Izmir. Bien qu'ils n'aient pas cherché à établir une corrélation entre les deux, les plus fortes teneurs (tableau 28) de D. annularis étaient enregistrées à l'intérieur de la baie où les concentrations en cuivre et en zinc dans les sédiments variaient respectivement de 33 à 866 mg kg^{-1} (poids sec) et de 53 à 8660 mg kg^{-1}, tandis que dans la baie de Gulbahce les fourchettes correspondantes étaient de 12 à 56 mg kg^{-1} et de 16 à 135 mg kg^{-1}. Cependant, cette tendance ne se reflétait pas dans les concentrations relevées dans les tissus de M. barbatus.

Tableau 28

Concentration en métaux lourds moyennes (μg g^{-1} poids frais) dans des poissons de la baie d'Izmir (d'après Uysal et Tuncer, 1985).

Espèce	Localisation	Cu	Zn
S. scriba	Baie de Gulbahce	0,70	5,30
D. gibbossus	Baie de Gulbahce	0,88	4,50
P. erythrinus	Baie de Gulbahce	0,67	3,50
S. alsedo	Baie de Gulbahce	0,90	6,70
D. annularis	Baie de Gulbahce Intérieur de la baie	0,40 1,57	8,00 12,20
M. barbatus	Baie de Gulbahce Intérieur de la baie	0,95 0,54	5,98 4,80

3.7 Résumé et conclusions

Ce chapitre nous a permis d'examiner la répartition du zinc et du cuivre en Méditerranée. Les niveaux de fond de zinc mesurés dans les eaux du large peuvent être aussi faibles que 0,02 μg l^{-1}, mais la plage des valeurs habituellement relevées est comprise entre 1 et 5 μg l^{-1}; ces valeurs peuvent s'élever jusqu'à 450 μg l^{-1} dans les ports pollués. De même, les concentrations en zinc dans les eaux du large sont d'environ 0,2 μg l^{-1} et peuvent s'élever jusqu'à 50 μg l^{-1} environ à proximité des rejets.

On a souligné qu'il convenait d'être prudent sur l'exactitude de ces dosages en raison de la facilité avec laquelle les échantillons d'eau peuvent devenir contaminés par ces métaux. Cette remarque ne s'applique pas autant aux échantillons sédimentaires où les concentrations en zinc et en cuivre sont beaucoup plus élevées. Cependant, pour les échantillons d'eau comme pour ceux de sédiment, il conviendrait de déterminer l'état physico-chimique de chaque métal, sous le rapport notamment de sa biodisponibilité pour les organismes marins.

Les données présentées dans ce chapitre n'indiquent pas, dans l'ensemble, qu'on ait affaire à une accumulation de concentrations particulièrement élevées en

zinc et en cuivre dans les organismes marins en Méditerranée. Cependant, la façon dont les programmes de recherche et de surveillance continue ont été conçus et menés a été insuffisante pour fournir des renseignements fiables. Ainsi, lorsqu'on tien compte des données disponibles conjointement aux renseignements sur les taux de bioconcentration et aux données concernant les niveaux dans les eaux de mer et les sédiments dont on a fait état au chapitre 3, on ne peut exclure l'éventualité que certaines espèces de valeur commerciale présentant des concentrations élevées en zinc ou en cuivre se trouvent à des sites pollués.

4. EFFETS DU CUIVRE ET DU ZINC SUR LES BIOTES MARINS

4.1 Effets biochimiques

Les métaux-traces sont généralement répartis en deux sous-classes. La première comprend Zn et Cu avec Fe, Mg, Mn et Co, qui sont "essentiels" au fonctionnement de certains processus biochimiques. La seconde sous-classe se compose de métaux (Cd, Hg, Cr, Pb, etc.) qui n'ont pas de fonction biologique bien établie et englobent par conséquent les contaminants les plus importants du milieu aquatique. Viarengo (1985) a résumé les propriétés biochimiques du zinc et du cuivre par comparaison avec celles d'autres métaux (Hg, Cd, Pb, Ag). Le présent chapitre repose largement sur son analyse.

4.1.1 Fixation du zinc et effets sur les membranes cellulaires

Le mécanisme de fixation des métaux par les cellules n'a pas encore été pleinement élucidé; les éléments dont on dispose indiquent que les métaux traversent les membranes cellulaires essentiellement par un mécanisme de transport passif, bien qu'une endocytose puisse se produire également (George et Viarengo, 1984). Des études réalisées par Simkiss (1983) autorisent à penser que le complexe métallique traverse les membranes sous forme de composé lipophile, encore que ce modèle simplifié ne paraisse pas applicable à la fixation de tous les métaux.

Des études récentes ont démontré que des rapports corrects entre le zinc du milieu externe, le zinc lié aux membranes et le zinc du milieu interne sont indispensables au maintien de la structure et de la fonction des membranes cellulaires (Bettger et O'Dell, 1981). Les ions Zn stabilisent le plasma et les membranes internes, soit par liaison aux constituants structurels soit en prévenant la peroxydation lipidique catalysée par des métaux (Chvapil, 1973). Voilà qui est important, par comparaison notamment avec d'autres métaux comme Cd et Pb qui réagissent avec les groupements phosphate des membranes à deux couches lipidiques avant d'être complexés par des ligands intracellulaires (George et Viarengo, 1984). En outre, chez le poisson, Hg et Cd sont capables de rompre l'équilibre ionique en altérant les caractères de perméabilité des membranes cellulaires.

4.1.2 Interactions du zinc et du cuivre avec les constituants cytosoliques et effets sur le métabolisme intermédiaire

Quand les métaux traversent la membrane cellulaire, il réagissent avec le constituant cytosolique et sont habituellement complexés de diverses manières (par

liaison sulfhydryle, chélation, formation de sels) à des composés cytosoliques tels que des ligands spécifiques à haute affinité (métallothionéines), des substrats, des produits de l'activité enzymatique ou des enzymes elles-mêmes.

Les métaux peuvent se lier à des groupements fonctionnels de protéines comme les groupements imidazole, sulfhydryle, carboxyle, aminés et peptidiques. Deux mécanismes possibles de toxicité des métaux liée aux enzymes ont été identifiés: a) le métal toxique évince un métal bénéfique du site actif de l'enzyme; b) le métal toxique se lie à un site désactivateur de la molécule. Il convient cependant de noter que la liaison des cations métalliques aux enzymes pourrait altérer leur activité, non seulement en inhibant mais aussi en stimulant la fonction catalytique de l'enzyme (Eichhorn et al., 1969).

Les métaux peuvent retentir sur l'activité enzymatique de diverses manières, selon que leur activité est déterminée après exposition in vivo au métal, ou par adjonction in vitro au mélange d'incubation.

Les données relatives au poisson montrent que le cuivre (et Pb) in vitro inhibe la phosphatase alcaline, mais que celle-ci est stimulée après exposition in vivo. Il convient de souligner que, quel que soit le métal étudié, l'exposition in vivo d'animaux à un métal peut entraîner soit une stimulation, soit aucune modification, soit une inhibition de l'activité enzymatique testée, en fonction de la durée d'exposition et des doses utilisées (Jackim, 1974), même pour des enzymes appartenant à la même voie biochimique, ce qui rend extrêmement compliquée l'interprétation des données.

Pour parvenir à élucider en partie les effets des métaux-traces sur le métabolisme intermédiaire, Livingstone (1982) a proposé, comme point de départ utile, de recourir à l'altération de l'activité des enzymes de restriction induite par l'exposition aux métaux lourds.

Les variations de l'activité des enzymes qui catalysent essentiellement des réactions irréversibles (enzymes de restriction) paraissent mieux convenir pour obtenir des renseignements sur l'altération d'un aspect particulier du métabolisme intermédiaire puisqu'elles représentent le flux potentiel maximal en rapport avec la voie métabolique considérée. Les données sont restreintes, mais le cas décrit par Webb (1979) peut constituer un bon exemple. Il a été démontré que Cd altère le métabolisme du glucose chez des animaux traités par des métaux en retentissant sur l'activité d'enzymes de restriction comme la glucose-6-phosphatase, la fructose-1, 6-diphosphatase, la pyruvate-carboxylase, etc.; toutefois, cet effet est obtenu surtout par l'altération de l'état hormonal des animaux. Ces constatations soulignent que l'on doit se montrer prudent dans l'interprétation des effets in vivo des métaux lourds.

Carpene et al. (1984) ont étudié les effets du zinc sur une phosphoryle-transférase, la pyruvate-kinase, isolée du muscle adducteur du mollusque Venus gallina de l'Adriatique. Cette enzyme est très commune chez la majorité des invertébrés et on signale généralement qu'elle est une enzyme glycolytique à l'état de non équilibre qui est importante pour la survie de ces bivalves et d'autres organismes vivant de manière intermittente dans des conditions anaérobies.

La valeur de K_i de la pyruvate-kinase pour Zn^{2+} à pH 7,6 est 1,0 et le zinc (tout comme le cadmium) a un effet inhibiteur prononcé sur son activité. Nevo et al. (1988) ont étudié des échantillons de la crevette Palaemon elegans et du gastropode marin Monodonta turbinata prélevés près de Shikmona, un site non pollué, au sud de la baie de Haïfa. Les animaux morts et les animaux vivants ont fait l'objet d'une étude électrophorétique; on a recherché chez Palaemon elegans les variations de la phosphoglucomutase (PGM) et chez Monodonta celles de la phosphoglucose-isomérase (PGI). On a constaté que le cuivre et le zinc à fortes concentrations inhibaient principalement le PGM-M (M=milieu de migration des isozymes allélomorphes) mais qu'à faibles doses (0,02 à 0,8 mg l^{-1} dans le cas du cuivre) on enregistrait un effet activateur sur la même allozyme (un effet identique ayant été obtenu avec le PGI-M).

4.1.3 Le rôle du zinc et du cuivre dans le métabolisme nucléaire

Les métaux peuvent interagir avec des protéines nucléaires en altérant la structure complexe de la chromatine ou l'activité catalytique des enzymes intervenant dans le métabolisme de l'ADN et de l'ARN. In vitro, les ions métalliques peuvent se lier directement aux acides nucléiques, soit aux groupements phosphate, soit aux groupements ribose-hydroxyle, soit aux bases hétérocycliques (Eichhorn, 1973), ce qui implique que les cations métalliques pourraient affecter la réplication ou la transcription correctes de l'ADN, ainsi que la fidélité de la traduction des ARNm lors du processus de synthèse des protéines au niveau ribosomique. Les effets in vivo des métaux lourds sur le processus de transcription indiqueraient qu'il y a une réponse diphasique dans le noyau cellulaire: des métaux comme le cuivre (mais également Cd et Hg) commencent par entraîner une diminution de la synthèse de l'ARN, laquelle revient par la suite à un niveau témoin ou supérieur (Viarengo et al., 1982).

En dépit de la nette diminution de la synthèse d'ARN observée initialement quand les métaux s'accumulent dans les noyaux, les effets des métaux sur la synthèse des divers ARN messagers varient de l'inhibition à la stimulation, comme dans le cas de l'ARN messager spécifique codant pour les métallothionéines (Andersen et Weser, 1978). Le fait que les métaux lourds soient capables d'induire la synthèse de métallothionéines est considéré comme le facteur le plus important dans l'homéostasie et la détoxication des cations divalents xénobiotiques Cd et Hg.

4.1.4 Le rôle de Cu-, Zn- et autres métallothionéines chez les animaux marins

Les métallothionéines sont une catégorie de protéines solubles, à faible poids moléculaire (environ 6800-7000), caractérisées par leur haute affinité pour les cations de métaux lourds, leur thermostabilité, la quasi absence d'aminoacides aromatiques et d'histidine, et par leur teneur exceptionnellement élevée (30-35%) en cystéine (Kagi et Nordberg, 1979). Ces métallothionéines sont très répandues parmi les règnes animal et végétal. En 1972, on a pour la première fois démontré qu'elles étaient présentes dans les tissus de poissons exposés à Cd et Hg. Par la suite, on a signalé leur présence chez des vertébrés marins exposés à des métaux (Roesijadi, 1980), et notamment chez des crustacés décapodes (Bryan, 1968). White et Rainbow (1986) ont étudié les constituants liant le zinc et le cuivre chez le crustacé décapode

Palaemon elegans. Le mécanisme de liaison des métaux chez d'autres crustacés a été étudié par Jennings et al. (1979), Olafson et al. (1979) et Overnell et Trewhella, (1979).

Trois constituants liant les métaux, à faible poids moléculaire, identifiés sous la forme de métallothionéines, ont été isolés par White et Rainbow (1986) de l'hépatopancréas (un organe excréteur) de la crevette Palaemon elegans. Les deux constituants les plus importants P-I (11-15000) étaient associés à de grosses quantités de cuivre chez des crevettes prélevées sur le terrain et chez des crevettes exposées au cuivre, et à du cadmium chez les crevettes exposées à des concentrations élevées en cadmium.

Un composé plus petit, P-III (3500-4500) était associé à du zinc bien qu'il fût également capable de complexer le cuivre. On a observé que le cuivre et le zinc n'étaient pas également répartis entre les divers tissus chez P. elegans, les plus fortes teneurs se rencontrant dans l'hépatopancréas, les branchies et les yeux, ainsi qu'il ressort du tableau 29.

Tableau 29

Répartitions du cuivre et du zinc entre les tissus de Palaemon elegans en pourcentages moyens (avec l'écart-type) du poids sec total et des charges corporelles totales respectives de ces métaux. Les données concernent les tissus groupés de quatre animaux, N=3 (d'après White et Rainbow, 1986).

Tissus	Pourcentage du poids sec corporel total	Pourcentage de la charge métallique corporelle totale	
		Cu	Zn
Cuticule	52,2 (4,7)	39,4 (4,0)	48,4 (4,0)
Muscle	28,0 (3,1)	7,5 (1,2)	17,2 (1,9)
Hépatopancréas	8,0 (1,9)	38,9 (7,2)	17,2 (1,0)
Branchies	1,3 (0,1)	3,2 (0,6)	2,1 (0,3)
Oeil	1,3 (0,1)	1,3 (0,4)	3,5 (0,6)
Reste	9,2 (2,6)	9,7 (2,9)	11,6 (2,9)

Flatou et al. (1985) ont déterminé le cuivre organiquement lié, isolé du foie de poissons lésés Sparus auratus et Dicentrarchus labrax provenant de la Méditerranée. Ils ont constaté que, pour S. auratus, 52,6 μg l^{-1} de cuivre étaient liés aux composés de faible poids moléculaire (environ 6000), tandis que 34,7 et 22,1 μg l^{-1} de cuivre étaient liés aux composés d'un poids moléculaire de 15000 et 25000 respectivement. La répartition était différente pour D. labrax: 18 μg l^{-1} et 35 μg l^{-1}

étaient liés aux fractions d'un poids moléculaire de 8000 et 14000 respectivement. Les auteurs en ont conclu que les composés à faible poids moléculaires étaient très vraisemblablement des métallothionéines et/ou des polypeptides, tandis que ceux à poids moléculaires compris entre 10000 et 30000 pouvaient être des di-, tri- et tétramères de métallothionéines et des mélanges.

Les métallothionéines ont été également décelées dans les organismes de quelques organismes non contaminés; leur rôle physiologique pourrait être lié au contrôle du métabolisme du zinc et du cuivre, soit par la liaison de la quantité excédentaire de cations bivalents qui pénètrent dans la cellule soit en permettant la redistribution de ces éléments-traces essentiels entre les apoenzymes appropriées. Les métallothionéines ne sont habituellement pas saturées par un métal unique, mais 6 à 7 ions de Cu et Zn, et Cd, Hg et Ag, quand ils sont présents, coexistent sur la même molécule. Dans les thionéines induites par Cd, le métal est lié à des résidus de cystéine par des liens trimercaptide, mais ce schéma sommaire d'interaction des métaux ne semble pas s'appliquer aux thionéines (Cu-Zn) ou (Cd-Cu-Zn) (Webb, 1979). Quand Cd, Hg ou Cu excédentaires pénètrent dans les cellules, ils sont capables d'évincer le zinc des thionéines (Zn-Cu) normalement présentes dans le cytosol (Viarengo et al., 1983a). Cet effet tampon de thionéines préexistantes représente une première étape du processus d'homéostase des métaux lourds.

Si les concentrations en métaux fixés dans la cellule sont élevées et que les métaux saturent le pool physiologique des thionéines (Zn-Cu), l'excédent de cations peut alors stimuler la synthèse de nouvelles thionéines en agissant au niveau nucléaire ou en stimulant la traduction de l'ARNm thionéine au niveau ribosomique. De la sorte, bien que la concentration en métal dans la cellule puisse être anormalement élevée, la plupart de celui-ci est présent sous une forme non toxique liée aux thionéines nouvellement synthétisées. Il est admis actuellement (Viarengo, 1985) que c'est seulement si le rythme d'afflux de métaux dans la cellule excède le rythme de la synthèse des métallothionéines et/ou si la valeur maximale de thionéines produites dans la cellule est dépassée par les métaux, lesquels peuvent alors interagir avec des constituants subcellulaires, que la toxicité cellulaire se manifeste.

4.1.5 Effets du cuivre et du zinc sur la biochimie lysosomiale

Les lysosomes, organites subcellulaires intervenant dans la dégradation des aliments fixés par endocytose dans la cellule et principalement dans la régulation de la demi-vie des macromolécules (Moore et al., 1982) constituent l'une des cibles les plus intéressantes des métaux lourds.

Bien que le pH acide caractérisant le milieu interne de ces organites ne paraisse pas idéal pour l'accumulation des métaux, les données démontrent que les lysosomes sont les sites les plus importants de compartimentation des métaux dans la cellule (Sternleib et Goldfischer, 1976). Des études in vivo des effets du cuivre sur la glande digestive de la moule démontrent que l'une des premières altérations que l'on décèle au niveau lysosomial consiste en la perte de la stabilité de la membrane (Viarengo et al., 1981; Moore et al., 1984). La déstabilisation des membranes

lysosomiales, dont le dommage pourrait avoir pour conséquence extrême la fuite des enzymes hydrolytiques dans le cytosol de la cellule, est généralement interprétée comme une activation dérégulée de l'activité catabolique des organites. Des études réalisées chez des mammifères indiquent toutefois qu'une diminution de la stabilité lysosomiale ne représente probablement qu'un stade initial provisoire de l'augmentation du catabolisme des protéines; le traitement d'animaux par Cd ou Hg peut entraîner une inhibition des enzymes protéolytiques lysosomiales comme la phosphatase acide et un allongement de la demi-vie des protéines cellulaires (Mego et Chain, 1975).

Les métaux lourds n'exercent pas tous des effets dommageables sur les lysosomes. Diverses études indiquent que le zinc, notamment, est capable de stabiliser les membranes lysosomiales (Sternleib et Goldfischer, 1976) et qu'il a des effets activateurs sur les enzymes lysosomiales (Webb, 1979).

Le cuivre et le zinc jouent un rôle important dans les mécanismes de peroxydation des lipides, mais le font d'une manière différente. Le terme de peroxydation des lipides désigne une séquence complexe de réactions biochimiques que Bus et Gibson (1979) ont classées en trois phases séquentielles: a) le processus d'initiation qui comporte la création de radicaux lipidiques, b) la série des réactions de propagation au cours desquelles la peroxydation se poursuit et la présence de radicaux libres persiste, et c) les réactions de la phase terminale au cours desquelles les radicaux libres sont détruits. Lors des réactions terminales, des acides gras adjacents sont unis par des liaisons anormales, altérant probablement la structure des enzymes et leur activité catalytique; de plus, des radicaux peroxy lipidiques produits lors des réactions de propagation ont pu soustraire des atomes d'hydrogène de protéines voisines, aboutissant à une liaison croisée lipide-protéine et protéine-protéine. L'accumulation de ce type de produits de réaction entraîne la formation de granulations de lipofuchsine, souvent décelés dans les cellules d'animaux exposés à des métaux (Sternleib et Goldfischer, 1976; George et Viarengo, 1984). Le cuivre joue un rôle important dans la phase d'initiation de la peroxydation des lipides et l'on a constaté que des quantités traces d'ions métalliques catalysaient les réactions de propagation (Bus et Gibson, 1979). Contrairement aux effets du cuivre, du cadmium, etc., le zinc inhibe le processus de peroxydation des lipides (Chvapil, 1973). On dispose de plusieurs données indiquant que le zinc et le cuivre interviennent de manière antagoniste pour cette réaction, et que l'activité des ions métalliques dans la peroxydation des lipides est vraisemblablement sous la dépendance de l'équilibre entre le zinc et le cuivre ou d'autres métaux, plutôt que sous celle des concentrations absolues en cuivre ou en cadmium etc. proprement dites. Les résultats permettent aussi de mieux appréhender le rôle du zinc dans la stabilité des membranes et dans la protection de l'activité enzymatique.

Selon Lobel (1987), il est ressorti de plusieurs études qu'on avait affaire à une variabilité "inhérente" (variabilité résiduelle inexpliquée) considérable dans le rapport du zinc aux autres métaux lourds dans le foie de moules non polluées, avec des valeurs pouvant être jusqu'à dix fois plus élevées d'un rein à l'autre. Cela n'était pas dû, d'après l'auteur, à une variabilité de la qualité des granulations de lipofuchsine qui agissent comme réservoirs de stockage du zinc avant excrétion, ce

qui soulève la question de savoir si cette importante variabilité était un effet de la capacité de chacune des moules à préserver l'intégrité de ses membranes quand elle était soumise à l'agression de polluants.

Les lysosomes jouent également un rôle important dans le catabolisme et l'élimination des métallothionéines. Plusieurs études sur la détoxification des métaux dans la glande digestive de moules exposées au cuivre et au cadmium ont montré que, de même que pour les protéines cytosoliques, les thionéines (Cu-Zn) (Cd-Zn) sont fixées par les lysosomes (George, 1983; Viarengo et al., 1983b). Une fois au sein de ces organites, elles suivent diverses voies métaboliques, probablement liées aux métaux particuliers associés à l'apoprotéine. Au cours de la période de détoxification, les thionéines présentes dans les cellules de la glande digestive de moules exposées à du cuivre s'y trouvent sous forme d'un polymère insoluble dans le lysosome et elles sont ensuite éliminées par exocytose.

Il est possible, en recourant à une solution réductrice de solubiliser plus de 80% du cuivre présent sous une forme insoluble dans les organites. On a constaté que la majeure partie du métal solubilisé était associée à une protéine de faible poids moléculaire présentant les caractères généraux des métallothionéines (Viarengo et al., 1983b). Les thionéines (Cu-Zn), en raison du milieu acide des lysosomes, perdent probablement une partie du zinc, mais non le cuivre; par la suite, les métallothionéines qui se sont enrichies en groupements sulfhydryles libres ont tendance à se polymériser par des ponts disulfures.

Le métal piégé dans les granulations de lipofuchsine, qui sont toujours présentes dans les lysosomes de moules exposées au cuivre, représente probablement 20% du métal présent dans les organites sous une forme insoluble (Moore, communic.person.). Cette double voie particulièrement efficace d'élimination du cuivre par les lysosomes concorde avec la brève demi-vie biologique de ce métal dans les cellules de la glande digestive des moules (7-8 jours). En revanche, les expérimentations réalisées sur les processus de détoxification du cadmium ont démontré que la demi-vie biologique de ce métal dans les cellules de la glande digestive des moules est de 6 à 7 mois supérieure à celle du cuivre (Viarengo et al., 1983a). Cette différence pourrait être en rapport avec la constatation selon laquelle, même au bout d'un mois de détoxification, la plupart du cadmium présent dans les cellules de la glande digestive est liée aux thionéines (80-90%) et que la diminution du cadmium tissulaire suit foncièrement la lente diminution de la teneur en thionéines-Cd, ce qui semble impliquer qu'il y ait un "cycle fermé" des thionéines (Cd-Zn) au cours duquel les métallothionéines sont fixées par les lysosomes et les métaux sont libérés des métallothionéines, lesquelles sont alors hydrolysées.

Le rôle complexe des thionéines et des lysosomes dans l'homéostase des métaux lourds est résumé sur la figure 11 (Viarengo, 1985). Le schéma de l'homéostase des métaux qui y est reproduit concorde avec la plupart des données obtenues pour les animaux, quel que soit leur phylum. Cependant, il existe de grandes différences entre différents sous-groupes d'animaux (et différents tissus du même organisme), notamment en ce qui concerne l'élimination par exocytose des corpuscules résiduels riches en métaux. Chez les vertébrés, par exemple, cette forme

d'élimination n'est pas vraiment utilisée dans les hépatocytes du foie et elle est absente dans les cellules du système nerveux, et l'accumulation du métal s'y associe dans ce cas à des maladies graves (Sternleib et Goldfischer, 1976).

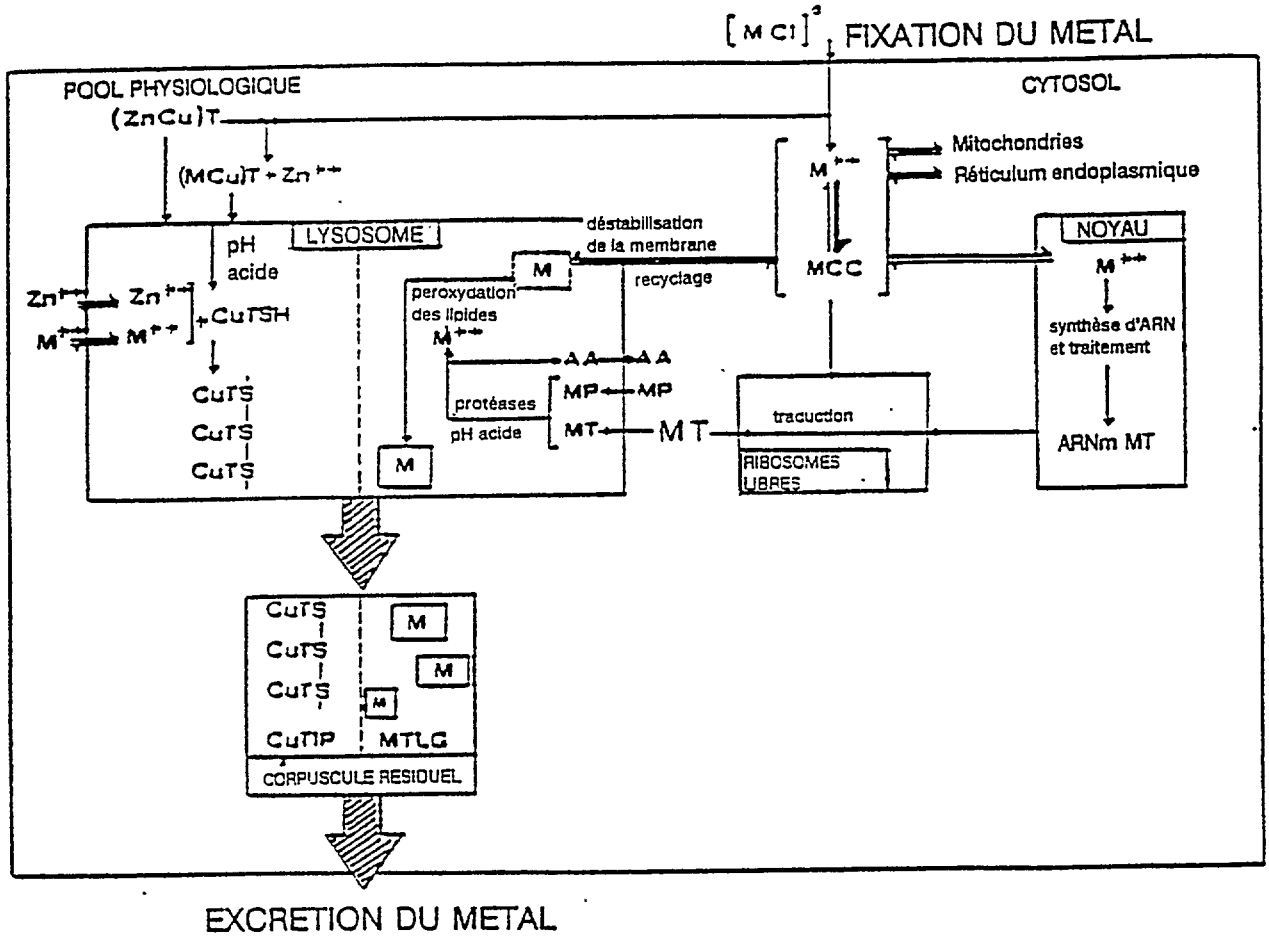

Fig. 11 Schéma proposé pour le rôle des métallothionéines et des lysosomes dans l'homéostase des métaux. M^{2+} = cation métallique bivalent; MCC = métal lié aux protéines enzymatiques et structurelles; AA = aminoacide; M = métal faiblement lié aux produits de la peroxydation des lipides; M = métal lié aux granulations de lipofuchsine d'une manière non interchangeable; CuTiP = polymère de thionéin-Cu insoluble; MTLG = métaux piégés dans les granulations de lipofuchsine

Différents systèmes de stockage et de détoxification des métaux lourds se sont toutefois développés, tout spécialement chez les invertébrés aquatiques, à savoir une compartimentation des métaux dans des vésicules limitées par une membrane ainsi que la formation de précipités intracellulaires inorganiques. Ces

mécanismes de séquestration des métaux sont extrêmement importants dans l'homéostase, chez de nombreux invertébrés, et la bibliographie relative a fait l'objet d'une synthèse par Coombs (1980).

On a avancé que des bétaines, comme l'homarine, serviraient de ligands de fixation de Zn à faible poids moléculaire (Dall'Aglio, 1971; Coombs, 1974). Wong et Rainbow (1987) ont isolé un ligand de fixation de Zn non protéinique de faible poids moléculaire (300 environ) d'extraits de l'hépatopancréas du crustacé Carcinus maenas. Le complexe est hautement polaire, il est dépourvu d'azote et de groupements aromatiques, et l'on a pensé qu'il était constitué d'acide dicarboxylique avec un squelette aliphatique complexe ou de plusieurs formes structurelles d'acide carboxylique apparentées. Il est probable que le ligand est un métabolite du cycle tricarboxylique de Krebs (TCA) puisqu'il est généralement admis que les organismes possèdent d'importants pools de métabolites TCA ayant des groupements fonctionnels carboxyliques.

4.1.6 Effets du cuivre et du zinc sur le réticulum endoplasmique

On a pu vérifier que le cadmium, le mercure et le zinc se trouvant dans les cellules d'organismes exposés aux métaux sont capables de réduire la vitesse de synthèse des protéines (Viarengo et al., 1980), non seulement en réduisant la vitesse de synthèse de l'ARN comme on l'a mentionné ci-dessus, mais aussi en influençant l'ancrage des polyribosomes au réticulum endoplasmique rudimentaire et probablement en endommageant les ribosomes eux-mêmes. Le zinc exerce également un effet adverse et le rôle important de ce cation (et de Mg) dans le maintien de la structure et de la fonction des polyribosomes et, d'une manière générale, des membranes endoplasmiques, est bien établi.

4.1.7 Effets du cuivre et du zinc sur la synthèse de l'ATP

Il est notoire que les mitochondries, les organites responsables de la production aérobie d'ATP, sont capables d'accumuler de fortes concentrations en Ca par un processus de transport actif. Le zinc et de nombreux autres cations métalliques, comme Fe^{3+}, Mn^{2+}, Cd^{2+} et Hg^{2+} sont activement accumulés par ces organites (George, 1982). On dispose d'indices selon lesquels le cuivre est fixé par un processus passif (Zaba et Harris, 1978). Les résultats d'études in vitro et in vivo ont démontré que des concentrations extrêmement faibles en métaux lourds peuvent inhiber la phosphorylation oxydative. Ces données indiquent que les mitochondries peuvent être considérées comme l'une des cibles les plus importantes des métaux lourds dans les cellules.

4.1.8 Résumé

Cet examen des effets biochimiques permet de mieux saisir les mécanismes utilisés par les organismes marins pour déplacer et détoxifier les ions Zn et Cu qui excèdent leurs besoins biologiques. La présence de ces processus indique que les organismes sont capables de s'adapter à des niveaux élevés de ces métaux dans l'environnement. Cependant, quand les concentrations dans l'environnement

dépassent un certain niveau, les processus en question deviennent surchargés et il en résulte donc des dommages pour les tissus et en fin de compte pour l'organisme. L'état de nos connaissances sur les effets biochimiques est à l'heure actuelle insuffisant pour prévoir à quelles concentrations pareille surcharge peut se produire pour les divers groupes d'organismes marins. Ces niveaux critiques ne peuvent être mesurés que par des essais de toxicité à long terme sur l'organisme entier, en prenant en compte tous les facteurs dont on sait qu'ils conditionnent l'accumulation, le déplacement et la détoxification.

4.2 Autres effets

Il est bien établi que des concentrations élevées en métaux lourds dans l'eau peuvent entraîner un bouleversement direct des membranes cellulaires externes ou des parois cellulaires des organismes, occasionnant une mortalité rapide. Si les effets toxiques aigus présentent un certain intérêt biologique, les effets à long terme provoqués par des concentrations inférieures revêtent une plus grande importance quand il s'agit de fixer des normes de qualité de l'eau aux fins de protection de l'environnement.

Pourtant, de nombreux chercheurs ont réalisé des essais de toxicité aiguë marine sans accorder l'attention voulue à la chimie de la substance étudiée dans l'eau de mer. Par exemple, la solubilité du zinc dans l'eau de mer est de 1,2 mg l^{-1}, si bien que des concentrations supérieures se présentent sous forme de précipités et non pas d'ions libres. De plus, le cuivre peut facilement former des complexes solubles avec des substances organiques dans l'eau; ces complexes sont beaucoup moins toxiques que les formes ioniques en sorte que la toxicité de la teneur totale en cuivre dissous est réduite. Par conséquent, les concentrations toxiques vraies peuvent être plus faibles que les valeurs nominales enregistrées. Aux sections suivantes, on s'attachera aux expérimentations qui démontrent des effets toxiques sur les organismes à des concentrations inférieures à 1 mg l^{-1}.

4.2.1 Sur les algues

Scoullos et al. (1989), Scoullos et Caberi (1991) ont étudié les effets du zinc, du cuivre et d'autres métaux sur les algues Ulva lactuca et Enteromorpha, dans des échantillons prélevés dans le golfe Saronique, Grèce, et dans des enceintes de mésocosme placées dans la baie d'Eleusis (Caberi, 1990).

Caberi (1990) a utilisé des cultures matures, flottantes et libres d'Ulva lactuca. Dans trois mésocosmes, les concentrations en métaux-traces ont été ajustées à des niveaux élevés: de 30, 60, 300 fois supérieurs pour le zinc (soit entre 200 et 2000 μg l^{-1}) et de 10, 20, 100 fois supérieurs pour le cuivre (soit entre 15 et 150 μg l^{-1}) aux niveaux du milieu local, tandis que dans le quatrième (mésocosme de référence) les concentrations étaient maintenues à peu près à leurs niveaux naturels. Tous les autres facteurs (T, S%., pH et OD) étaient maintenus identiques à ceux du milieu naturel de la zone. Cependant, l'existence des mésocosmes eux-mêmes a eu un certain impact sur les conditions. Les éléments nutritifs ont présenté une légère augmentation au sein des mésocosmes et l'on a observé des effets létaux dans les

mésocosmes ayant les plus fortes teneurs métalliques. Au bout de 15 jours, aucune algue n'était vivante. La dégradation algale s'accompagnait de modifications indirectes du pH, de OD et également de la production d'une quantité relativement importante de matière particulaire. La teneur en éléments-traces de cette dernière était très élevée et considérablement plus élevée que la teneur des tissus algaux, ce qui indique que cette matière organique exerce une action d'entraînement efficace des ions métalliques. De Filippis et al. (1981) ainsi que Haritonidis et al. (1981) ont abouti à des conclusions semblables en recourant à des méthodologies différentes, et ils ont signalé que le zinc et le cuivre avaient respectivement tendance à s'accumuler rapidement dans les cellules algales mortes.

Stromgren (1979a, 1979b; 1980a, 1980b) a étudié la relation entre la réduction (z) du taux de croissance et le produit du temps (x) et de la concentration (y) dans des algues fucoïdes (Fucus, Ascophyllum et Pelvetia): traitées au cuivre et au zinc: $z=Kxy$. Il a enregistré une réduction d'au moins 60% des taux de croissance à des concentrations en cuivre supérieures à 33 $\mu g\ l^{-1}$ au cours d'une incubation in vitro de 11 jours.

Les effets du cuivre sur les premiers stades du varech Laminaria saccharina ont été étudiés par Chung et Brinkhuis (1986) en recourant à 5, 10, 50, 100 et 500 μg Cu l^{-1} dans le milieu de culture végétale. On estime que la toxicité du cuivre est avant tout en rapport avec la concentration de l'ion cuivrique libre, à mesure des agents chélateurs détoxifient l'eau de mer enrichie en cuivre. Les auteurs ont constaté que la densité de libération des méiospores était réduite à des concentrations en cuivre supérieures à 50 $\mu g\ l^{-1}$, dans le matériel sporangique traité. Dans une gamme de concentrations en cuivre inférieures à 500 $\mu g\ l^{-1}$, l'établissement et la germination n'étaient pas modifiées. A des concentrations en cuivre supérieures à 50 $\mu g\ l^{-1}$, le développement des gamétophytes et la gamétogenèse étaient retardés. A des concentrations en cuivre supérieures à 10 $\mu g\ l^{-1}$, la croissance des sporophytes exprimée en augmentation de longueur ou en augmentation de la surface de brins était inhibée. Les concentrations critiques en cuivre inhibant le développement des gamétophytes et des jeunes sporophytes se situe entre 10 et 50 $\mu g\ l^{-1}$.

Selon Braek et al. (1976), le cuivre et le zinc avaient une action synergique vis-à-vis du dinoflagellé Amphidinium carteri et de la diatomée Thalassiosira pseudonana, alors que les mêmes métaux avaient une action antagoniste vis-à-vis de Phaeodactylum tricornutum. Des mélanges de métaux peuvent être additifs lorsqu'ils produisent des effets aigus mais interagir de manière assez imprévisible lorsqu'ils produisent des effets chroniques.

Des données examinées par le Water Research Centre (WRC, 1984a) du Royaume-Uni ont indiqué que les effets du zinc sur la croissance n'étaient pas décelés à des concentrations inférieures à 50 $\mu g\ l^{-1}$. Des données sur la toxicité du cuivre (WRC, 1984b) présentaient une plus grande variabilité; pour une série d'espèces, les concentrations inférieures limitant la croissance se situaient entre 5 et 6000 $\mu g\ l^{-1}$.

4.2.2 Sur les crustacés

4.2.2.1 Zinc

La valeur de la CL_{50} pour l'artémia Artemia salina est de 100 $\mu g\ l^{-1}$ de zinc dans un délai d'exposition de 150 heures (Brown et Ahsanullah, 1971).

Bagshaw et al. (1986) ont étudié les effets du zinc sur l'éclosion de larves d'Artemia. Les résultats sont récapitulés sur le tableau 30. Dans tous les cas, le nombre total d'embryons s'étant développés au moins jusqu'au stade d'émergence était similaire à celui relevé chez les témoins, autrement dit le zinc n'entravait pas le développement avant l'émergence (qui est le dernier stade précédant l'éclosion).

Tableau 30

Effets du zinc sur l'éclosion des larves d'Artemia
(d'après Bagshaw et al., 1986).

CONCENTRATION EN ZINC $\mu g\ l^{-1}$	TEMPS D'EXPOSITION			
	24h		48h	
	% EMERGES	% ECLOS	% EMERGES	% ECLOS
Témoins	8,7±4,3	56,1±8,1	5,1±3,2	64,7±7,7
1360 μg Zn $Cl_2\ l^{-1}$	65,1±4,9	4,0±2,8	59,8±7,8	6,3±5,9
136 μg $ZnCl_2\ l^{-1}$	51,7±7,4	12,9±5,8	40,2±19	20,6±7,8
13,6 μg $ZnCl_2\ l^{-1}$	31,8±15,1	24,1±10,2	22,3±7,7	49,7±6,1

Le stade d'éclosion du développement d'Artemia est hautement sensible à la présence de zinc qui semble inhiber la rupture de la membrane d'éclosion. Les embryons en développement au stade post-gastrula sont protégés par une enveloppe chitineuse et n'éprouvent guère ou pas du tout de dommage manifeste. Les larves émergeant au stade pré-nauplius sont sensibles au zinc qui peut entraver la poursuite de leur développement. Toutefois, après l'éclosion, les larves nauplius sont beaucoup moins sensibles à la toxicité par les métaux lourds. Ainsi, une concentration en $ZnCl_2$ de 1360 $\mu g\ l^{-1}$ n'a pas entraîné de mortalité significative chez des nauplius éclos.

Hardouvelis (1988) a étudié la survie et la fertilité de quatre générations successives du copépode harpacticoïde Tisbe holothuriae après exposition à trois concentrations sublétales en zinc (70, 10 et 7 $\mu g\ l^{-1}$).

A 70 $\mu g\ l^{-1}$ de zinc, concentration égale à 1/10e de la CL_{50}, la taille de la population était réduite à zéro après la première génération, tandis qu'à 7 $\mu g\ l^{-1}$, la

quatrième génération n'était pas affectée. Les mortalités les plus élevées étaient relevées à 70 μg l^{-1} de zinc pour la première génération, et à 10 μg l^{-1} pour la quatrième, les nauplius s'avérant plus sensibles que les copépodites.

Une augmentation de la concentration en zinc de 0 à 70 μg l^{-1} a entraîné une baisse du pourcentage d'animaux pourvus d'ovisacs. A 70 μg l^{-1}, 0,38% de la population seulement a produit un troisième ovisac, tandis qu'aux autres concentrations un nombre plus élevé d'animaux a produit jusqu'à 4 ovisacs. Le pourcentage de la population produisant des ovisacs a diminué d'une génération à l'autre au niveau de 10 μg l^{-1}, ce que l'on n'a observé ni au niveau de 7 μg l^{-1} ni chez les témoins. Les résultats indiquent que le zinc est nocif non seulement à fortes concentrations mais aussi à concentrations sublétales, et notamment après une exposition prolongée de la population au polluant.

4.2.2.2 Cuivre

La toxicité auguë du cuivre vis-à-vis d'Artemia salina a été établie à 480 μg l^{-1}. Des toxicités analogues ont été relevées avec d'autres petits crustacés (Moraitou-Apostolopoulou, 1978; Moraitou-Apostolopoulou et Verriopoulos, 1982).

De Nicola Giudici et al. (1989) ont étudié les effets d'une exposition aiguë et chronique au cuivre et au cadmium sur le crustacé isopode Idothea baltica prélevé dans la baie de Naples. Les essais de toxicité aiguë ont montré que le cuivre, métal essentiel, était plus toxique que le cadmium, métal non essentiel. Des résultats analogues ont été enregistrés lors d'études de toxicité effectuées chez d'autres crustacés (Bryan et Hummerstone 1971; Ahsanullah et al., 1981a, b; Negilski et al., 1981). En outre, les femelles Idothea baltica ont présenté une tolérance significativement plus élevée que les mâles, ces derniers ayant eux-mêmes une tolérance significativement plus élevée que les juvéniles. Quand les adultes et les juvéniles étaient exposés à des concentrations en métal supérieures à 1 mg l^{-1}, on obtenait un aplanissement marqué des courbes de TL_{50}, ce qui pourrait évoquer l'existence d'une concentration seuil au-dessus de laquelle on n'obtiendrait plus d'augmentation notable de la toxicité. La formation de complexes organo-métalliques pourrait réduire les niveaux d'ions libres dans la solution (Moraitou-Apostolopoulou, 1978). En outre, les pentes des courbes de TL_{50} n'étaient pas parallèles, ce qui indique que le cuivre et le cadmium ont des mécanismes d'action différents, comme il a été signalé précédemment (Ahsanullah et al., 1981b; Negilski et al., 1981).

Les paramètres démographiques, la viabilité, le sex-ratio et la croissance ont été fortement affectés par une exposition prolongée à 0,5 mg l^{-1} de l'un et l'autre métaux. La croissance a été réduite, la survie au 120ème jour a chuté à environ 10% et le rapport femelles/mâles était largement en faveur des premières. L'effet toxique sur les mâles se produisait lors des deux premiers mois du développement, avant que les juvéniles n'aient atteint la maturité sexuelle. De ce fait, les populations d'Idothea baltica pourraient ne pas être en mesure de survivre à une exposition prolongée à 0,5 mg l^{-1} de cuivre.

Chez les juvéniles exposés à 5 μg l^{-1} de cuivre, la croissance et le sex-ratio ont été similaires à ceux relevés chez les animaux témoins, tandis que la survie était

spectaculairement réduite au 120ème jour (d'environ 60%). L'exposition au cuivre lors du développement embryonnaire et juvénile a entrainé les effets toxiques les plus prononcés; l'exposition lors de la seule période embryonnaire était la moins toxique des deux. Chez les juvéniles exposés au cuivre, le taux de mortalité a été élevé pendant les trois premiers mois; une fois que la maturité sexuelle était atteinte, la survie ne différait pas significativement de celle des témoins, ce qui indique que les trois premiers mois du développement sont le stade le plus sensible.

En conclusion, une exposition prolongée à 5 μg l^{-1} de cuivre peut réduire de moitié une population d'Idothea.

Kerkut et Munday (1962) ont fait état d'une interférence directe des ions cuivre avec l'activité cardiaque. A raison de 25 μg l^{-1}, le cuivre inhibait la contraction de muscles excisés de Carcinus maenas et la fréquence respiratoire du muscle cardiaque baissait de 34%.

Eisler et Hennekey (1977) ont communiqué une CL_{50} à 96h de 400 μg l^{-1} pour le cuivre chez le crabe adulte Pagurus longicarpus.

Verriopoulos et al. (1986) ont étudié la toxicité aiguë de quatre toxiques (Cu, Cr, hydrocarbures et dispersants d'hydrocarbures) vis-à-vis d'Artemia salina adulte en les utilisant isolément ou conjointement (en associant 2, 3 ou 4 produits chimiques). Les tests de toxicité individuelle ont montré que le cuivre était le plus toxique:

Cu > dispersants d'hydrocarbures > Cr > hydrocarbures

Dans les mélanges comportant du cuivre, les effets toxiques ne s'additionnaient pas complètement (Cu+Cr, Cu+hydrocarbures), ce qui était l'indice d'un antagonisme entre les constituants. Dans les mélanges de 3 et 4 polluants comportant du cuivre, la toxicité était notablement moins qu'additive.

Moraitou-Apostolopoulou et Verriopoulos (1982) ont démontré l'existence manifeste d'une synergie entre les trois métaux (Cu, Cd, Cr) pour Tisbe holothuriae quand ils agissaient en mélanges de deux. Le mélange des trois métaux était plus toxique que chacun des métaux agissant séparément, mais il l'était moins que les mélanges de deux métaux. Il semble que le mode d'action conjointe des polluants pourrait dépendre de l'organisme testé.

La synthèse du WRC (1984a) confirmait qu'une concentration en zinc de 100 μg l^{-1} était la plus faible s'accompagnant d'un effet qu'on eût relevée jusqu'à l'époque pour les crustacés; pour le cuivre (WRC, 1984b), on n'avait pas enregistré d'effets au-dessous de 10 μg l^{-1}.

4.2.3 Sur les polychètes

Une concentration en zinc de 1000 μg l^{-1} a entraîné une CL_{50} à 13h chez le polychète Ophryotrocha (Brown et Ahsanullah, 1971).

La synthèse du WRC (1984a) révèle que les polychètes sont relativement résistants au zinc, les plus faibles concentrations à effet étant généralement inférieures à 1 mg l^{-1}. Le cuivre est plus toxique (WRC, 1984b) avec des effets signalés pour des concentrations inférieures à 40 μg l^{-1}.

4.2.4 Sur les échinodermes

Ona observé une inhibition du développement larvaire de Paracentrotus lividus à une concentration en zinc de 30 μg l^{-1} (Bernhard et Zattera, 1975).

La synthèse du WRC (1984a) contient peu de données sur la toxicité du zinc vis-à-vis des divers stades de vie de ce groupe d'organismes; d'une manière générale, on n'a pas relevé d'effets à des concentrations inférieures à 1 mg l^{-1}. En revanche, le cuivre (WRC, 1984b) est toxique vis-à-vis du développement larvaire à des concentrations inférieures à 10 μg l^{-1}.

4.2.5 Sur les mollusques

Comme les mollusques sont généralement trouvés dans des zones littorales et estuariennes où sont susceptibles de se produire des rejets de déchets, on a accumulé une masse considérable de données sur leurs réactions aux agents chimiques, et notamment aux métaux lourds.

4.2.5.1 Effets sur l'enfouissement et la reptation

Amiard et Amiard-Triquet (1986) ont étudié les facteurs de pollution naturelle et métallique qui peuvent retentir sur l'activité d'enfouissement des mollusques bivalves Cardius edule (L.). Une inhibition partielle a été observée pour le cuivre et le zinc à des concentrations de 0,1 mg l^{-1} et 2,5 mg l^{-1} respectivement. Pour le cuivre, cette concentration est identique à la CL_{50} 96h, tandis que pour le zinc elle est deux fois plus faible.

4.2.5.2 Effets sur la croissance de la coquille

L'effet du cuivre et du zinc sur la croissance de la coquille de Mytilus edulis a été mesuré par Manley et al., 1984 au moyen d'une technique de diffraction au laser d'une précision de 3 μm. Les résultats indiquent que, au bout de trois jours, l'adjonction de 10 μg l^{-1} de cuivre avait un effet inhibiteur significatif sur la croissance de la coquille. Des expérimentations à long terme ont été entreprises et il en est ressorti que les effets d'une concentration en cuivre de 10 μg l^{-1} s'accusaient à mesure que l'exposition se prolongeait. La récupération d'une croissance quasi normale de la coquille se produit après transfert en eau propre, même après une exposition de 14 jours à cette concentration. Les effets du zinc sur la croissance de la coquille sont moins marqués. Ainsi, une concentration en zinc de 75 μg l^{-1} n'a pas eu d'effet manifeste sur la croissance de la coquille, alors qu'une concentration de 200 μg l^{-1} a réduit cette croissance de 20 à 30% par rapport à celle des témoins sur un délai de trois jours.

4.2.5.3 Effets sur la fermeture des valves et la fréquence cardiaque

Les moules sont capables de détecter des niveaux accrus de cuivre dans leur environnement et d'y réagir. Manley (1983) a mesuré une réaction de détection seuil à 20 μg l^{-1} et une fermeture complète des valves à 200 μg l^{-1}. Il a décrit les réactions de détection seuil comme un mouvement intermittent des valves de la coquille associé à une ouverture et une fermeture périodique du siphon exhalant. Ce comportement, qu'il a appelé "comportement d'épreuve", diminuait de fréquence à mesure que la concentration en cuivre augmentait au delà de la concentration seuil jusqu'à ce que soit atteinte une concentration au-dessus de laquelle les moules ne s'ouvraient pas. Les rythmes cardiaques enregistrés avant et pendant l'adjonction de cuivre ont présenté des modifications à court terme immédiates. Ces modifications résultent très probablement du "comportement d'épreuve" ou de la fermeture des valves. Les effets à long terme du cuivre sur la fréquence cardiaque sont rares. Davenport (1977) a étudié les fréquences chez des moules exposées à un régime cyclique de cuivre pendant 6 jours. Grace et Gainey (1987) ont signalé que des modifications à long terme du rythme cardiaque apparaissaient pour des concentrations s'échelonnant de 50 à 400 μg l^{-1} et que le temps nécessaire pour que s'opèrent ces modifications augmentait à mesure que diminuaient les concentrations en cuivre; à la concentration la plus élevée (400 μg l^{-1}), une diminution et des irrégularités du rythme étaient décelés au bout d'une exposition de deux heures.

La modification la plus fréquemment relevée, en dehors d'une baisse franche du rythme, était un tableau comportant une série de battements suivie d'une pause puis d'une nouvelle série de battements (activité en salve). Le même phénomène a été observé également au bout de 10 jours d'exposition à la plus faible concentration en cuivre (50 μg l^{-1}); en outre, l'activité en salve apparaissait chez les animaux ouverts comme chez les animaux fermés. Chez certains des animaux exposés aux deux concentrations inférieures, l'activité en salve disparaissait après plusieurs jours et le battement régulier se réinstallait, indiquant qu'aucun dommage irréversible ne s'était produit.

La modification finale du rythme cardiaque consistait en un aspect de rythme complètement irrégulier. On l'a relevée chez des moules exposées aux trois concentrations supérieures, au bout 3 à 4 jours d'exposition environ; de plus, toutes les moules exposées aux deux concentrations supérieures (200, 400 μg l^{-1}) sont mortes dans un délai de 5 à 7 jours d'exposition.

4.2.5.4 Effets sur les vitesses de filtration

La fixation d'oxygène et l'alimentation chez les bivalves dépendent du flux d'eau traversant les branchies. L'eau est attirée dans la cavité palléale par le siphon inhalant; elle passe à travers les filaments des branchies dans la cavité suprabranchiale et elle est éjectée par le siphon exhalant. La différence de surface entre le gros siphon inhalant et le petit siphon exhalant se traduit par un afflux d'eau lent et une sortie d'eau rapide.

Le flux d'eau traversant un bivalve peut être mesuré comme vitesse de filtration (soit le volume d'eau épuré des particules par unité de temps) soit comme

vitesse de pompage (soit le volume d'eau passant à travers l'animal par unité de temps). Les deux paramètres sont presque identiques dans la plupart des circonstances puisqu'il se produit pratiquement une rétention à 100% des particules d'un diamètre supérieur à 2 μm.

La filtration chez Perna perna, Choromytilus meridicnalis, Crassostrea margaritacea et Crassostrea gigas est réduite de 50% par le zinc et le cuivre à des concentrations respectives de 750-2000 μg l^{-1} et de 60-160 μg l^{-1} (Watling, 1981; Watling et Watling 1982). Les concentrations en zinc et en cuivre entraînant une inhibition totale du pompage, et celles en zinc entraînant une baisse mesurable du pompage sont manifestement supérieures aux niveaux relevés dans l'environnement, même dans les zones polluées de la Méditerranée.

Une série d'investigations ont été axées sur la cause de la réponse de M. edulis et d'autres bivalves au cuivre. Abel (1976) et Howell et al. (1984) ont étudié les effets de plusieurs polluants sur les vitesses de filtration de groupes de moules en utilisant la méthode de l'élimination algale. Abel (1976) a établi des courbes dose-réponse pour le cuivre et le zinc qui indiquaient une diminution progressive de la filtration à mesure qu'augmentait la concentration en métal. Il a fait état d'une CE_{50} pour la filtration de 150 μg l^{-1} de cuivre en utilisant des animaux intacts après une exposition immédiate, tandis que Manley (1983) a relevé une CE_{50} de 30 μg l^{-1} de cuivre après une exposition immédiate. Davenport et Manley (1978) ont constaté que la fermeture des valves chez des moules non exposées au cuivre s'accompagnait d'une baisse des vitesses de filtration ainsi que des fréquences cardiaques; ils ont estimé que les effets immédiats apparents du cuivre seraient dus au "comportement d'épreuve" évoqué plus haut; cependant, Howell et al. (1984) ont sectionné le muscle adducteur afin de prévenir la fermeture des valves et ils ont obtenu une CE_{50} de 94 μg l^{-1} de cuivre. Les vitesses de filtration mesurées par Grace et Gainey (1987) chez des animaux gardés pendant 5 jours après exposition au cuivre ont donné une CE_{50} de 2 μg l^{-1}, qui est bien inférieure à celle précédemment mentionnée et voisine des concentrations enregistrées dans plusieurs sites pollués de la Méditerranée.

Autres données

La synthèse du WRC (1984a) indique que les effets nocifs du zinc sur les larves des mollusques peuvent se manifester à des concentrations inférieures à 40 μg l^{-1}, et que pour le cuivre (WRC, 1984b) cette valeur est inférieure à 5 μg l^{-1}. Gould et al. (1988) ont signalé l'effet inhibiteur très marqué du cuivre sur la production de gamètes et le frai du pecten Plactopecten magellanicus.

4.2.6 Sur le poisson

Steele et al. (1973) ont étudié les effets d'une exposition sublétale au cuivre sur l'activité nychtémérale du poisson-chat Arius felis, après 72 h d'exposition statique au cuivre (0,0, 0,05, 0,1 ou 0,2 mg l^{-1}). Il n'a relevé aucune différence significative entre les poissons témoins et ceux exposés à 0,05 mg l^{-1} de Cu. Les poissons du groupe d'exposition au cuivre 0,1 et 0,2 mg l^{-1} réagissaient au même degré avec une activité notablement accrue par comparaison avec celle des témoins et du poisson exposé à 0,05 mg l^{-1}. L'hyperactivité du poisson après exposition

sublétale au cuivre peut avoir été induite par une excitation générale du comportement, par irritation de chimio- ou mécanorécepteurs externes et/ou par comportement d'évitement du poisson. Le cycle nychtéméral n'est resté qu'à des niveaux d'activité proportionnellement accrus, vraisemblablement imputables à un effet du métal sur les centres de contrôle nerveux.

Les études sur la toxicité du méthylmercure et du cuivre vis-à-vis du gourami bleu Trichogaster trichopterus ont indiqué que les deux produits toxiques peuvent interagir de manière antagoniste.

La synthèse du WRC (1984a) montre que le poisson est relativement résistant au zinc, avec des valeurs de la CL_{50} inférieures à 1 mg l^{-1}; certaines des valeurs supérieures peuvent être erronées car la solubilité du zinc aurait été dépassée. En ce qui concerne le cuivre (WRC, 1984b), les embryons de deux espèces de poisson étaient sensibles à des concentrations inférieures à 25 μg l^{-1}.

4.2.7 Résumé

Les données présentées à la deuxième section du présent chapitre indiquent qu'il existe une gamme très étendue de sensibilités au zinc et au cuivre selon les divers groupes d'organismes testés. Cette variabilité devrait être due en partie au degré selon lequel les organismes peuvent détoxifier ces métaux aux différents stades de leur cycle vital. Mais une partie de la variabilité peut dépendre des conditions expérimentales utilisées, en particulier des provenances de l'eau de mer et des organismes tests. La première peut être importante si l'eau de mer contient de la matière organique susceptible de former des complexes solubles avec le cuivre; la seconde peut l'être aussi si les organismes test ont été prélevés dans des zones ou les teneurs ambiantes en zinc et en cuivre se situaient au-dessus des niveaux de fond.

La plus faible concentration à laquelle on signale une toxicité du zinc est inférieure à 10 μg l^{-1} en utilisant le copépode Tisbe comme organisme test. Cette valeur est voisine des concentrations de fond normales, à savoir 1 à 5 μg l^{-1}, décelées dans les eaux du large.

Les plus faibles concentrations auxquelles on observe une toxicité du cuivre est de 5 μg l^{-1} pour la reproduction chez l'isopode Idothea baltica et de 10 μg g^{-1} pour la croissance de la coquille chez la moule Mytilus edulis. Une valeur de 2 μg l^{-1} pour l'inhibition de la vitesse de filtration chez les moules semble être assez faible et demande à être confirmée. Comme pour le zinc, ces concentrations entraînant des effets sont très voisines des niveaux de fond dans les eaux du large en Méditerranée.

Il semble qu'il faille procéder à examen critique plus poussé des données écotoxicologiques, et écochimiques afin de déterminer si la marge étroite de sécurité entre les deux ensembles est réelle ou si elle résulte d'erreurs analytiques ou bien de procédures expérimentales inappropriées.

Plusieurs de ces tests ont été réalisés et indiquent qu'un certain nombre d'organismes sont particulièrement sensibles au cuivre, ainsi qu'au zinc dans une

moindre mesure. Dans la plupart des tests de toxicité aiguë effectués chez les crustacés, le niveau dénué d'effets délétères pour le cuivre s'établissait à 10 μg l^{-1}, tandis que la plus faible concentration entraînant un effet qui ait été enregistrée pour le zinc s'établissait à 100 μg l^{-1}.

Des effets nocifs du zinc sur les larves de mollusques peuvent se manifester à des niveaux >40 μg l^{-1}, tandis que pour le cuivre cette valeur est >5 μg l^{-1}. Cette dernière coïncide avec le niveau auquel la survie de juvéniles de crustacés a été réduite de 60% au 120e jour d'exposition. Les effets du zinc sur le stade d'éclosion d'Artemia ont été décelés à des niveaux >15 μg $ZnCl_2$ l^{-1}.

Enfin. sur la base des vitesses de filtration, chez des moules Mytilus edulis exposées pendant 5 jours à du cuivre on a obtenu une CE_{50} de 2 μg l^{-1}.

5. EFFETS DU ZINC ET DU CUIVRE SUR LA SANTE HUMAINE

5.1 Toxicité du zinc et du cuire vis-à-vis de l'homme

Les produits de la mer constituent une importante source de zinc et de cuivre pour l'homme. Plusieurs espèces, comme les huîtres, ont des facteurs de concentration de l'ordre des milliers pour le cuivre comme pour le zinc, tandis que des espèces comestibles courantes, comme les moules, les crevettes et les crabes, ont des facteurs de bioconcentration de l'ordre des centaines.

Pour des données plus détaillées sur les concentrations en zinc et en cuivre des tissus d'organismes marins relevées en Méditerranée, y compris ceux prélevés dans des zones polluées. on se reportera aux tableaux de la section 3.5.

La toxicité du zinc vis-à-vis de l'homme a fait l'objet d'une synthèse par l'IRPTC/UNEP (1978) et les données en sont récapitulées sur le tableau 31.

L'Institut NIOSH (1978) a communiqué que la dose létale la plus faible relevée pour l'homme est de 500 μg kg^{-1} p.c./jour. L'Institut ITII (1975) a communiqué une DL_{50} de 630 μg kg^{-1} p.c./jour pour le rat. La plus faible dose toxique respiratoire pour l'oxyde de zinc est de 600 μg m^{-3}. Dans ce cas, l'oxyde de zinc était inhalé et retentissait sur l'appareil respiratoire.

Les effets nocifs du zinc comprennent la fièvre aiguë par inhalation des émanations métalliques, l'irritation du pharynx, la toux, la dyspnée, les douleurs musculaires et articulaires (Lehmann, 1910), l'irritation gastrique (Chrometzka, 1936), les ulcères gastro-duodénaux et divers effets hépatiques (Guja, 1973).

On a signalé chez l'homme des cas d'intoxication par le zinc associée à la consommation prolongée d'eau provenant de tuyaux galvanisés. Chez deux adultes ayant bu de l'eau contenant 40 mg l^{-1} de zinc, on a observé de la raideur et des douleurs musculaires, une anorexie et des nausées. On ne dispose pas de preuves établissant que le zinc en excédent serait cancérigène, mutagène ou tératogène (NAS, 1977).

Tableau 31

Effets du zinc chez l'homme et d'autres mammifères (d'après IRPTC/UNEP, 1978).

Organisme	exposition			rétention tissu/pourcent/temps	taux d'épuration pourcent/temps	métabolite nom/quantité risque	citation (communiquée)
	voie	concent.	durée d'exposition				
humain (patients)	intraveineuse	100µCi	dose unique	foie:3,8%/174 jours	-	-	Siegel et al., 1961 (FIRL, 1978 p.55)
humain (patients)	intraveineuse	100µCi	dose unique	% dose/g tissu humide: foie:0,061/1 jours, 0,015/71 jours rein:0,040/1 jours, 0,004/71 jours rate:0,012/1 jours 0,0002/71 jours poumon:0,004/1 jours 0,001/71 jours intestin:0,004/1 jours, estomac:0,01/1 jours, muscle du squelette 0,001/1 jours, 0,002/71 jours pancréas:0,011/1 jours, 0,001/71 jours surrénale:0,009/1 jours, 0,002/71 jours prostate:0,002/1 jours, 0,003/71 jours	- - -

Le seul sel de zinc pour lequel on ait mené plusieurs études de toxicité est le chromate (voir synthèse de Berlin et al., 1989). Diverses formes de ce composé pourraient donner naissance à des tumeurs malignes ou non précisées au site d'application; il altère l'ADN, est mutagène dans les cellules mammifères en culture et induit le cancer. Mais il est manifeste que c'est le chromate et non le zinc qui est responsable des principaux effets toxiques. Le zinc n'est pas présent sous cette forme dans le milieu marin.

Le zinc n'a été incriminé dans aucune des affections survenant chez l'homme par suite de consommation de produits de la mer (Osterberg et Keckes, 1977). La faible toxicité de zinc et les mécanismes de régulation de l'homéostasie rendent peu probable chez l'homme le risque de toxicité chronique due à l'eau de boisson ou à l'alimentation (OMS, 1984).

Le cuivre est largement réparti dans les aliments. L'ingestion par l'homme de quantités extrêmement importantes entraîne une forte irritation et des lésions muqueuses, des dommages capillaires, des lésions hépatiques et rénales et une excitation du système nerveux central suivie de dépression. On pourrait également avoir affaire à une irritation gastro-intestinale sévère et à des modifications nécrotiques au niveau du foie. L'application de sels de cuivre sur la peau a un effet caustique et peut entraîner un eczéma papulo-vésiculeux (OMS, 1984). Toutefois, l'intoxication par le cuivre d'origine alimentaire est rare chez l'homme et les mammifères supérieures en raison du puissant effet émétique de ce métal (OMS, 1984).

5.2 Relation entre l'absorption de zinc et de cuivre à partir des produits de la mer et l'apport quotidien admissible pour l'homme

Des doses quotidiennes de 150 mg de zinc entravent le métabolisme du cuivre et du fer, car le zinc est un antagoniste métabolique de ces deux métaux. Cependant, quand les apports alimentaires de cuivre et de fer sont suffisants, des doses de zinc, même élevées, ne posent guère de problèmes. Le zinc est également un antagoniste métabolique du cadmium. Des apports élevés en zinc peuvent donc être censés assurer une certaine protection contre les effets toxiques d'une exposition au cadmium de l'environnement (Underwood, 1977). Il n'existe pas d'apport quotidien admissible officiel pour le zinc. Dans le cas de l'eau de boisson, l'OMS recommande une valeur guide de 5,0 mg l^{-1}, laquelle repose avant tout sur des considérations d'ordre esthétique et organoleptique plutôt que sur des risques sanitaires proprement dits (OMS, 1984).

Dans les cas du cuivre, la situation est analogue en ce sens qu'il n'y a pas d'apport quotidien admissible officiel. La valeur guide pour l'eau de boisson est de 1,0 mg l^{-1}, principalement pour prévenir des utilisations domestiques projetées de l'eau plutôt qu'en rapport avec des risques sanitaires (OMS, 1984).

Le zinc et le cuivre sont classés comme constituants alimentaires inorganiques d'une importance potentielle pour la santé (OMS, 1984). En ce qui concerne la Méditerranée, on peut prétendre que la consommation de produits de la mer ne présente pas de risque général, bien qu'il puisse se poser des problèmes par

suite d'une grosse consommation de produits de la mer provenant de zones fortement polluées, notamment quand l'apport dû à d'autres sources est également plus élevé que la moyenne.

6. MESURES ANTIPOLLUTION ET RECOMMANDATIONS CONCERNANT LE CUIVRE ET LE ZINC

6.1 Les dispositions existantes au sein de la Convention de Barcelone

Les Parties contractantes à la Convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution (1976) se sont engagées à prendre toutes mesures appropriées pour prévenir, réduire et combattre la pollution de la zone de la mer Méditerranée due aux déversements par les fleuves, les établissements côtiers ou les émissaires, ou émanant de toute autre sources située sur leur territoire (article 8).

Pour remplir l'obligation ci-dessus, le Protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique (Protocole tellurique) a été adopté en 1980 et est entré en vigueur en 1983.

Le Protocole stipule (article 6) que les Parties s'engagent à réduire rigoureusement la pollution d'origine tellurique de la zone du Protocole par les substances ou sources énumérées à l'annexe II ("liste grise de substances") au Protocole et que, à cette fin, elles élaborent et mettent en oeuvre, conjointement ou individuellement selon le cas, des programmes et mesures appropriés.

Le zinc et le cuivre sont inclus dans l'annexe II qui constitue une liste de substances qui sont moins dangereuses que celles de l'annexe I. Ces métaux ont été classés de la sorte car on estime généralement qu'ils n'affectent que des zones marins côtières relativement restreintes.

Leurs rejets sont assujettis à la délivrance d'une autorisation (permis) par les Parties contractantes à la Convention de Barcelone (autorités nationales et CE) en vertu des dispositions de l'annexe III au Protocole.

Lors de la procédure de délivrance d'une autorisation pour les rejets contenant du zinc et du cuivre, il convient de tenir compte selon les cas des facteurs suivants:

a) caractéristiques des métaux
b) propriétés ecotoxicologiques (persistance, toxicité, bioaccumulation, biotransformation, activité catalytique, etc.)
c) caractéristiques du mode de rejet et de la masse d'eau de mer réceptrice
d) technologies disponibles d'épuration des eaux usées et/ou technologies alternatives
e) atteintes possibles aux écosystèmes marins et/ou aux utilisations de l'eau de mer.

En outre. le Protocole énonce (article 7) que les Parties contractantes élaborent et adoptent progressivement, en collaboration avec les organisations internationales compétentes, des lignes directrices et, le cas échéant, des normes ou critères communs concernant des prescriptions particulières visant les quantités rejetées, la concentration dans les effluents et les méthodes de déversement des substances énumérées dans les annexes I et II.

Dans le calendrier des activités visant à une application progressive du Protocole approuvé par la cinquième réunion ordinaire des Parties contractantes (Athènes, septembre 1987), il est envisagé que, d'ici 1995, des mesures communes seront adoptées pour toutes les substances énumérées aux annexes I et II au Protocole.

Le Protocole relatif à la prévention de la pollution de la mer Méditerranée par les opérations d'immersion effectuées par les navires et aéronefs inclut le zinc et le cuivre dans son annexe II, par. 1(i). Selon l'article qui s'y rapporte, l'immersion de tout déchet ou autre matière contenant ces métaux réclame une procédure particulière.

L'annexe III énumère les facteurs à prendre en considération pour établir les critères régissant la délivrance des autorisations d'immersion de matières contenant du zinc et du cuivre, aux termes de l'article 7 du Protocole. Ces facteurs comprennent notamment les caractéristiques et composition de la matière, y compris ses propriétés écotoxicologiques, les caractéristiques du lieu d'immersion et la méthode de dépôt ainsi que les effets éventuels sur les zones d'agrément, sur la flore et la faune marines, les diverses utilisations de la mer et la possibilité de recourir sur la terre ferme à d'autres méthodes de traitement, de rejet ou d'élimination, etc.

6.2 Dispositions réglementaires nationales

Il n'a pas été possible de relever un examen systématique des dispositions nationales existantes au niveau méditerranéen pour régir les taux de zinc et de cuivre dans les eaux marines ou les rejets permis en mer. Plusieurs pays semblent avoir des réglementations aux niveaux national, régional ou local, tandis que la CE a également émis des directives s'appliquant indirectement à ces deux métaux entre autres paramètres.

La Croatie, l'Espagne, la France, la Grèce, l'Italie, la République arabe libyenne, la Tunisie et la Turquie semblent avoir des éléments de législation s'appliquant au zinc et/ou au cuivre. Il est fort probable que les autres pays possèdent des dispositions similaires, mais elles n'ont pas été disponibles pour le présent examen.

Plus concrètement:

(a) La Croatie autorise une concentration maximale admissible de 5,0 mg l^{-1} de zinc et de 0,1 mg l^{-1} de cuivre pour l'eau utilisée ou censée être utilisée comme eau potable, et 0,01 mg l^{-1} de cuivre et 0,1 mg l^{-1} de zinc pour l'eau douce utilisée ou censée être utilisée pour l'aquaculture, les

abreuvoirs ou les zones de baignade publiques. La concentration maximale admissible pour le cuivre et le zinc dans les eaux marins côtières utilisées ou censées être utilisées pour la mariculture et la baignade publique est de 0,005 mg l^{-1} et de 0,05 mg l^{-1}, respectivement.

(b) La Grèce a émis, à la fin des années 70 et au début des années 80, des normes d'émission pour les effluents industriels liquides rejetés dans six des golfes et baies semi-fermés les plus importants du pays, à savoir: Saronique, d'Eubée Sud et Nord, de Géras, de Patras-Corinthe, Pagasétique et Thermaïque, ainsi que pour les rejets industriels reçus par les réseaux d'assainissement.

Les numéros de code des actes législatifs (habituellement des arrêtés préfectoraux) et les valeurs correspondantes sont indiqués sur le tableau 32 ci-dessous. Toutefois, en raison de l'application de la directive de la CE (voir section 6.3) à la fin des années 80, cette législation est plutôt tombée en désuétude.

L'ordre de grandeur variable des normes reflète probablement le degré d'épuration tenu pour nécessaire pour protéger les diverses eaux réceptrices.

Tableau 32

Niveaux de cuivre et de zinc autorisés dans les effluents, fixés par la législation grecque.

SITE	ACTE LEGISLATIF	Cu (mg l^{-1})	Zn (mg l^{-1})
Saronique	CPD 17823	1,5	1
Eubée N. & S.	CPD 19640	1,5	7
Golfe de Géras (Lesvos)	Y 1052	0,1	0,5
Pagasétique	CPD 119731	(30) ?	-
Patras et Corinthe	E2/11300	15	1
Thermaïque		30	-
Egouts (épur.)	CPC 1791	1	20
Rejetés directement	82/656	0,2	0,5

(c) L'Italie a recommandé des limites pour les effluents industriels et urbains, soit 1,0 mg l^{-1} de zinc rejeté dans les égouts publics, et 0,5 mg l^{-1} de zinc rejeté dans les eaux de surface.

(d) La République arabe libyenne a proposé des normes de 1,0 mg l^{-1} de zinc pour les effluents rejetés dans les bassins d'eaux superficielles, pour l'usage direct dans l'agriculture, rejetés dans les nappes aquifères servant à l'approvisionnement en eau du public, et pour les effluents rejetés dans les réseaux d'assainissement urbains.

(e) Nous ne possédons pas de renseignements sur les dispositions existant en France, en Espagne, en Tunisie et en Turquie.

6.3 Les dispositions de la C.E. et autres dispositions

La législation introduite par les Communautés européennes est particulièrement importante pour la gestion et les stratégies environnementales de la Méditerranée car les réglementations de la C.E. sont contraignantes pour tous ses Etats membres et, de fait, cette législation prévaut sur les législations nationales. Six des signataires de la Convention de Barcelone (la C.E. et cinq pays: Espagne, France, Grèce et Italie) sont liés par la législation pertinente de la C.E.:

a) La Communauté européenne, en tant que Partie contractante à la Convention de Barcelone a signé et ratifié la Convention en 1977 par décision 77/585/CEE du Conseil du 25.7.1977 (JO L 240/19.9.77) de même que les Protocoles y relatifs.

b) Selon la Directive-cadre 76/464/CEE du Conseil du 4.5.1976 (JO L 129/18.5.76) concernant la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique de la Communauté, les Etats membres prennent les mesures nécessaires pour éliminer la pollution causée par les substances figurant dans la liste I (dite noire) de l'Annexe à la Directive et pour réduire la pollution causée par les substances figurant dans la liste II (dite grise) de l'Annexe parmi lesquelles figurent le zinc et le cuivre.

c) La Directive 79/923/CEE du Conseil du 30.10.1979 (JO L 282/ 10.11.79) relative à la qualité requise des eaux conchylicoles vise à protéger et à améliorer la qualité des eaux côtières et des eaux saumâtres désignées par les Etats membres comme ayant besoin d'être protégées ou améliorées pour permettre la vie et la croissance des coquillages.

Aux termes de l'Annexe, il convient d'effectuer une surveillance au moins tous les six mois afin de déterminer, pour les deux métaux, les teneurs de l'eau et de la chair des mollusques/ crustacés en employant le procédé AAS. Selon la Directive, les concentrations ne doivent pas dépasser les niveaux affectant les mollusques/crustacés ou leurs larves. Il convient de tenir compte de la possibilité d'effets synergiques du cuivre et du zinc avec les autres métaux de la liste (Ag, As, Cd, Cr, Hg, Ni et Pb). Aucune norme précise n'est fixée mais 100% des échantillons examinés doivent répondre aux dispositions précitées.

d) La Directive 80/68/CEE du Conseil du 17.12.1979 (JO L 20/26.1.80) concernant la protection des eaux souterraines contre la pollution causée par certaines substances dangereuses fixe des contrôles pour les rejets de zinc et de cuivre dans les eaux souterraines de la Communauté européenne. La Directive classe le zinc et le cuivre dans les substances de la Liste II "dont les rejets devraient être réduits dans toute la mesure du possible" (article 3b).

L'article 5.1 impose une évaluation d'impact et la délivrance d'une autorisation en cas de rejet souterrain. L'article 10 prescrit que des instructions détaillées, et le rejet maximal tolérable, soient spécifiés par les autorités dans chaque cas.

e) La Directive 80/778/CEE du Conseil du 15.7.1980 (JO L 229/30.8.80) relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine et la Directive 75/440/CEE du Conseil du 16.6.1975 (JO L 194/ 25.7.75) concernant la qualité reprise des eaux superficielles destinées à la production d'eau alimentaire dans les Etats membres fixent des valeurs impératives et guides pour la teneur en cuivre et en zinc de:

- l'eau de consommation humaine avec un niveau guide de 100 μg l^{-1} pour chacun d'eux, et

- les eaux de surface utilisées pour la production et l'eau destinée à la consommation humaine où les valeurs impératives et guides sont respectivement pour les deux métaux: Cu: 0,05 mg l^{-1} et 0,02 mg l^{-1}, et Zn: 3 mg l^{-1} et 0,5 mg l^{-1}.

La réunion ministérielle des Commissions d'Oslo et de Paris a adopté la recommandation PARCOM 92/4 à sa réunion de Paris (21-22 septembre 1992) qui traite de la réduction des émissions par l'industrie de la galvanoplastie. Il est recommandé que soit assurée l'épuration des effluents de cette industrie en sorte que les concentrations des métaux ci-après ne dépassent pas les niveaux ci-dessous:

Métal	Concentration (mg l^{-1})
Chrome (total)	0,5
Chrome (VI)	0,1
Cuivre	0,5
Plomb	0,5
Nickel	0,5
Argent	0,1
Etain	2,0
Zinc	0,5*

* Uniquement dans des cas justifiés, une concentration maximale de zinc de 2 mg l^{-1} peut être autorisée

Lors de la même réunion, les ministres ont adopté la recommandation PARCOM 92/3 concernant la limitation de la pollution émanant de la nouvelle production secondaire d'acier et provenant de laminoirs. Il est recommandé que le flux d'eaux usées provenant du décapage et de la galvanisation soit réduit dans toute la mesure du possible. La concentration maximale de métaux dans les échantillons non filtrés des eaux de l'effluent devrait être:

Métal	Concentration (mg l^{-1})
Nickel	1,0
Chrome (total)	1,0
Chrome (VI)	0,1
Zinc	2,0
Cadmium	0,2

6.4 Justification scientifique de l'instauration de mesures antipollution et de mesures de limitation pour le cuivre et le zinc

6.4.1 Protection de l'environnement

Pour réduire le niveau d'un polluant dans l'eau de mer à une concentration qui ne soit pas nocive pour les organismes et les écosystèmes marins, il est nécessaire de limiter la libération du polluant dans le milieu marin tant en quantité rejetée par unité de temps qu'en concentration du polluant dans l'effluent liquide ou dans les boues. Il s'ensuit donc que la concentration dans le milieu marin (critère de qualité du milieu) doit se situer au-dessous d'un niveau qui n'occasionne pas de dommages significatifs (concentration de risque minimal). Il ressort de l'examen des données présentées aux chapitres précédents que l'on peut estimer que des niveaux aussi faibles que 10 μg l^{-1} pour le zinc et 5 μg l^{-1} pour le cuivre seraient nocifs pour des organismes marine sensibles.

Ces valeurs sont proches des normes pour le milieu marin proposées par le Water Research Centre (WRC) du Royaume-Uni et qui reposent sur un examen critique et plus détaillé de la littérature: 40 μg l^{-1} pour le zinc et 5 μg l^{-1} pour le cuivre, sous les formes de métal à la fois total et dissoute. Si l'on retient une norme plus rigoureuse de 10 μg l^{-1} pour le zinc, alors les deux normes sont voisines des concentrations supérieures relevées pour ces métaux dans des eaux "non polluées" de la Méditerranée, à savoir 3 μg l^{-1} de zinc et 0,2 μg l^{-1} de cuivre.

Ce faible écart apparent entre les concentrations naturelles et les premières concentrations nocives pourrait être dû à l'inadaptation d'organismes brusquement exposés à ces concentrations supérieures dans les conditions de laboratoire; les organismes vivant au sein de concentrations supérieures en zinc et en cuivre peuvent acquérir une certaine résistance et cette acclimatation pourrait se poursuivre si les concentrations s'accroissent encore un peu par suite d'apports anthropiques.

Dans le cas du cuivre, un autre facteur de complication tient à ce qu'une fraction du cuivre soluble, notamment dans les zones littorales recevant des apports organiques, se trouve sous forme de complexes organo-métalliques moins toxiques. Ce facteur doit également réduire la toxicité de tout cuivre ionique rejeté dans ces zones. C'est pourquoi le WRC du Royaume-Uni précise que les communautés marines pourraient ne pas être affectées dans les zones où la norme proposée est dépassée en raison: a) de l'adaptation des organismes, et b) de la formation de complexes cypro-organiques solubles.

Si l'on admet que le rejet par diffuseurs à jet d'effluents dans les eaux marines permet d'obtenir une diffusion par cent immédiate, la concentration en zinc de ces déchets ne devrait pas dépasser 1 mg l^{-1} et celle en cuivre 0,5 mg l^{-1}. On a vu plus haut que pour les déchets rejetés par les industries métallurgiques, ces normes peuvent être obtenues grâce aux procédés d'épuration existants. De plus, les normes existantes fixées pour le zinc et le cuivre des effluents dans certains pays sont proches de ces valeurs.

Dans les zones où se produit une dilution moindre immédiatement après rejet (quant par exemple un volume élevé de déchets est rejeté dans une zone semi-fermée), il se forme une aire de brassage au sein de laquelle la norme sera dépassée. La surveillance continue de cette aire peut s'effectuer au moyen de l'analyse chimique de l'eau, de l'observation de l'état de la communauté biologique et de la mesure des tendances des concentrations en métaux dans les biotes le long des transversales rayonnant à partir du point de rejet. Toutefois, en raison de tous les facteurs variables mentionnés précédemment, l'interprétation de ces données peut être difficile et il convient d'en tenir compte avant d'entreprendre des études.

Jusqu'à présent, seules les formes dissoutes du zinc et du cuivre ont été prises en considération. Il a été accordé moins d'attention au rejet des métaux incorporés dans les matières particulaires organiques et inorganiques. S'il est certain qu'une partie de ce métal devient ultérieurement biodisponible, on ne peut déterminer dans quelle mesure c'est également le cas dans la colonne d'eau et dans divers types de sédiments. Ainsi s'explique, peut-être, qu'il n'existe pas de normes internationales pour les concentrations autorisées en zinc et en cuivre dans les déchets solides rejetés en mer. On relève une tendance à ce que les contrôles portent sur la charge totale de métal rejetée dans des zones particulières. Des déversements locaux notoires de matières solides fortement contaminées devraient faire l'objet d'une analyse détaillée dans le contexte de tous les caractères physiques, chimiques et biologiques pertinents du milieu environnant. Si le rejet de ces matières solides dans la zone de la Méditerranée pose un problème général, il convient alors d'envisager le calcul de concentrations limites appropriées pour les métaux et les procédures administratives requises pour le contrôle et l'application effective.

Le contrôle de ces rejets liquides et solides ne peut, comme on l'a vu aux chapitres précédents, que réduire en partie la charge totale de zinc et de cuivre d'origine anthropique pénétrant en Méditerranée. Toutefois, il permettra de réduire l'ampleur des concentrations élevées décelées dans les eaux côtières et estuariennes polluées.

6.4.2 Protection de la santé publique

On a recours normalement à l'imposition légale de limites de concentration d'une substance dans les produits comestibles de la mer quand ces derniers constituent une source importante d'apport de ladite substance pour l'homme ou, si ce n'est pas le cas, une limite est habituellement associée à des limites complémentaires de concentration de la substance dans d'autres sources. Pour des raisons évidentes, ces limites sont destinées à protéger l'ensemble de la population, et elles se fondent à la fois sur la toxicité de la substance (exprimée par une valeur

d'apport admissible consacrée) et sur la quantité consommée, en y intégrant un facteur de sécurité. Habituellement cette limite n'est pas censée garantir l'absence de tout effet adverse sur la santé d'individus ou de groupes de population consommant des quantités dépassant notablement les valeurs moyennes calculées, bien que l'utilisation d'un facteur de sécurité suffisamment élevé doive répondre à la majorité des cas. Pour des circonstances locales rares ou les habitudes d'individus de certains groupes à haut risque, des mesures distinctes doivent être prises.

Dans le cas du zinc et du cuivre, (a) la principale source d'apport pour l'homme n'est pas constituée par les produits de la mer, et (b) on ne trouve surtout des niveaux élevés que dans quelques espèces de produits de la mer qui ne sont généralement pas consommées en quantités considérables. Le plus souvent, ces niveaux relativement élevés sont associés aux rejets d'effluents contenant du zinc et du cuivre à proximité. En pareil cas, par conséquent, une limitation de la quantité de métaux rejetée dans le milieu marin atténuera la situation générale, aussi longtemps que le recours aux autres moyens d'élimination n'entraînent pas, directement ou indirectement. une augmentation proportionnelle de la concentration de ces métaux dans l'apport moyen.

Aucun pays méditerranéen ne paraît avoir une limite légale pour le cuivre ou le zinc dans les produits de la mer. Certains pays peuvent juger opportun, eu égard notamment à la tendance à une consommation croissante de poisson dans la région par suite du développement intensif de l'aquaculture marine, d'imposer des restrictions, en particulier pour les espèces de produits de la mer ayant des concentrations relativement élevées en zinc ou en cuivre, ou étant susceptibles d'en avoir. Cependant, ces restrictions devraient être entièrement déterminées par les circonstances locales et prendre en compte les apports respectifs d'autres sources.

Une justification scientifique existe pour l'imposition d'une limite supérieure de zinc et de cuivre dans les espèces comestibles de la mer dont l'apport non contrôlé (soit seul soit associé à celui de sources terrestres) présenterait un risque général pour la santé publique (notamment quand le contrôle de l'exposition aux sources autres que les produits de la mer n'est pas réalisable). Cette imposition serait plus justifiable au niveau national ou local, plutôt que régional. Et, point encore plus important, l'apport de zinc et de cuivre par les produits de la mer présente un risque sectoriel plutôt que général, nécessitant une surveillance régulière du zinc et du cuivre aux sites destinés à l'aquaculture de mollusques/crustacés et de poissons, conjointement à la protection d'individus et de groupes de population particulièrement exposés. Il s'ensuit que les principales mesures prises doivent revêtir, par leur nature même, un caractère plus indicatif que réglementaire.

Le chapitre 2 a comporté un examen des données concernant la libération de zinc et de cuivre par les industries concernées, ainsi que par les effluents et les boues. On a également signalé que des huîtres et des moules polluées par du cuivre (comme à Schereningen, Pays-Bas, où ont été produites des huîtres "vertes" fortement contaminées par le cuivre) avaient abouti sur des marchés d'Europe et des Etats-Unis. Dans la partie comestible d'huîtres polluées du Japon (Nebeoka), on a relevé une concentration en cuivre de 320 à 687 mg kg^{-1} poids humide; des huîtres

inaltérées de la même région ne dépassaient pas 40-99 mg kg^{-1}. Nous n'avons pourtant connaissance d'aucun cas semblable d'huîtres polluées décelées en Méditerranée mais une enquête de courte durée pour surveiller les espèces commerciales au moment où elles atteignent les marchés aux poissons pourrait être fort utile pour les consommateurs de la région.

Il convient de prêter une attention toute particulière aux habitudes alimentaires des communautés et pêcheurs consommant de grosses quantités de produits de la mer provenant de zones fortement contaminées. Dans ces zones, on pourrait imposer des restrictions aux activités d'aquaculture et de pêche jusqu'à ce que des niveaux "salubres" aient été atteints. A cet égard, toute mesure prise devrait se fonder sur un calcul de l'apport de cuivre et de zinc par les autres sources afin de s'assurer que tout apport supplémentaire par les produits de la mer ne s'accompagne pas d'un dépassement des limites tolérables.

7. CONCLUSIONS FINALES

7.1 Ecosystèmes marins

Pour la protection de la flore et de la faune marines dans l'eau de mer, il est proposé que:

(a) la concentration en zinc dissous total dans l'eau de mer ne dépasse pas 10 μg l^{-1},

(b) la concentration en cuivre dissous total dans l'eau de mer ne dépasse pas 5 μg l^{-1}.

Il est admis que, dans les eaux ayant une teneur élevée en carbone organique dissous, le cuivre peut former des complexes cupro-organiques moins toxiques et, dans des cas exceptionnels, la norme proposée peut, le cas échéant, être assouplie.

Il est également admis que les biotes marins sensibles peuvent ne pas être lésés dans les zones où ces normes proposées sont légèrement dépassées si ces organismes peuvent s'adapter aux concentrations plus élevées. De même, les normes proposées peuvent être assouplies dans les zones où les concentrations en zinc ou en cuivre naturelles ou rétrospectives s'approchent déjà de ces valeurs.

Pour obtenir cet objectif de qualité de l'eau à proximité des rejets d'émissaire dans les eaux côtières,

(a) une concentration dans l'effluent de 1,0 mg l^{-1} pour le zinc dissous total et une concentration de 0,5 mg l^{-1} pour le cuivre dissous total devraient être fixées comme valeurs limites;

(b) le déversoir de l'émissaire devrait être situé et sa configuration adaptée de manière à garantir une dilution minimale d'au moins par cent dans la zone de brassage attenante à l'émissaire;

(c) l'efficacité des mesures antipollution devrait être vérifiée par la surveillance continue de la concentration de l'effluent; les valeurs limites établies au paragraphe a) ci-dessus ne devraient pas être dépassés par la moyenne arithmétique des déterminations obtenues pendant un an à une fréquence mensuelle. La prélèvement mensuel doit être représentatif du rejet sur une période de 24 heures.

Il incombe d'accorder davantage attention au rejet de zinc se produisant sous forme de matières particulaires en suspension ou de déchets solides si l'on constate que la charge totale de ces métaux rejetée en Méditerranée demande à être réduite. Il convient d'admettre que les rejets par les émissaires côtiers de ces métaux ne représentent qu'une faible fraction de la charge totale accédant en Méditerranée. S'il s'avère nécessaire de réduire les concentrations en zinc et en cuivre des eaux du large, il faut alors exercer des contrôles plus rigoureux sur les rejets dans les eaux douces et les émissions dans l'atmosphère dont provient la plus grande partie de la charge. La nécessité de ces contrôles dépend dans une certaine mesure d'un examen critique plus poussé des concentrations effectives de ces métaux dans les eaux de la mer Méditerranée, de leur état physico-chimique et des conditions des expérimentations ayant démontré une apparente sensibilité extrême de certains organismes marins.

7.2 Santé publique

Le critère global de protection de la santé publique contre un apport excessif de cuivre et de zinc devrait tenir compte de toutes les sources d'apport de l'un et l'autre métaux. Théoriquement, ce problème devrait faire l'objet d'une approche globale n'intégrant les produits comestibles de la mer que comme l'un de ses éléments. Dans la mesure où seuls ces produits de la mer sont concernés, il incomberait toutefois de prendre les mesures ci-après (en complément aux mesures exposées ci-dessus) afin de contribuer à l'amélioration de la situation en réduisant la quantité totale de zinc et de cuivre dans le milieu marin:

(a) la surveillance continue des espèces commercialisées de produits de la mer afin de déterminer leur teneur habituelle en zinc et en cuivre;

(b) l'identification des zones où les concentrations effectives en cuivre et en zinc des espèces comestibles de produits de la mer pourraient poser un problème de santé, compte tenu de l'apport de ces métaux par d'autres sources;

(c) l'imposition de limites légales de la teneur en cuivre et en zinc des produits de la mer dans lesdites zones (ou de toutes autres mesures restrictives jugées appropriées dans les conditions prédominantes) si la situation locale le réclame, y compris l'interdiction des activités d'aquaculture et de pêche dans ces zones;

(d) la formulation et l'application de mesures prises à titre de conseil et de recommandation pour réglementer le type et la quantité de produits de la mer consommés par les groupes à haut risque si l'on considère que ces groupes ne sont pas suffisamment protégés par les mesures de caractère général prises au plan local.

8. REFERENCES

Abdel-Moati, A.R. and N.M. Dowidar (1988), Trace elements status in surficial sediments of lake Manzaleh (Egypt). Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 31(2):68

Abel, P.D. (1976), Effects of some pollutants on the filtration rates of Mytilus. Mar.Pollut.Bull., 7:228-231

Added, A., F. Fernex et J.P. Mangin (1981), Répartition des oligoéléments métalliques dans les sédiments marins devant l'embouchure du grand Rhône. Diverses mobilités de transports. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):535-543

Ahsanullah, M., D.S. Negilski and M.C. Mobley (1981a), Toxicity of zinc, cadmium and copper to the shrimp Gallianas australiensis. I. Effects of individual metals. Mar.Biol., 64:299-305

Ahsanullah, M., D.S. Negilski and M.C. Mobley (1981b), Toxicity of zinc, cadmium and copper to the shrimp Gallianas australiensis. II. Accumulation of metals. Mar.Biol., 64:311-316

Alpha, M., C. Caristi, G. Cimino and M. Ziino (1982), Heavy metals in Ionian and Tyrrhenian waters from a section of the Sicilian coast. Mar.Pollut.Bull., 13:399-400

Amiard, J.C. and C. Amiard-Triquet (1986), Influence de différents facteurs écologiques et de contaminations métalliques experimentales sur le comportement d'enfouissement de Cardium edule L. (Mollusques: Lamellibranches) [Cd, Cu, Pb, Zn] Water Air Soil Pollut., 27:117-130

Amiard, J.C., C. Amiard-Triquet, B. Berthet and C. Metayer (1987), Comparative study of the patterns of bioaccumulation of essential (Cu, Zn) and non-essential (Cd, Pb) trace metals in various estuarine and coastal organisms. J.Exp.Mar.Biol.Ecol., 106:73-89

Amiard-Triquet, C., C. Metayer and J.C. Amiard (1987), Etudes in situ et expérimentales de l'écotoxicologie de quatre métaux (Cd, Pb, Cu, Zn) chez des algues et des mollusques gastéropodes brouteurs. Water Air Soil Pollut., 34:11-30

Amiel A.J. and J. Navrot (1978), Nearshore sediment pollution in Israel by trace metals derived from sewage effluent. Mar.Pollut.Bull., 9(1):10-14

Angela, G., O. Donazollo, O. Hieke Merlin, A.A. Menegasso Vitturi, A.A. Orio, G. Pavoni, G. Perin and S. Rabitti (1981), Heavy metal contents in bottom sediments from the Gulf of Venice and comparison of their nature. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):399-406

Angelidis, M., A.P. Grimanis, D. Zafiropoulos and M. Vassilaki-Grimani (1981), Trace metals in sediments of Evoikos Gulf, Greece. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):413-418

Angelidis, M., D. Zafiropoulos and A.P. Grimanis (1983), Hydrochloric acid extractable and residual trace element concentration in sediments around the Athens sewage outfall. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982): 339-343

Apostolov, D., M. Iovchev, L. Kinova, I. Penev, E. Taskaev, A.P. Grimanis, G. Kanias, C. Papadopoulou, M. Vassilaki-Grimani and D. Zafiropoulos (1985), Studies of nine elements in flesh and liver of the fish Gobious niger from Varna Bay, Bulgaria. and Saronikos and Petalion Gulfs, Greece (First part). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):399-404

Arnold, M. (1985), Géochimie et transport des aérosols métalliques au-dessus de la Méditterranée occidentale. Thèse de Doctorat es Sciences, Univ. de Paris, VII

Arnold, M., A. Seghaier, D. Martin, P. Buat-Menard et R. Chesselet (1983), Géochimie de l'aérosol marin au-dessus de la Méditerranée occidentale. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):27-37

Arnoux, A., J.L. Monod, J. Tatossian, A. Blanc and F. Oppetit (1981a), La pollution chimique des fonds du Gulf de Fos. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):447-458

Arnoux, A., D. Bellan-Santini, J.L. Monad and J. Tatossian (1981b), Polluants minéraux et organiques dans les sédiments prélévés entre la Provence et la Corse (Mission Biomede I.). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):423-432

Arnoux, A.H., H. Chamley, D. Bellan-Santini, J. Talossian and C. Diana (1983), Etude mineralogique et chimique de sEdiments profonds de Méditerranée occidentale (Mission Biomede II). Journ.Etud.Pollut. CIESM, 6(1982):385-394

Asso, A. (1985), Etude des teneurs globales eu métaux lourds chez la moule Perna perna (L.) dans la region d' Alger. Variations de ces teneurs en fonction de quelques paramètres biologiques. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):411-415

Aubert, M., R. Bittel, F. Laumond, M. Roméo, B. Donnier and M. Barelli (1974), Utilisation d'une chaine trophodynamique de type neritique à mollusque pour l'étude des transferts des pollutants métalliques. Revue Int. Océanogr.Med., 33:7-29

Aubert, M., P. Revillon, G. Flatau, J.Ph. Breittmayer and J. Aubert (1979), Métaux lourds en Méditerranée. Campagnes Océanographiques du C.E.R.B.O.M. 1965-1979. Rev.Int.Océan.Médic., Vol. 56-57, 304 p.

Badie, C., A. Added, F. Fernex, F. Rapin and D. Span (1983), Determination de la part qui revient à la contamination dans l'apport en métaux par le Rhône. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):65-72

Baffi, A., R. Dadone and R. Frache (1983), Heavy metals in inshore waters near Genoa. Mar.Pollut.Bull., 14:469-471

Baffi, F., M. Fabiano, R. Frache et A. Dadone (1984), Determination des métaux lourds dans la mer Ligurienne . IV, Cd, Cu, Fe et Ni dans le filtre, dans le perticulate et paramètres de l'environnement dans les eaux côtières Liguriennes. Chem.Ecol., 2:23-28

Bagshaw, J.C., P. Rafiee, C.O. Matthews and T.H. Macrae (1986), Cadmium and zinc reversibly arrest development of Artemia lavrae. Bull.Environ. Contam.Toxicol., 37:289-296

Balci, A. and M. Türkoğlu (1993), Heavy metals in sediments from Izmir Bay, Turkey. Mar.Pollut.Bull., 26(2):106-107

Balci, A. and F. Küçüksezgin (1994), Trace metal concentrations in surficial sediments from Eastern Aegean continental shelf. Chimica Acta Turcica, 22(1):97-101

Baldwin, A., T.A. Brown, P.H.T. Beckett and G.E.P. Elliot (1983), The forms of combination of Cu and Zn in digested sewage sludge. Water Res., 17:1935-1944

Balkas, T.I., I. Salihoglu, G. Tuncel, S. Turgul and G. Ramelow (1979), Trace metals and organochlorine residue content of Mullidae family fishes and sediments in the vicinity of Erdemli (Içel), Turkey. Journ.Etud. Pollut.CIESM, 4(1978):159-163

Bei, F., E. Papathanassiou and V.A. Catsiki (1990), Heavy metal concentrations in selected marine species from Milos island (Aegean Sea). Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 32(1):126

Benon, P., F. Blanc, B. Bourgade, P. David, R. Kantin, M. Leveau, J.-C. Romano and D. Sautriot (1978), Distribution of some heavy metals in the golf of Fos. Mar.Pollut.Bull., 9:71-75

Bergametti, G (1987), Apport de matière par voie atmosphérique à la Méditerranée occidentale: Aspects géochimiques et météorologiques. Ph.D. Thesis, University of Paris 7, France, 1987, 296 p.

Bergametti, G., A.L. Dutot, P. Buat-Menard, R. Lonso and E. Remoudaki (1989a), Seasonal variability of the elemental composition of atmospheric aerosol particles over the NW Mediterranean. Tellus, 41B:353-361

Bergametti, G., L. Gomes, E. Remoudaki, M. Desbois, D. Martin and P. Buat- Menard (1989b), Present transport and deposition patterns of African dust to the NW Mediterranean. NATO EASY Series. Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport, edited by M. Leinen and M. Sarnthein, New York, Kluwer Academic Publishers, pp.227-252

Berlin, A., M. Draper, E. Krug, R. Roi and M.Th. Van der Vennes (eds) (1989), The toxicity of chemicals. 1. Carcinogenicity. Summary rewiews of the scientific evidence. Vol.1. CEC Industrial health and safety series, EUR 12029, Luxembourg, 147 p.

Bernhard, M. (1983), Levels of trace metals in the Mediterranean. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):237-243

Bernhard, M. and A. Zattera (1975), Major pollutants in the marine environment. In: Marine Pollution and Marine Waste Disposal, edited by Pearson and Frangipane, Oxford, England, Pergamon Press, 200 p.

Bettger, W.J. and B.I. O'Dell (1981), A critical physiological role of zinc in the structure and function of biomembranes. Life Sci., 28:1425

Blondi, M., E. Ghiara and R. Gragnani (1986), Trace element distribution in the major aquifers of the Apulian region (Italy). In: International conference Heavy metals in the environment, edited by T.D. Lekkas, Edinburgh, CEP Consultants, pp.100-102

Bodur, M.N. and M. Ergin (1988), Heavy metal concentrations in recent inshore sediments from the Mersin Bay, Turkey, NE-Mediterranean. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 32(2):31

Borchardt, T., S. Burchert, H. Hablizel, L. Karbe and R. Zeitner (1988), Trace metal concentrations in mussels: comparison between estuarine, coastal and offshore regions in the southeastern North Sea from 1983 to 1986. Mar.Ecol.Progr.Ser., 42:17-31

Bouquegneau, J.M. and M. Martoja (1982), La teneur en cuivre et son degré de complexation chez quatre Gastéropodes marins. Données sur le cadmium et le zinc. Oceanol.Acta, 5(2):219-228

Boyle, E.A., F. Sclater and J.M. Edmond (1977), The distribution of dissolved copper in the Pacific. Earth Planet.Sci.Lett., 37:38-54

Boyle, E.A., S.D. Chapnick, X.X. Bai and A. Spivack (1985), Trace metals enrichments in the Mediterranean Sea. Earth Planet.Sci.Lett., 74:405-419

Braek, G.S., A. Jensen and A. Mohus (1976), Heavy metals tolerance of marine phytoplankton. III. Combined effects of copper and zinc ions on cultures of four common species. J.Exp.Mar.Biol.Ecol., 25:37-50

Breder, R. (1987), Distribution of heavy metals in Ligurian and Tyrrhenian coastal waters, Mediterranean Sea. Sci.Total Environ., 60:197-212

Breder, R., H.W. Nurnerg and M. Stoeppler (1981), Toxic trace metals levels in water and sediments from the estuaries of the southern Ligurian and northern Tyrrhenian coasts: a comparative study. Journ.Etud.Pollut. CIESM, 5(1980):285-292

Brown, B.E. and M. Ahsanullah (1971), Effects of heavy metals on mortality and growth. Mar.Pollut.Bull., 2:182-188

Brown, B.E. and R.C. Newell (1972), The effects of copper and zinc on the metabolism of the mussel Mytilus edulis. Mar.Biol., 16:108-118

Brown, B.E. and J.N. Lester (1979), Metal removal in activated sludge: The role of bacterial extracelluar polymers. Water Res., 13:817-837

Bruland, K.W. (1980), Oceanographic distribution of cadmium, zinc and copper in the North Pacific. Earth Planet.Sci.Lett., 47:176-198

Bruland, W. and P. Franks (1979), Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc and nickel at the nanogram per liter level in seawater. Anal.Chim.Acta, 105:233-245

Bruland, K.W., G.A. Knauer and J.H. Martin (1978a), Cadmium in north-east Pacific waters. Limnol.Oceanog., 23:618-625

Bruland, K.W., G.A. Knauer and J.H. Martin (1978b), Zinc in north-east Pacific waters. Nature (Lond.), 271:741-743

Bryan, G.W. (1968), Concentrations of zinc and copper in the tissues of decapod crustaceans. J.Mar.Biol.Assoc.UK, 48:303-321

Bryan, G.W. (1983), Brown seaweed, Fucus vesiculosus, and the gastropod Littorina littoralis, as indicators of trace-metal availability in estuaries. Sci.Total Environ., 28:91-104

Bryan, G.W. and L.G. Hummerstone (1971), Adaption of polychaete Nereis diversicolor to estuarine sediments containing high concentrations of heavy metals. I. General observations and adaptation to copper. J.Mar.Biol.Assoc.U.K., 51:845-863

Buat-Menard, P., C.E. Lambert, M. Arnold et R. Chesselet (1980), Multielement neutron activation analysis measurements towards the geochemistry of particulate matter exchange between continent-atmosphere-ocean. Radioanal.Chem.. 55:445-452

Bucher, A., J. Dubief et C. Lucas (1983), Retombées estivales de poussières sahariennes sur l'Europe. Rev.Geogr.Phys.Geol.Dynam., 24:153-165

Bus, J.S. et J.E. Gibson (1979), Lipid peroxidation and its role in toxicology. In: Reviews in biochemical toxicology, edited by E. Hodgson, J.R. Bend and R.M. Philpot, Amsterdam, Elsevier, pp.125-149

Caberi, H. (1990), Uptake and release of heavy metals (Zn, Cu, Cd) by the green alga Ulva lactuca. Dipl. in Oceanography thesis, University of Athens (Greece), 92 p.

Capelli, R. and V. Minganti (1987), Total mercury, organic mercury, copper, manganese, selenium, and zinc in Sarda sarda from the gulf of Genoa. Sci.Total Environ., 63:83-99

Capelli, R., V. Contardi, B. Cosma, V. Minganti et G. Zanicchi (1983), A four-year study on the distribution of some heavy metals in five marine organisms of the Ligurian sea. Mar.Chem., 12:281-293

Caprene, E., F. Cortesi, G. Isani et O. Cattani (1984), Characteristics of pyruvate kinase isolated from the adductor muscle of the Adriatic mollusc Venus gallina. Comp.Biochem.Physiol., 77B(4):693-698

Castagna, A., F. Sarro et F. Sinatra (1982), Studio delle condizioni oceanografiche di una zona basso-ionica della piattaforma continentale siciliana. Inquinamento, 7/8:45-48

Catsiki, V.A. et H. Florou (1985), Bioaccumulation des métaux Cr, Cd, Ni et Cu dans le Golfe de Geras, Ile de Lesvos, mer Egée, Grèce (Note préliminaire). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):317-320

Catsiki, V.A. et A. Arnoux (1987), Etude de la variabilité des teneurs en Hg, Cu, Zn et Pb de trois espèces de mollusques de l'étang de Berre (France). Mar.Environ.Res., 21:175-187

Cauwet, G. et A. Monaco (1983), Pollution des zones profondes de la Méditerranée par les métaux lourds. Rôle de la dynamique sedimentaire. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):53-58

Cenciarini, J et F. Fernex (1980), Dosage de métaux associés à diverses fractions chimiques des sédiments marins du plateau continental devant Nice et Villefranche. In: Actes 105 Congrès Nat.Soc. Savantes, Caen, Sciences. fasc.II, pp.351-362

Chabert, D. et N. Vicente (1981), Pollution chimique par les métaux lourds et les composés organochlorés d'un milieu lagunaire (lagune du Brusc, Méditerranée, France). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):232-334

Chapman, D.H. (1986), The distribution of metals in sewage sludge and their fate after dumping at sea. Sci.Total Environ., 48:1-11

Chapvil, M. (1973), New aspects in the biological role of zinc: a stabilizer of macromolecules and biological membranes. Life Sci., 13:1041-1049

Chen, K.Y., C.S. Young, T.K. Jan et N. Rohatgi (1974), Trace metals in wastewater effluents. J.Water Pollut.Control Fed., 46:2663-2675

Chesselet, R., D. Baron, H. Benard et P. Buat-Menard (1979), La chimie des métaux lourds dans l'aérosol de la Méditerranée occidentale et son influence sur la chimie des particules en suspension. Journ.Etud. Pollut.CIESM, 4(1978):81-90

Chester, R et F. Voutsinou (1981), The initial assessment of trace metal pollution in coastal sediments. Mar.Pollut.Bull., 12:84-91

Chester, R., E.J. Sharple, G.S. Sanders et A.C. Saydam (1984), Saharan dust incursion over the Tyrrhenian Sea. Atmos.Env., 18:929-935

Chouikhi, A, B. Sellali et M. Azzouz (1988), Heavy metal concentrations contained on the sediment's surface of Algiers bay. Rapp.P.-V.Réun. CIESM, 31(2):161

Chrometzka, F. (1936), On zinc vapor poisoning (Giessfieber)-Clinical observations and therapy of the disease aspect. Dtsch.Arch.Klin.Med., 179:569-576 (in German)

Chung, I.K. et B.H. Brinkhuis (1986), Copper effects in early stages of the kelp Laminaria bsaccharina. Mar.Pollut.Bull., 17(5):213-218

Contu, A., G. Sarritzu, M. Bordigoni, P. Meloni et M. Schintu (1988), Heavy metal concentrations in superficial sediments from the Gulf of Olbia, Sardinia. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 31(2), C-I8, 32 p.

Coombs, T.L. (1974), The nature of zinc and copper complexes in the oyster Ostrea edulis. Mar.Biol., 28:1-10

Coombs, T.L. (1980), Heavy metal pollutant in the aquatic environment. In: Animals and environmental fitness, edited by R. Gillies, Oxford, Pergamon Press, pp.283-302

Cosma, B., M. Drago, M. Picazzo, G. Scarponi et S. Tucci (1979), Heavy metals in the Ligurian Sea sediments: distribution of Cr, Cu, Ni and Mn in superficial sediments. Mar.Chem., 8:125-142

Cosma, B., R. Frache, F. Baffi et A. Dadone (1982), Trace metals in sediments from the Ligurian coast, Italy. Mar.Pollut.Bull., 13(4):127-132

Cosma, B., V. Contardi, G. Zanicchi et R. Capelli (1983), Heavy metals in superficial sediments of a contaminated estuary (Santa Gilla, Sardinia). Chem.Ecol., 1(4):331-344

Cullinane, J.P. et P.M. Whelan (1982), Copper, cadmium and zinc in seaweeds from the South Coast of Ireland. Mar.Pollut.Bull., 13:205-208

Dall'Aglio, M. (1971), Comparison between hydrogeochemical and stream- sediment methods in prospecting of mercury. Geochem.Explor., 11:1-6

Davenport, J. (1977), A study of the effects of copper applied continuously and discontinuously to specimens of Mytilus edulis L. exposed to steady and fluctuating salinity levels. J.Mar.Biol.Assoc.U.K., 57:63-74

Davenport, J. et A. Manley (1978), The detection of heightened seawater copper concentrations by the mussel Mytilus edulis. J.Mar.Biol.Assoc. U.K., 58:843-850

Davies, A.G. (1978), Pollution studies with marine plankton. Part II. Heavy metals. Adv.Mar.Biol., 15:381-508

De Filippis, L.F., R. Hampp et R. Ziegler (1981), The effects of sublethal concentrations of Zn, Cd and Mg on Euglena. Growth and pigments. Z.Pflanzenphysiol., 101:37-47

De Leon, A.R., J. Guerrero et F. Faraco (1983), Evolution of the pollution of the coastal lagoon of Mar Menor, Spain. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):355-358

De Leon, A.R., J. Mas, J. Guerrero et A. Jornet (1985), Monitoring of heavy metal in superficial sediment and some marine organisms from the western Mediterranean coast. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):321-326

De Nicola Giudici, M., L. Milgiore et S.M. Guarino (1989), Effects of chronic exposure to Cd or Cu on Idothea baltica (Crustacea:Isopoda). Mar.Pollut.Bull., 20(2):69-73

Donazzolo, R., A.A. Orio, B. Pavoni et G. Perin (1984a), Heavy metals in sediments of the Venice Lagoon. Oceanol.Acta, 7(1):25-32

Donazzolo, R., O. Hieke Merlin, L. Menegazzo Vitturi et B. Pavoni (1984b), Heavy metal content and lithological properties of recent sediments in the northern Adriatic. Mar.Pollut.Bull., 15(3):93-101

Dorten, W.S., F. Elbaz-Poulichet, L.R. Mart et J.M. Martin (1991), Reassessment of the river input of trace metals into the Mediterranean Sea. Ambio, 20(1):2-6

Draxler, A.F.J. (1979), Transient effects of ocean waste water sludge dumping. J.Water Pollut.Control Fed., 51:741-748

Dulac, F., P. Buat-Menard, M. Arnold et U. Ezat (1987), Atmospheric input of trace metals to the Western Mediterranean Sea. 1. Factors controlling the variability of atmospheric concentrations. J.Geophys.Res., 92:8437-8453

Durum, W.H. et al. (1971), Reconnaissance of selected minor elements in surface waters of U.S. U.S.Geological Survey Circular 643

Eichhorn, G.L. (1973), Complexes of polynucleotides and nucleic acids. In: Inorganic biochemistry, edited by G.L. Eichhorn, Amsterdam, Elsevier Scientific, Vol.2, pp.1210-1245

Eichhorn, G.L., P. Clark et E. Tarien (1969), The interaction of metal ions with polynucleotides and related compounds. XIII. The effect of metal ions of the enzymatic degradation of ribonucleic acid by bovine pancreatic ribonuclease and of deoxyribonucleic acid by bovine pancreatic deoxiribonuclease I. J.Biol.Chem., 244:937-942

Eisler, R. et R.J. Hennekey (1977), Acute toxicities of Cd, Hg, Ni and Zn to estuarine macrofauna. Arch.Envir.Contam.Toxic., 6:315-323

Elbraz-Ponlichat, F., G. Cauwet, D.M. Guan, D. Faguet et J.M. Martin (1990), Variation in C_{18}SEP-PAK extractable trace metals in samples from the Gulf of Lion. In: Water Pollution Research Reports, EROS 2000, 2nd Workshop, Blanes, Spain 1990, pp.347-360

El-Sayed, M.A. et M.Kh. El-Sayed (1981), Levels of heavy metals in the surface waters of a semi-enclosed basin along the Egyptian Mediterranean coast. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):223-227

El-Sayed, M.Kh., M.A. El-Sayed et A.A. Moussa (1981), Athropogenic material in sediments from the Eastern Harbour of Alexandria, Egypt. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):215-222

El-Sokkary, I.H. (1979), Distribution and nature of heavy metals in some marine sediments of the Mediterranean Sea coast, east of Alexandria, Egypt. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):183-185

Emara, H. (1983), Some heavy metals in Abu-Qir bay and lake Idku, Egypt. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):395-400

Emelyanov, E.M., A.A. Moussa et A.J. Mitropolsky (1978), Mineralogical and chemical composition of the Nile alluvial deposits. Lithol.Miner. Resour., 4:134-139

Faisst, W.K. (1980), Characterisation of particles in digested sludge. Adv.Chem.Ser., 189:259-282

FAO/PNUE (1975), Report of the FAO(GFCM)/UNEP expert concultation on the joint coordinated project on pollution in the Mediterranean. (Rome, 23 June-4 July 1975), 42 p.

Fascardi, F., M. Frignani, P. Giordani, S. Guerzoni et M. Ravaioli (1984), Sedimentological and geochemical behaviour of heavy metals in the area near the Po river delta. In: Proceedings of the 1st International Meeting on Marine Geology, Italy, S. Benedetto dell Tronto, 16-18 April 1984

Ferrara, R. et A. Seritti (1989), Mercury and trace metals in waters of the western Mediterranean. In: Water Pollution Research Report, No. 13, edited by G.M. Martin and H. Barth, 1st EROS 2000 Workshop, (Paris 7-9 March 1989), pp.199-206

FIRL (1978), Occupational Health and Safety and Environmental Aspects of Zinc Chloride. A Literature review- Problem definition studies on selected toxic chemicals. The Franklin Institute Research Laboratories, Philadelphia, Pennsylvania, supported by U.S. Army Medical Research and Development Command

Flatau, G.N., P. Revillon, M. Aubert, J. Aubert et R. Clement (1983), Répartition du mercure. cadmium, plomb et cuivre dans les sédiments superficiels de la baie de Nice (France). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):373-376

Flatau, G.N., R.L. Clement et M.J. Gauthier (1985), Substances liant le cadmium, le plomb et le cuivre dans certains organes de poissons Méditerranéens. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):733-736

Forstner, U. et G. Wittmann (1983), Metal pollution in aquatic environment. Berlin, Springer Verlag, 2nd edn, 486 p.

Foster, C.F. (1985), Heavy metal ions and digestive sludge. In: International conference Heavy metals in the environment, edited by T.D. Lekkas, Edinburgh, CEP Consultants, pp.475-477

Fowler, S.W. (1974), Biologically transformed zinc and its subsequent availability to marine biota. Tech.Rep.IAEA, No. 163, Vienna, Austria, pp.62-70

Fowler, S.W. (1977), Trace elements in zooplankton perticulate products. Nature (Lond.). 269:51-53

Fowler, S.W. (1985), Heavy metal and radionuclide transfer and transport by marine organisms. In: Proceedings of Symposium on Heavy Metals in Water Organisms, edited by J. Salanski, Budapest, Akademiai Kiado, 1985 (Symp.Bio.Hung. 29), pp.191-206

Fowler, S.W. (1986), Trace metal monitoring of pelagic organisms from the open Mediterranean sea. Environ.Monitor.Assessm., 7:59-78

Fowler, S.W. et B. Oregioni (1976), Trace metals in mussels from the N.W. Mediterranean. Mar.Pollut.Bull., 7:26-29

Fowler, S.W., C. Papadopoulou et D. Zafiropoulos (1985), Trace elements in selected species of zooplankton and nekton from the open Mediterranean Sea. In: International conference Heavy metals in the environment, edited by T.D. Lekkas, Edinburgh, CEP Consultants, pp.670-672

Frache, R., F. Baffi, A. Dadone, G. Scarponi et I. Dagnino (1980), The determination of heavy metals in the Ligurian sea. I. The distribution of Gu, Co, Ni and Cd in surface waters. Mar.Chem., 4:365-375

Franklin, F.L. (1983), Laboratory tests as a basis for the control of sewage sludge dumping at sea. Mar.Pollut.Bull., 14:217-223

Frea, J.I., R.M. Pfiester et P.R. Dugan (1971), Implications of microbial polymer synthesis in waste treatment and lake eutrophication. In: Proc. 5th Int. Conf. Water Pollut.Res., 2, Paper No. III-20, 10 p.

Frignani, M. et P. Giordani (1983), Metalli pesanti in sedimenti antichi e recenti dei mari Italiani. In: 5 Congresso della Associazione Italiana di Oceanologia e Limnologia. Stressa, 19-22 Maggio, 1982, pp.525-534

Fukai, R. et L. Huynh Ngoc (1976), Trace metals in Mediterranean seawaters. In: Activ.Int.Lab.Marine Radioctivity Monaco Ann.Rep. IAEA-187, IAEA, Vienna, pp.122-132

Fukai, R., B. Oregioni et D. Vas (1978), Interlaboratory comparability of measurements of trace elements in marine organisms: results of intercalibration exercise on oyster homogenate. Oceanol.Acta, 1:391-396

Fuge, R. et K.H. James (1973), Trace metal concentrations in brown seaweeds, Cardigan Bay, Wales. Mar.Chem., 1:281-293

Fytianos, K. et G.S. Vassilikiotis (1983), Concentration of heavy metals in sea water and sediments from the Northern Aegean Sea, Greece. Chemosphere, 12(1):83-92

Ganor, E. et V. Mamade, (1982), Transport of saharan dust across the eastern Mediterranean. Atmos.Env., 10:1079-1084

George, S.G. (1982), Subcellular accumulation and detoxication of metals in aquatic animals. In: Physiological mechanisms of marine pollutant toxicity, edited by W.B. Vernberg, A. Calabrese, F.P. Thurberg and F.J. Vrenberg, New York, Academic Press, pp.3-52

George, S.G. (1983), Heavy metal detoxication in the mussel Mytilus edulis L. Composition of Cd-containing kidney granules (tertiary lysosomes). Comp.Biochem.Physiol., 76C:49-58

George, S.G. et A. Viarengo (1985), A model for heavy metal homeostasis and detoxication. In: Marine Pollution and Physiology: Recent Advances, edited by J. Vernberg, F.P. Thurberg, A. Calabrese and W.B. Vernberg, 13:125-144

GESAMP (1976), Review of Harmful Substances, GESAMP Rep.Stud., No.2, 80 p.

GESAMP (1989), The atmospheric input of trace species to the world oceans. GESAMP Rep.Stud., No.38, 111 p.

Gibbs, R.J. (1982), Particle dynamics of ocean dumped sewage sludge. In: Ocean Marine Pollution Papers, Oceans '82. MTS/IEEE Conference, Washington DC, pp.950-961

Gnassia-Barelli, M., M. Roméo, J.M. Amouroux et Z. Sidoumou (1988), Comparaison des concentrations métalliques (Cd,Cu,Fe,Mn,Zn) de Venus verrucosa. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 31(2):155

Gomes, L., G. Bergametti, A.L. Dutut (1985), The atmospheric emissions of an industrial area (Fos sur-mer, France) and their implications for the heavy metal cycles in the western Mediterranean. In: International conference Heavy metals in the environment, edited by T.D. Lekkas, Edinburgh, CEP Consultants, pp.177-179

Gomes, L., G. Bergametti, B. Chatenet et A.L. Bulot (1988), The use of a simple predictive model to qualify trace elements emissions from an industrial complex (Fos/Mer, France). Environ.Technol.Lett., 9:721-730.

Gould, E., R.J. Thompson, L.J. Buckley, D. Rusanowsky and G.R. Sennefelder (1988), Uptake and effects of copper and cadmium in the gonad of the scallop Plactopecten magellanicus: concurrent metal exposure. Mar.Biol., 97:217-223

Grace, A.L. et L.F. Gainey (1987), The effects of copper on the heart rate and filtration rate of Mytilus edulis. Mar.Pollut.Bull., 18(2):87-91

Grancini, G., M.B. Stievano, F. Girardi, G. Guzzi et R. Pietra (1976), The capability of neutron activation for trace element analysis in sea water and sediment samples of the northern Adriatic sea. J.Radioan. Chem., 34:65-78

Grimanis, A.P., C. Papadopoulou, D. Zafiropoulos, M. Vassilaki-Grimani et N. Tsimenidis (1979), Pollution monitoring of eleven trace elements in three marine organisms from Saronikos Gulf, Greece. Journ.Etud.Pollut. CIESM, 4(1978):233-234

Grimanis, A.P., D. Zafiropoulos, C. Papadopoulou et M. Vassilaki-Grimani (1981), Trace elements in the flesh of different fish species from three gulfs of Greece. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):407-412

Grunseich, G.S. et W. Duedall (1978), The decomposition of sewage sludge in sea water. Water Res., 12:535-545

Guerzoni, S., R. Lenaz et G. Quarantotto (1987), Atmospheric input of metals into the Mediterranean sea. Eos, 68(22):1125

Guerzoni, S., R. Lenaz et G. Quarantotto (1989), Trace metals characterization of airborne particles from different Mediterranean areas. In: Airborne pollution of the Mediterranean Sea. Report and proceedings of a WMO/UNEP Workshop. MAP Technical Reports Series No. 31. UNEP, Athens, 247 p.

Guja, A., Jr. (1973), Gastric disorders and the uropepsin level in persons exposed to the action of zinc oxides. Wiad.Lek., 26:141-143 (in Polish)

Hamanaka, J. et T. Tsujita (1981), Cadmium and zinc concentrations in zooplankton in the subarctic region of the North Pacific. J.Oceanogr.Soc.Jap., 37:160-172

Hamouda, M.S. et J.G. Wilson (1989), Levels of heavy metals along the Libyan coastline. Mar.Pollut.Bull., 20(12):621-624

Hardouvelis, D. (1988), Sublethal effects of zinc on the survival and the fertility of four successive generations of Tisbe holothuriae. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 31(2):158

Hardstedt-Roméo, M. (1982), Some aspects of the chemical composition of plankton from the North-Western Mediterranean Sea. Mar.Biol., 70:229-236

Hardstedt-Roméo, M. et F. Laumond (1980), Zinc, copper and cadmium in zooplankton from the N.W. Mediterranean. Mar.Pollut.Bull., 11:133-138

Haritonidis, S., H.G. Jager et H.O. Schwantes (1981), Accumulation of cadmium, zinc, copper and lead by marine macrophyceae under culture conditions. Ahgew.Botanik., 57:311-330

Holtzclaw, K.M., D.A. Keech, A.L. Page et G. Sposito (1978), Trace metal distributions among the humic acid, the fulvic, and precipitable fractions extracted with NaOH from sewage sludges. J.Environ.Qual., 127:124-127

Hornung, H. et G.L. Ramelow (1987), Distribution of Cd, Cr, Cu and Zn in eastern Mediterranean fishes. Mar.Pollut.Bull., 18(1):45-49

Howell, R., A.M. Grantand et N.E.J. MacCoy (1984), Effect of treatment with reserpine on the change in filtration rate of Mytilus edulis subjected to dissolved copper. Mar.Pollut.Bull., 15:436-429

Huyng Ngoc, L. et R. Fukai (1979), Levels of trace metals in open Mediterranean surface waters - a summary report. Journ.Etud.Pollut. CIESM, 4(1978):171-175

Huyng Ngoc, L. et D. Zafiropoulos (1981), A preliminary investigation of Cu, Cd and Zu concentrations in seawater from Northern Saronikos Gulf, Greece, by differential pulse Anodic Stripping. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 27:9-11

Huynh Ngoc, L., N. Whitehead et B. Oregioni (1987), Distribution of zinc in a Northwestern Mediterranean river. Water Air Soil Pollut., 34:315-324

ICES (1974), Report of Working Group for the International Study of the Pollution of the North Sea and its effects on living resources and their exploitation. ICES Coop.Res.Rep. No. 39, 191 p.

ICES (1977a), The ICES Co-ordinated monitoring programme in the North Sea. ICES Coop.Res.Rep. No. 58

ICES (1977b), The ICES Co-ordinated monitoring programmes 1976 and 1977. ICES Coop.Res.Rep. No. 72

IRPTC/UNEP (1978), Data profiles for chemicals and the evaluation of their hazards to the environment of the Mediterranean Sea. UNEP, Geneva, Switzerland, 927 p.

ITII (1975), Toxic and hazardous industrial chemicals safety manual for handling and disposal with toxicity and hazardous data, The International Technical Information Institute, Tokyo, Japan

Jackim, E. (1974), Enzyme responses to metals in fish. In: Pollution and physiology of marine organisms, edited by J.F. Vernberg and W.B. Vernberg. New York, Academic Press, pp.59-65

Jenkison, I.R. (1972), SLudge dumping and benthic communities. Mar.Pollut. Bull., 3:102-105

Jennings, J.R., P.S. Rainbow et A.G. Scott (1979), Studies in the uptake of cadmium by the crab Carcinus maenas in the laboratory. II. Preliminary investigation of cadmium-binding proteins. Mar.Biol., 50:141-149

Kagi, J.H.R. et M. Nordberg (Eds.) (1979), Metallothionein. In: Proceedings of the First International Meeting on Metallothionein and other Low Molecular Weight Metal-binding Proteins. Birkhauser, Basel

Kalogeropoulos, N., A.P. Grimanis, M. Vassilaki-Grimani, L. Viras et R. Ashrafi (1989), Co, Sb and Zn in Saronikos Gulf and in the atmosphere in the city of Athens. In: Conference on Environmental Science and Technology, Mytilini, September 1989 (in Greek) pp.315-324

Kalogeropoulos, N., M. Vassilaki-Grimani et A.P. Grimanis (1990), Fate of trace elements (Co, Sb, Zn) entering Saronikos Gulf, Athens. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 32(1):51

Kerkut, G.A. et K.A. Munday (1962), The effect of copper on the tissue respiration of the crab Carcinus maenas. Cashiers Biol.Mar., 3:27-35

Klinkhammer, G. (1980), Early diagenesis in sediments from the eastern equatorial Pacific, II. Pore water metal resutls. Earth Planet Sci.Lett., 41:81-101

Kremling, K. et H. Peterson (1981), The distribution of zinc, copper, manganese and iron in waters of the open Mediterranean Sea. Meteor. Forsch.-Ergebn., 23:5-14

Krishnaswami, S., M. Baskaran, S.W. Fowler et M. Heyrand (1985), Comparative role of salps and other zooplankton in the cycling and transport of selected elements and natural radionuclides in Mediterranean waters. Biogeochemistry, 1:353-360

Krumgalz, B.S. et Z. Fleisher (1985), Seeking biological indicators for heavy metal (Pb, Cd, Cu and Zn) pollution in warm Mediterranean waters. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):241-249

Krumgalz, B., G. Fainshtein, M. Sahler et L. Gorfunkel (1989), Field error related to marine sediment contamination studies. Mar.Pollut.Bull., 29(2):64-69

Lagerwerff, J.V., G.T. Biersdorf et D.L. Brower (1976), Retention of metals in sewage sludge. 1. Constituent heavy metals. J.Environ.Qual., 5:19-23

Laumond, F., G. Copin-Montegut, P. Courau et E. Nicolas (1984), Cadmium, copper and lead in the western Mediterranean sea. Mar.Chem., 15(3):251-262

Leatherland, T.M., J.D. Burton, P. Culkin, M.J. Mc Cartney et R.J. Morris (1973), Concentrations of some trace metals in pelagic organisms and of mercury in Northwest Atlantic Ocean water. Deer Sea Res., 20:679-685

Lehmann, K.B. (1910), Studies on technically and hygienically important gases and vapors. XIV. Metal-fume or brass-founders fever. Arch.Hyg., 72:358-381 (in German)

Lester, J.N., R.M. Harrison et R. Perry (1979), The balance of heavy metals through a sewage treatment works. I. Lead, cadmium and copper. Sci.Total Environ., 12:13-23

Livingstone, D.R. (1982), General biochemical indices of sublethal stress. Mar.Pollut.Bull., 13:261-263

Lobel, P.B. (1987), Intersite, intrasite and inherent variability of the whole soft zinc concentrations of individual mussels Mytilus edulis: importance of the kidney. Mar.Environ.Res., 21:59-71

Loyle-Pilot, M.D., J.M. Martin et J. Morelli (1986), Influence of saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean. Nature (Lond.), 324:427-428

Lyngby, J.E. et H. Brix (1989), Heavy metals in eelgrass (Zostera marina L.) during growth and decomposition. Hydrobiologia, 176/177:189-196

Majori, L., G. Nedoclan, G.B. Modonutti et F. Daris (1979), Levels of metal pollutants in sediments and biota of the Gulf of Trieste: a long term survey. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):237-243

Manley, A.R. (1983), The effects of copper on the behaviour, respiration, filtration and ventilation activitv of Mvtilus edulis. J.Mar.Biol. Assoc.U.K.. 63:205-222

Manley, A.R., L.D. Gruffydd et P.C. Almada-Villela (1984), The effect of copper and zinc on the shell growth of Mytilus edulis measured by a laser diffraction technique. J.Mar.Biol.Assoc.U.K., 64:417-427

Marijanovic, P., J. Makjanic et V. Valkovic (1983), Trace element analysis of waters by X-ray emission. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1982):345-347

Martin, J.M. et G.A. Knauer (1973), The elemental composition of plankton. Geochim.Cosmochim.Acta, 37:1634-4653

Martin, J.M. et V.V. Gordeev (1986), River input to the ocean system: a reassessment. In: Proscientific Workshop on Estuarine Processes. UNESCO/IOC/CNA, Lisbon, pp.203-240

Martin, J.M., W.W. Huang et Y.Y. Yoon (in press), Total concentration and chemical speciation of dissolved copper, nickel and cadmium in the Western Mediterranean. In: Water Pollution Research Reports, EROS 2000, 4th Workshop, Plymouth, United Kingdom (28 September-2 October 1992)

Martinčić, D., M. Stoeppler et M. Branica (1987), Bioaccumulation of metals by bivalves from the Limski Kanal. IV. Zinc distribution between Mytilus galloprovincialis, Ostrea edulis and ambient water. Sci.Total Environ., 60:143-172

Mee L. et B. Oregioni (1991), World wide intercomparison of trace element measurements in marine sediments. SD-M-2/TM, IAEA Report no. IAEA/AL/053 Monaco, 1991, 108 p.

Mego, J.L. et J.A. Chain (1975), An effect of cadmium on heterolysosome formation and function. Biochem.Pharmacol., 24:1227-1232

Modamio, X. (1986), Heavy metal distribution on the coast of Catalonia. Mar.Pollut.Bull., 17(8):383-385

Moore, M.N., R.K. Pipe et S.V. Farrar (1982), Lysosomal and microsomal responses to environmental factors in Littorina littorea from sullom Voe. Mar.Pollut.Bull., 13:340-345

Moore, M.N., J. Widdows, J.J. Cleart, R.K. Pipe, P.N. Salkeld, P. Donkin, S.V. Farrar, S.V. Evans et P.E. Thomson (1984), Responses of the mussel Mytilus edulis to copper and phenanthrene. Mar.Environ.Res., 14:167-183

Moraitou-Apostolopoulou, M. (1978), Acute toxicity of copper to a copepod. Mar.Pollut.Bull., 10:278-280

Moraitou-Apostolopoulou, M. et G. Verriopoulos (1982), Individual and combined toxicity of three heavy metals Cu, Cd and Cr to the marine copepod Tisbe holothuriae. Hydrobiologia, 87:83-87

Morley, N.H., J.D. Burton et P.J. Statham (1990), Dissolved trace metals in the golf du Lion: preliminary results. In: Water Pollution Research Report, No. 20, edited by J.M. Martin and H. Barth, 2nd EROS 2000 Workshop, (Blanes, Spain, 6-9 February 1990), pp.309-328

Morris, A.W. et A.J. Bale (1975), The accumulation of Cd, Cu, Mn, Zn in Fucus vesiculosus in the Bristol channel. Estuar.Coast.Mar.Sci., 3:153-163

Moussa, A.A. (1977), Distribution of trace elements: Zn, Cd, V, Cu, Ni,Co and Mo in the Eastern Mediterranean sediments in relevance to sedimentary processes. Ph.D. Thesis, Odessa State University, 140 p. (in Russian)

Moussa, A.A. (1983), Trace elements in recent sediments of the Nile Delta continental shelf: their accumulation and significance. Journ.Etud. Pollut.CIESM, 6(1982):401-404

Moussa, A.A. (1985), Estimation of metal pollutant levels in sediments from lake Brullus (Mediterranean coast, Egypt). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):373-378

Moussa, A.A. et M.A. El-Sayed (1990), Geochemistry of Fe, Mn, Zn and Cu in sediment cores from Lake Edku. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 32(1):67

Munda, I.M. (1990), Trace metals in Adriatic seaweeds from the Istrian coast. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 32(1):4

NAS (1977), Drinking Water and Health. National Academy of Sciences, Washington, D.C., USA

Negilski, D.S., M. Ahsanullah et M.C. Morley (1981), Toxicity of zinc, cadmium and copper on the shrimp Callianassa australiensis. II.Effect of paired and triad combination of metals. Mar.Biol., 64:305-309

Nevo, E., B. Lavie et R. Ben-Shlomo (1988), Population genetic structure of marine organisms as detectors and monitors of marine pollution. In: MAP Technical Reports Series No. 24, UNEP, Athens, pp.37-49

NIOSH (1978), Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS), edited by R.J. Lewis, Sr. and R.L. Tatken, National Institute of Occupational Safety and Health, Cincinnati, Ohio

Nolting, R.B. (1990), Dissolved and particulate trace metals in sediments of the Gulf of Lions. In: EROS 2000 (European Rivers Ocean System). Water Pollution Research Report 20. Project Workshop in Blanes (Spain), edited by J.M. Martin and H. Barth, Commission of the EEC, 1990, pp.314-340

Norton, M.G., R.A. Eagle, R.S. Nunny, M.S. Rolfe, P.A. Hardiman et B.L. Hampson (1981), The field assessment of effects of dumping wastes at sea: 8 Sewage sludge dumping in the outer Thames Estuary. Fish.Res.Tech.Rep., MAFF. Direct.Fish.Res., Lowestoft, 62, 62 p.

Norton, M.G., P.G.W. Jones, A. Frankling et S.M. Rowlatt (1984), Water quality studies around the sewage sludge dumping site in Liverpool Bay, Estuar.Coast.Shelf Sci., 19:53-67

Nurberg, H.W., L. Mart et P. Valenta (1977), Concentrations of Cd, Pb and Cu in Ligurian and Tyrrhenian coastal waters. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 24(8):25-29

Obiols, J. et L. Peiro (1981), Heavy metals from marine sediments from the delta del Ebro. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):391-394

OCDE (1975), Mediterranean pilot study of environmental degradation and pollution from coastal development. Final Report, Paris

Olafson, R.W., R.G. Sim et A. Kearns (1979), Physiological and chemical characterization of invertebrate metallothionein-like proteins. In: Metallothionein, edited by J.H.R. Kagi and M. Nordberg, Stuttgart, Birkhauser, pp.197-204

Oliver, B.G. et E.G. Cosgrove (1974), The efficiency of heavy metal removal by a conventional activated sludge treatment plant. Water Res., 8:869-874

OMS (1984), Guidelines for Drinking Water Quality. World Health Organization, Geneva. Vol.1 130 p., Vol.2 335 p., Vol.3 121 p.

Overnell, J. et E. Trewhella (1979), Evidence for the natural occurrence of (cadmium-copper-) metallothionein in the crab Cancer pagurus. Comp.Biochem.Physiol., 64C:69-76

Osterberg, C. et S. Keckes (1977), The state of pollution of the Mediterranean Sea. Ambio, 6(16):321-326

Ozkan, M.A. (1978), The analysis of selected trace metals in marine sediments-effect of sediment structure on extraction efficiency. M.Sc.Thesis, Inst. of Mar. Sci., Middle East Technical University, Erdemli/Içel (Turkey)

Ozkan, M.A., G. Uncel, S. Tugrul, G. Ramelow et T. Balkas (1980), Extraction of heavy metals from marine sediments for analysis by atomic absorption spectrometry. Some factors affecting extraction efficiency. In: Analytical techniques in environmental chemistry, edited by J. Albaigés, New York, Pergamon Press, pp.616-619

Panayotidis, P. et E. Fiorou (1989), Bioconcentration of Gu and Cd in benthic organisms and fish of the Amvrakikos Gulf. In: Conference in Environmental Science and Technology, September 1989, Mytilini, Lesvos island, pp.377-387

Panayotidis, P., P. Makris et V.A. Catsiki (1990), Cycle de bioccumulation du Cu, Cd et Cr dans les écailles de Possidonia oceanica. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 32(1):13

Papadopoulou, C. et G.D. Kanias (1977), Trace element distribution in seven mollusc species from Saronikos Gulf, Acta Adriat., 18:367-378

Pavoni, B., A. Marcomini, A. Sfriso et A. Orio (1988), Multivariate analysis of heavy metal concentrations in sediments of the lagoon of Venice. Sci.Total Environ., 77:189-202

Peters, R. et K. Young (1985), The use of activated carbon following sulfite precipitation for removal of residual Zn from plating waters. In: International conference Heavy metals in the environment, edited by T.D. Lekkas, Edinburgh, CEP Consultants, pp.644-648

Pettine, M., T. La Noce, G. Macchi et F.J. Millero (1982), Heavy metals in the Tiver River Basin. Mar.Pollut.Bull., 13:327-329

PNUE (1978), Rapport préliminaire sur l'état de la pollution en Méditerranée. Réunion Intergouvernementale des Etats riverains de la Méditerranée chargée d'évaluer l'état d'avancement du Plan d'Action pour la Méditerranée. UNEP/IG.11/INF.4, 209 p.

PNUE (1986), Etudes biogeochimiques de certains polluants au large de la Méditerranée par le cadmium et les composés de cadmium (MED POL VIII). Addendum, Croisière Oceanographique de la Grèce 1980. In: MAP Technical Reports Series No. 8, Addendum, UNEP, Athens, 68 p.

PNUE (1989), State of the Mediterranean marine environment. In: MAP Technical Reports Series No. 28. UNEP, Athens, 225 p.

PNUE/FAO (1986a), Evaluation de l'état actuel de la pollution em mer Méditerranée par le cadmium, le cuivre, le zinc et le plomb. Document UNEP/WG.144/11 submitted to the Fourth Meeting of the Working Group for Scientific and Technical Co-operation for MED POL (Athens, 16-20 June 1986), 41 p.

PNUE/FAO (1986b), Etudes de base et surveillance continue des métaux, notamment du mercure et du cadmium, dans les organismes marins (MED POL II). In: MAP Technical Reports Series, No. 2, UNEP, Athens, 220 p.

PNUE/FAO/OMS (1989), Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par le cadmium et les composés de cadmium. In: MAP Technical Reports Series, No. 34, UNEP, Athens, 175 p.

PNUE/CEE(ONU)/ONUDI/FAO/UNESCO/OMS/AIEA (1984), Pollutants from land-based sources in the Mediterranean. UNEP Regional Seas Reports and Studies, No. 32, 97 p.

Prasad, A.S. (1966), Zinc metabolism. Charles Thomas, Springfield Illinois, pp.3-26, 38-47, 225-338, 250-303, 334-362

Prodi, F., G. Santachiara et F. Oliosi (1983), Characterization or aerosols in marine environments (Mediterranean, Red Sea and Indian Ocean). J.Geophys.Res., 88:10957-10968

Remoudaki, E. (1990), Etude des processus controlant la variabilité temporelle des flux atmosphériques de polluants et de pounières minerales en Méditerranée occidentale. Ph.D. Thesis, Université Paris 7, 232 p.

Remoudaki, E., G. Bergametti et P. Buat-Menard (1991a), Temporal variability of atmospheric lead concentrations and fluxes over the Northwestern Mediterranean Sea. J.Geophys.Res., 96(No DI):1043-1055

Remoudaki, E., G. Bergametti et R. Losno (1991b), On the dynamic of the atmospheric input of copper and manganese into the western Mediterranean Sea. Atmosph.Env., 25A(3/4):733-744

Richmond, C.R., J.E. Furchner, G.A. Trafton et W.H. Langham (1962), Comparative metabolism of radionuclides in mammal. I. Uptake and retention of orally administered Zn^{65} by four mammalian species. Health Phys., 8:481-489

Ringot, J.L. (1983), Etude de la répartition et de l'origine de la contamination de sédiments de la baie de Cannes-La Napoule par les métaux lourds. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):283-292

Roales, R.R. et A. Perlmutter (1977), The effect of sublethal doses of methylmercury and copper, applied singly and jointly on the immune response of the blue gourami Trichogaster trichopterus to viral and bacterial antigens. Arch.Envir.Contam.Toxicol., pp.325-331

Roesijadi, G. (1980), The significance of low molecural weight metallothionein-like proteins in marine invertebrates: current status. Mar.Environ.Res., 4:167-179

Rohatgi, W.K. et K.Y. Chen (1976), Fate of metals in wastewater discharge to Ocean, J.Envir.Engng.Div.ASCE, 102(EE3), pp.675-685

Roméo, M. et E. Nicolas (1986), Cadmium, copper, lead and zinc in three species of planktonic crustaceans from the east cost of Corsica. Mar.Chem., 18:359-367

Roméo, M., M. Gnassia-Barelli et C. Carré (1987), Trace metals Cd, Cu, Pb and Zn in gelatinous macroplankton from the NW Mediterranean. Wat.Res., 21(10):1287-1292

Roth, I. et H. Hornung (1977), Heavy metal concentration in water, sediments and fish from the Mediterranean coastal area, Israel. Environ.Sci. Technol., 11:265-269

Saad, M.A.N., O.A. El-Rayis et F.E. El-Nady (1981), Occurence of some trace metals in bottom deposits from Abu Qir Bay, Egypt. Journ.Etud.Pollut. CIESM, 5(1980):555-560

Samanidou, V., K. Fytianos et G. Vasilikiotis (1988), Heavy metal distribution in the different sediment fractions in the estuaries of Axios River in Nothern Greece. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 31(2):32

Sanchiz, C., V. Benedito, A. Pastor et A.-M. Garcia-Carrascosa (1990), Bioaccumulation of heavy metals in Posidonia oceanica L. delile and Cymodocea nodosa (Urcia) aschers, at an uncontamited site in the East Coast of Spain. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 32(1):4

Satsmadjis, J. et F. Voutsinou-Taliadouri (1984), Pattern of trace elements in sediments of a Greek tidal channel. Mar.Pollut.Bull., 15(3):117-118

Scoullos, M.J. (1979), Chemical studies of the Gulf of Elefsis. Ph.D. Thesis, U. Liverpool, Dept. Oceanography, 328 p.

Scoullos, M.J. (1981), Zinc in seawater and sediments of the Gulf of Elefsis, Greece. Water Air Soil Pollut., 16:187-207

Scoullos, M.J. (1982), The quality of the coastal waters of Greece. University of Athens. Report prepared for the Directore General for the Environment, Consumer Protection and Nuclear Safety of the EEC. Part 4, Summary of Quality Data, Fishe II4, 296 p.

Scoullos, M.J. et M. Dassenakis (1982), Copper in the marine environment. In: Proc. VII Panhellenic Chemistry conference, Vol. 1, Greek Chemistry Union, pp.222-223

Scoullos, M.J. et M. Dassenakis (1983), Trace metals in waters and sediments of the Evoikos Gulf, Greece. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):425-429

Scoullos, M.J. et M. Dassenakis (1986), Dissolved and particulate zinc, copper and lead in surface waters of the Aegean. In: MAP Technical Reports Series, No. 8 Addendum, UNEP, Athens, pp.45-63

Scoullos, M.J. amd H. Caberi (1991), Microcosm experiments on the accumulation and release of trace metals (Zn, Cu, Cd) by macroalgae (Ulva lactuca). In: Proceedings of the FAO/UNEP/IAEA Consultation meeting on the accumulation and transformation of chemical contaminants by biotic and abiotic processes in the marine environment (La Spezia, Italy, 24-28 September 1990), MAP Technical Reports Series, No.59, UNEP, Athens, pp. 327-340

Scoullos, M.J., Th. Lekkas, A. Paraskevopoulos et N. Koutsopoulos (1981), Industrial pollution in the greater Thessaloniki area. In: Proc. Int. Conf. Env. Pollut., Athens, pp.364-374

Scoullos, M.J., N. Mimikos, M. Dassenakis et L. Bachas (1982), Trace metals and petroleum hydrocarbons in the gulf of Geras, Lesvos island, Greece. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1981):411-414

Scoullos, M.J., N. Mimikos, M. Dassenakis et L. Bahas (1983), Trace metals and pertoleum aromatic hydrocarbons in the Gulf of Geras, Lesvos island, Greece. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):425-429

Scoullos, M.J., D. Melissos et H. Caberi (1989), Zinc concentrations in the green algae Ulva lactuca from Saronikos Gulf. In: Proceedings of the Conference on Environmental Science and Technology, Mytilini, Greece, 4-7 September 1989, Vol. 2, pp.389-400 (in Greek)

Scoullos, M.J., M. Dassenakis, C. Zeri, K. Papageorgiou et P. Darge (1990a), An account of the levels of the dissolved and particulate trace metals in the Amvrakikos Gulf. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 32(1):54

Scoullos, M.J., M. Dassenakis, C. Zeri et M. Rapti (1990b), General trends in trace metal distribution of Louros Estuary sediments. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 32(1):54

Scoullos, M.J., Z. Iordanidou, M. Dassenakis et B. Mantzara (1992), Particulate copper, lead, cadmium in Saronikos Gulf, Greece. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 33:183

Shaw, H.F. et P.R. Bush (1978), The mineralogy and geochemistry of the recent surface sediments of the Cilicia basin, NE Mediterranean. Mar.Geol., 26:115-136

Shiber, J. (1980), Metal concentrations in marine sediments from Lebanon. Water Air Soil Pollut., 13:35-43

Siegel, C., F.A. Graig, M.M. Crystal et E.P. Siegel (1961), Distribution of Zn^{65} in the prostate and other organs of man. Br.J.Cancer, 15:647-664

Simkiss, K. (1983), Lipid solubility of heavy metals in saline solutions. J.Mar.Biol.Assoc.U.K., 63:1-9

Sodermark, B. (1983), Projekt Falu Grauva. Measures to prevent metal leakage from mining depositions. SVN PM 1835, National Swedish Environmental Protection Board (in Swedish)

Spencer, D.W. et P.G. Brewer (1969), The distribution of copper, zinc and nickel in sea water of the Gulf of Maine and the Sargasso Sea. Geochim.Cosmochim.Acta, 33:325-339

Spencer, H., B. Rosoff et A. Feldstein (1965), Metabolism of Zinc-65 in man. Radiat.Res., 24:432-445

Spivack, A., S.S. Huested et E.A. Boyle (1983), Copper, nickel and cadmium in the surface waters of the Mediterranean. In: Trace metals in the sea water, edited by C.S. Wong, E. Boyle, K.W. Bruland, J.D. Burton and E.D. Goldberg, New York, Plenum Press, pp.505-512

Steele, J.H., A.D. McIntyre, R. Johnston, I.G. Baxter, G. Topping et H.D. Dooley (1973), Pollution studies in the Clyde Sea area. Mar.Pollut. Bull., 4:153-157

Stegnar, P., L. Kosta, V. Ravnik, J. Stirn, A.R. Byrne et M. Dermilj (1979), Trace elements in mesopelagic and some coastal fish from the Adriatic. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):235-236

Stegnar, P., I. Vukadin, B. Smodis, A. Vakselj et A. Prosenc (1981), Trace elements in sediments and organisms from Kastela Bay. Journ.Etud. Pollut.CIESM, 5(1980):595-600

Stenhagen-Schneider, G. (1981), Ber.Insti.Meereskd. Christian-Abrechts-Univ. Kiel, No. 93, 54 p.

Sternleib, I. et S. Goldfischer (1976), Heavy metals in lysosomes. In: Lysosomes in Biology and Pathology, edited by J.T. Dingle and R.T. Dean, North Holland, Amsterdam, Oxford, New York, American Elsevier, Vol. 5, pp.185-200

Stover, R.C., L.E. Somers et D.J. Silviera (1976), Evaluation of metals in waste water sludge, J.Water Pollut.Control Fed., 48:2165-2175

Stromgren, T. (1979a), The effect of zinc on the increase in lenght of five species of intertidal Fucales. J.Exp.Mar.Biol.Ecol., 40:95-102

Stromgren, T. (1979b), The effect of copper on length increase in Ascophyllum nodosum L. J.Exp.Mar.Biol.Ecol., 37:153-159

Stromgren, T. (1980a), The effect of dissolved copper on the increase in length of four species of intertidal fucoid algae. Mar.Environ.Res., 3:5-13

Stromgren, T. (1980b), The effect of lead, cadmium an mercury on the increase in length of five intertidal Fucales. J.Exp.Mar.Biol.Ecol., 43:107-119

Talbot, V. et A. Chegwidden (1982), Cadmium and other heavy metal concentrations in selected biota from Cockburn Sound, Western Australia. Austral.J.Mar.Freshwater Res., 33:779-788

Tan, K.H., L.D. King et H.D. Morris (1971), Complex reactions of zinc with organic matter extracted from sewage sludge. Soil Sci.Soc.Am.Proc., 35:748-752

Tomadin, L., R. Lenax, V. Landuzzi, A. Mazzucotelli et R. Vannucci (1984), Wind-blown dusts over the central Mediterranean. Oceanol.Acta, 7:13-23

Tomma, S.A., M.A.H. Saad, M.S. Salama et Y. Halim (1981), The distribution of some absorbed elements on the Nile continental shelf sediments. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):377-382

Underwood, E.J. (1977), Trace elements in human and animal nutrition, 4th Ed. New York, Academic Press

Uysal, H. (1979), Accumulation and distribution of heavy metals in some marine organisms in the Bay of Izmir and in Aegean coasts. Journ.Etud. Pollut.CIESM, 4(1978):213-217

Uysal, H. et S. Tuncer (1985), A comparison study on the heavy metal concentrations in some fish species and in the sediments from Izmir Bay. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):275-283

Van Geen, A., P. Rosener et E.A. Boyle (1988), Entrainment of trace metal enriched Atlantic Shelf water in the inflow to the Mediterranean Sea, Nature (Lond.), 331:423-426

Varnavas, S.P. (1990), Pollution of the Kalloni Gulf, Lesvos, with toxic elements. In: Proceedings of the Conference on Environmental Science and Technology, Mytilini, September 1989, pp.211-220

Varnavas, S.P. et G. Ferentinos (1983), Heavy metal distribution in the surface sediments of Patraikos bay, Greece. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):405-409

Varnavas, S.P., A.G. Panagos et G. Laios (1987), Trace elements in surface sediments of Navarino Bay, Greece. Environ.Geol.Wat.Sci., 10:159-168

Veglia, A. et R. Vaissiere (1985), Seasonal variations of zinc, copper and nutrients in coastal seawater of the Ligurian sea. Journ.Etud.Pollut. CIESM, 7(1984):297-302

Veglia, A. et R. Vaissiere (1986), Seasonal variations of heavy metal concentrations in mussels and sea-urchins sampled near a harbour area. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 30(2):113

Verriopoulos, G., M. Moraitou-Apostolopoulou et E. Milliou (1986), Combined toxicity of four toxicants (Cu,Cr,oil, dispersant) to Artemia salina. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 30(2):138

Viarengo, A. (1985), Biochemical effects of trace metals. Mar.Pollut.Bull., 16(4):153-158

Viarengo, A., M. Pertica, G. Mancinelli, R. Capelli et M. Orunesu (1980), Effects of copper on the uptake of amino acids, on protein synthesis and on ATP content in different tissues of Mytilus galloprovincialis Lam. Mar.Environ.Res., 4:745-752

Viarengo, A., G. Zanicchi, M.N. Moore et M. Orunesu (1981), Accumulation and detoxication of copper by the mussels Mytilus galloprovincialis Lam. A study of the subcellular distribution in the digestive gland cells. Aquat.Toxicol., 1:147-157

Viarengo, A., M. Pertica, G. Mancinelli, S. Palmero et M. Orunesu (1982), Effects of Cu on nuclear RNA polymerase activities in the mussel digestive gland. Mar.Biol.Lett., 3:345-352

Viarengo, A., M. Pertica, G. Mancinelli, M. Orunesu, G. Zanicchi, M.N. Moore et R.K. Pipe (1983), Possible role of lysosomes in the detoxication of copper in the digestive gland cells of metal exposed mussels. Mar.Environ.Res., 14:469-470

Viarengo, A., S. Palmero, G. Zanicchi, R. Capelli, R. Vaissiere et M. Orunesu (1985), Role of metallothionein in Cu and Cd accumulation and elimination in the gill and digestive gland cells of Mytilus galloprovincialis Lam. Mar.Environ.Res., 16:23-36

Voutsinou-Taliadouri, F. (1983), Metal conventration in polluted and unpolluted Greek sediments: a comparative study. Journ.Etud.Pollut. CIESM, 6(1982):245-259

Voutsinou-Taliadouri, F., J. Satsmadjis et B. Iatridis (1987), Metal composition in sediments from a grash of Ionian lagoons. Mar.Pollut.Bull., 18:49-52

Vukadin, I., P. Stegnar, M. Tusek et T. Zvonarić (1985), Heavy metal analysis in sediments and marine organisms of the bay of Mali Ston and the Adjacent sea. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):327-330

Wahby, S.D. (1979), Spectrographic determination of trace metals in lake Maryut sediments. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 25(9):77-78

Watling, H. (1981), The effects of metals on mollusc filtering rates. Trans.Roy.Soc.S.A., 44:441-451

Watling, H.R. et R.J. Watling (1982), Comparative effects of metals on the filtering rates of the brown mussel Perna perna. Bull.Environ. Contam.Toxicol., 29:651-657

Webb, M. (1979), The Chemistry, Biochemistry and Biology of Cadmium, edited by M. Webb, Amsterdam, Elsevier

White, S.L. et P.S. Rainbow (1986), A preliminary study of Cu-, Cd- and Zn- binding components in the hepatopancreas of Palaemon elegans (Crustacea, Decapoda). Comp.Biochem.Physiol., 83C:111-116

Wong, V.W.T. et P.S. Rainbow (1987), A low molecular weight Zn-binding ligand in the shore crab Carcinus maenas. Comp.Biochem.Physiol., 87C(1):203-209

WRC (1984a), Proposed environmental quality standards for List II substances in water. Zinc. Technical Report TR 209. Water Research Centre, UK. 42 p.

WRC (1984b), Proposed environmental quality standards for List II substances in water. Copper. Technical Report TR 210. Water Research Centre, UK. 53 p.

Yaramaz, O., H. Mordogan et A. Alpdaz (1990), Etude des métaux lourds (Zn, Cu, Pb, Cd, Cr) dans les sédiments de la pêcherie d'Homa-Izmir. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 32(1):57

Young, M.L. (1975), The transfer of ^{65}Zn and ^{59}Fe along a Fucus serratus L. to Littorina obtusata L. food chain. J.Mar.Biol.Assoc.U.K., 55:583-610

Young, D.R. et G.V. Alexander (1977), Metals in mussels from harbours and outfall areas. Southern California Coastal Water Research Project, Annual Report, El Segundo, California

Zaba, B.N. et E.J. Harris (1978), Accumulation and effects of trace metals ions in fish liver mitochondria. Comp.Biochem.Physiol., 61C:89-93

Zafiropoulos, D. (1983), Neutron activation analysis of trace elements in Saronikos Gulf. Ph.D. Thesis, University of Patras (in Greek), 135 p.

Zafiropoulos, D. et A.P. Grimanis (1977), Trace elements in Acartia clausi from Elefsis Bay of the upper Saronikos Gulf, Greece. Journ.Etud. Pollut.CIESM, 3(1976):63-67

Zvonarić, T. and P. Stegnar (1987), Total Hg, Cd, Cu, Zn and As contents in surface sediments from the coastal region of the central Adriatic. Acta Adriat., 28:65-71