



Programme
des Nations Unies
pour l'environnement

UNEP/WG.160/9
25 février 1987

FRANCAIS
Original: ANGLAIS

PLAN D'ACTION POUR LA MEDITERRANEE

Cinquième réunion du Groupe de travail
sur la coopération scientifique et
technique pour le programme MED POL

Athènes, 6-10 avril 1987

EVALUATION DE L'ETAT DE LA POLLUTION DE LA MER MEDITERRANEE
PAR LE CADMIUM ET LES COMPOSES DE CADMIUM ET MESURES PROPOSEES

En coopération avec



FAO



OMS

PNUE

Athènes, 1987

Table des matières

	<u>pages</u>
Historique	1
1. Introduction	2
I. EVALUATION	3
2. Données générales sur le cadmium et les composés de cadmium ayant trait au milieu marin et à la santé humaine	3
3. Sources et apports en Méditerranée	3
3.1 Sources naturelles et leur répartition géographique	5
3.2 Sources anthropogènes et leur répartition géographique	6
4. Niveaux de cadmium en Méditerranée	11
4.0 Qualité des données et inter-étalonnage	11
4.1 Air	12
4.2 Eau de mer	14
4.3 Sédiments	18
4.4 Biotes	23
4.4.1 Plancton	25
4.4.2 Algues marines	25
4.4.3 Crustacés	25
4.4.4 Mollusques	26
4.4.5 Poisson	27
4.4.6 Oiseaux et mammifères marins	28
4.5 Niveaux dans les écosystèmes soumis aux effets de sources anthropogènes	31
5. Eléments du cycle biogéochimique du cadmium	33
5.1 Transformation des formes physico-chimiques de cadmium	33
5.2 Fixation et libération de formes de cadmium par les biotes	33
5.3 Cycle biogéochimique	37
6. Effets sur les organismes marins	39
6.1 Algues marines	40
6.2 Crustacés	40
6.3 Mollusques	41
6.4 Poisson	41
7. Exposition humaine	43
7.1 Propriétés toxicocinétiques et doses occasionnant des effets sur la santé	43
7.2 Profils de consommation de produits de la mer	44
7.3 Apport direct et indirect de cadmium par les produits de la mer	44
7.4 Apport de cadmium par les aliments d'origine autre que marine	46

8.	Evaluation du risque imputable au cadmium	49
	8.1 Risque pour les biotes marins	49
	8.2 Risque pour l'homme	49
9.	Conclusions sur l'évaluation du cadmium	51
II.	MESURES ANTIPOLLUTION	54
10.	Mesures et contrôles existant au niveau national et international afin de prévenir la pollution par le cadmium	54
11.	Justification scientifique de l'adoption de restrictions et de mesures antipollution	63
	11.1 Justification scientifique de l'instauration de restrictions de l'apport et de limites légales applicables aux produits de la mer pour la protection de la santé humaine	63
	11.2 Justification scientifique des mesures visant à prévenir les risques pour les organismes marins et les écosystèmes	64
12.	Conditions requises pour la maîtrise et la réduction des effets de la pollution	66
	12.1 Ecosystèmes marins	66
	12.2 Santé humaine	67
13.	Mesures proposées pour adoption par les Parties contractantes	68
14.	Références	70

HISTORIQUE

L'un des principaux objectifs du Programme coordonné de surveillance continue et de recherche en matière de pollution dans la Méditerranée (MED POL - Phase I), qui a été lancé en 1975 à la suite de son adoption par les Etats côtiers de la région en tant que composante scientifique du Plan d'action pour la Méditerranée lors de la réunion intergouvernementale sur la protection de la mer Méditerranée contre la pollution (Barcelone, 28 janvier - 4 février 1975), consistait à compiler le plus grand nombre possible de données relatives à la qualité du milieu marin méditerranéen. Dans ce contexte, le projet pilote sur les études de base et la surveillance continue des métaux, notamment du mercure et du cadmium, dans les organismes marins (MED POL II), coordonné conjointement par la FAO et le PNUE et exécuté de 1975 à 1980, était destiné à entreprendre sur une base régionale des recherches sur les concentrations de ces métaux dans certains organismes marins. L'évaluation subséquente des données recueillies visait à fournir une base permettant de formuler les mesures de lutte recommandées, y compris certains critères de la qualité du milieu applicables à la mer Méditerranée.

L'article 5 du Protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique, adopté à la Conférence de plénipotentiaires des Etats côtiers de la région méditerranéenne sur la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique (Athènes, 12-17 mai 1980), stipule (PNUE, 1980a) que:

- a) Les Parties s'engagent à éliminer la pollution d'origine tellurique de la zone du Protocole par les substances énumérées à l'annexe I au présent Protocole.
- b) A cette fin, elles élaborent et mettent en oeuvre, conjointement ou individuellement selon le cas, les programmes et mesures nécessaires.
- c) Ces programmes et mesures comprennent notamment des normes communes d'émission et des normes d'usage.
- d) Les normes et les calendriers d'application pour la mise en oeuvre des programmes et mesures visant à éliminer la pollution d'origine tellurique sont fixés par les Parties et réexaminés périodiquement, au besoin tous les deux ans, pour chacune des substances énumérées à l'annexe I, conformément aux dispositions de l'article 15 du présent Protocole.

L'article 7 du même Protocole stipule que:

- a) Les Parties élaborent et adoptent progressivement, en collaboration avec les organisations internationales compétentes, des lignes directrices et, les cas échéant, des normes ou critères communs concernant notamment:

la qualité des eaux de mer utilisées à des fins particulières, nécessaire pour la protection de la santé humaine, des ressources biologiques et des écosystèmes.

- b) Sans préjudice des dispositions de l'article 5 du présent Protocole, ces lignes directrices, normes ou critères communs tiennent compte des caractéristiques locales écologiques, géographiques et

physiques, de la capacité économique des Parties et de leur besoin de développement, du niveau de la pollution existante et de la capacité réelle d'absorption du milieu marin.

A leur quatrième réunion ordinaire (Gênes, 9-13 septembre 1985), les Parties contractantes à la Convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution et aux Protocoles y relatifs sont convenues que, s'agissant de l'application du Protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique, le secrétariat proposerait un ordre de priorité et un calendrier réaliste pour l'élaboration de programmes et de mesures concernant au moins deux substances par année, y compris des normes communes d'émission et d'usage, comme l'exigeait la mise en application du Protocole, et que, dans l'établissement de cette proposition, priorité serait accordée aux substances énumérées à l'annexe I (UNEP/IG.65/5, III, F, 3).

Une réunion d'experts sur l'application technique du Protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique (Athènes, 9-13 décembre 1985) a approuvé un plan de travail et un calendrier de mise en application progressive du Protocole (UNEP/WG.125/10, annexe VII) qui comprenaient une évaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par le cadmium et les composés de cadmium, assortie des mesures proposées; elle a également approuvé des lignes directrices pour l'élimination, aux termes de l'article 5, de la pollution par les substances énumérées à l'annexe I du Protocole (UNEP/WG.125/10, annexe VI).

Conformément à l'accord ci-dessus et aux lignes directrices approuvées par la réunion d'experts sur l'application technique du Protocole, le présent document a été établi afin d'être transmis pour examen par le Groupe de travail sur la coopération scientifique et technique pour le MED POL et que les propositions qu'il contient soient éventuellement soumises aux Parties contractantes lors de leur prochaine réunion.

1. INTRODUCTION

Le présent document offre un tableau de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par le cadmium et les composés de cadmium; il esquisse la justification scientifique de l'instauration de mesures antipollution et recommande des mesures pour adoption par les Parties contractantes.

Le chapitre I, consacré à l'évaluation de la pollution, fournit des renseignements sur les apports en mer Méditerranée, et on y expose la nature et la répartition des sources de ces apports. On y examine également les données disponibles sur les niveaux dans le divers compartiments du milieu marin (eau de mer, sédiments, biotes, etc.) en mettant l'accent sur les niveaux enregistrés dans les organismes marins. Ce chapitre fournit aussi des renseignements sur les effets qu'exerce le cadmium sur les communautés et les organismes marins, ainsi que sur l'homme.

Le chapitre II comporte les informations disponibles sur les mesures antipollution existant au niveau national et international pour la prévention de la pollution par le cadmium. Il esquisse également la justification scientifique de l'instauration de critères de qualité du milieu ainsi que d'autres mesures antipollution, y compris des normes d'émission. En conséquence, certaines mesures sont recommandées pour adoption par les Parties contractantes.

I. EVALUATION

2. DONNEES GENERALES SUR LE CADMIUM ET LES COMPOSES DE CADMIUM AYANT TRAIT AU MILIEU MARIN ET A LA SANTE HUMAINE

Le cadmium, de poids atomique 112,40, appartient au sous-groupe IIB de la classification périodique, avec le zinc et le cuivre. Le cadmium est un élément rare et il se rencontre peu fréquemment sous forme de minéraux purs. Dans la nature, il est habituellement associé au zinc. Les sels de cadmium d'acides forts sont facilement solubles dans l'eau. A des pH faibles, les composés cadmiques sont plus solubles que sous des conditions basiques. CdO , $CdCO_3$, $Cd(OH)_2$, et CdS sont relativement insolubles, alors que CdF_2 , $CdCl_2$, $CdBr_2$, CdI_2 , $Cd(NO_3)_2$ et $CdSO_4$ sont relativement solubles; tout comme le sont les cyanures de cadmium et les amines de cadmium. Dans la nature, l'état d'oxydation prédominant du cadmium est Cd^{++} . Le cadmium libéré dans l'atmosphère est rapidement oxydé en CdO , puis il en est ôté par les précipitations ou par des retombées sèches directes. Dans les sols, le cadmium n'est pas très mobile. Il est émis à partir du sol dans les nappes phréatiques et les cours d'eau. Les sources industrielles de cadmium comprennent les opérations d'extraction minière du zinc et la galvanisation au cadmium. Les eaux usées municipales peuvent contenir des quantités importantes de cadmium (boues d'égoût et retombées d'incinérateurs). Dans l'eau douce, le cadmium est le plus souvent associé à des matières colloïdales et particulaires. Selon les calculs thermodynamiques, les formes solubles de cadmium consistent principalement en ions Cd^{++} libres et en petites quantités de $CdCl_2$ et de $CdSO_4$. Lorsqu'il atteint les milieux aquatiques marins, le cadmium subit en partie une désorption des particules et il est remplacé par des substances chélatrices. Dans la mer, les calculs thermodynamiques permettent de prévoir que 65% du cadmium soluble est présent sous forme de Cd^{++} libre, 25% sous forme de $Cd(OH)_2$, 19% sous forme de $CdCl_2$ et 1% sous forme de $CdSO_4$ (Whitefield et al., 1981). La voltamétrie par stripping anodique montre pareillement que les formes électroactives prédominent. Toutefois, 15 à 20% du cadmium présent dans les eaux côtières et jusqu'à 85% de celui présent dans les eaux estuariennes sont associés à des matières particulaires (Phillips, 1980). Par conséquent, dans l'eau de mer, le cadmium inorganique est présent sous forme de chloro-complexes et il est associé à des matières particulaires.

Le cadmium n'a pas de fonction biologique connue et, dans les biotes marins, il devrait être associé à des complexes naturels, à la métalloergothionéine ou à d'autres métalloprotéines dont la formation est provoquée par l'exposition au cadmium ou qui sont déjà présentes dans les organismes marins. Contrairement au rôle assez bien élucidé de la cadmium-ergothionéine chez les mammifères terrestres en ce qui concerne les effets toxiques, la formation et le rôle des diverses protéines se liant au cadmium identifiées dans des organismes non mammifères demeure encore très peu connu et pourrait être fort différent de celui de la métalloergothionéine chez les mammifères (Petering and Fowler, 1986).

3. SOURCES ET APPORTS EN MEDITERRANEE

Il n'a été réalisé aucune étude systématique des sources de cadmium en Méditerranée. On n'a eu connaissance de données sur des sources naturelles et anthropogènes que dans les cas où l'on observé des concentrations de cadmium qui étaient supérieures à la moyenne dans les biotes et les sédiments.

Il n'est pas possible de grouper les données générales selon qu'elles concernent les sources naturelles ou les sources anthropogènes. Par exemple, Arnold et al. (1983) estiment à environ 140 tonnes métriques (TM) par an et par million de km² la retombée atmosphérique de cadmium. Le fait que le cadmium, avec le cuivre, le plomb et le zinc, soit contenu dans les plus fines particules de l'aérosol donne à penser que ces métaux ont été injectés à haute température dans l'atmosphère où ils forment des particules très réduites au cours des processus de volatilisation et condensation.

Naples offre un exemple de la manière dont une ville peut influencer sur la retombée de métaux lourds. Palumbo et Iannibelli (1985) ont déterminé la retombée de cadmium dans les environs de Naples et ont relevé, près de Capri, d'Ischia et de Sorrento, des niveaux de 10 à 50 ng m⁻² sur une période de 30 jours, mais à proximité de la ville de Naples les niveaux étaient plus élevés: de 130 à 390 ng m⁻² sur une période de 30 jours également. Les études menées dans les alentours d'autres villes devraient révéler un schéma similaire.

Les cours d'eau véhiculent également du cadmium à partir de sources naturelles et anthropogènes. Les processus de sédimentation déposent des métaux lourds tels que le cadmium, conjointement à des matières terrigènes et biogènes, sur le fond de la mer. Ces processus de sédimentation sont très importants dans les deltas des cours d'eau mais aussi dans les zones recevant des eaux usées domestiques ainsi que des effluents et des déchets solides d'origine industrielle.

En France, les cours d'eau du bassin du Rhône ont présenté des concentrations variant de 1 à 7 ug Cd l⁻¹ (Agence du bassin du Rhône 1983). Les concentrations dans les sédiments des cours d'eau du Têt, de l'Agly, de l'Orbe et de l'Herault ont également révélé des niveaux considérables de cadmium variant de 1,9 à 4,1 ug l⁻¹ (Buscali et al. 1985). En Italie, les concentrations relevées dans les principaux cours d'eau couvrent une gamme très étroite de 0,03 à 0,08 ug Cd l⁻¹, à la seule exception de l'Entella qui est fortement contaminé et où l'on a enregistré 1,8 ug Cd l⁻¹ (Brondi et al., 1986).

El-Rayis et Saab (1985) ont étudié les teneurs en cadmium des eaux du Nil. Dans les eaux superficielles de 10 stations, ces auteurs ont décelé 0,39 ug (0,13-0,66) de Cd dissous par litre et dans les eaux du fond 0,42 (0,16-0,58) de Cd dissous par litre. La moyenne globale s'établissait à 0,4 ug de Cd dissous par litre. En postulant un déversement de 3,5 billions de m³ par an, les auteurs ont estimé que l'apport du Nil se chiffrait à 4,6 tonnes an⁻¹.

Des travaux réalisés par Chesselet et al. (1979) ainsi que par Buat-Menard et al. (1980) ont indiqué que les concentrations de métaux lourds dans les eaux du large en Méditerranée ne pouvaient seulement résulter du transport par les cours d'eau d'éléments solubilisés par l'action des agents atmosphériques sur les cristaux ainsi que de particules de composition planctonique. Ces auteurs ont signalé que les apports atmosphériques devaient constituer une source importante.

Les échanges de la mer Méditerranée avec l'océan Atlantique peuvent également jouer un rôle appréciable. Statham et al. (1985) ont relevé une anomalie négative prononcée dans la concentration de cadmium dissous, associée à la présence d'eaux méditerranéennes appauvries en nutriments (section 4.2). Ils ont également constaté que le profil de la couche supérieure de la mer d'Alboran présentait un rapport cadmium/phosphate plus élevé que celui qui est typique du profil plus en profondeur et de l'Atlantique. Les auteurs avancent que cela prouve qu'il s'effectue un apport de cadmium aux eaux superficielles de la Méditerranée. Se fondant sur leurs données, Statham et al. (1985) estiment que l'on a affaire à un transfert net de $2,6 \times 10^{-6}$ molécules-grammes de Cd par an dans l'Atlantique, ce qui est presque identique à la valeur estimée par Spivack et al. (1983).

3.1 Sources naturelles et leur répartition géographique

La cadmium est l'un des éléments rares de l'écorce terrestre. Sa concentration moyenne est d'environ $0,1 \text{ mg Cd kg}^{-1}$. Il est amplement réparti et on le trouve dans les roches schisteuses et ignées, le charbon, le grès, la pierre à chaux, les sédiments des lacs et de la mer, les sols, etc. Le tableau I présente les concentrations typiques relevées dans diverses matrices (GESAMP, 1984).

Tableau I
Concentrations de cadmium (mg kg^{-1})
dans diverses matrices de l'environnement
(GESAMP, 1984)

matrice	moyenne	intervalle de variation
Roches ignées	0,15	0,001 - 1,8
Roches métamorphiques		0,04 - 1
Roches sédimentaires		0,3 - 11
Schistes		jusqu'à 90
Argiles marines	0,4	
Phosphorites marines		60 - 340
Sol de zones rurales non polluées	1	

L'altération géologique par les agents atmosphériques et l'érosion de l'écorce terrestre libèrent et transportent le cadmium ainsi que d'autres oligo-éléments dans le milieu marin, principalement par les cours d'eau et le ruissellement de surface. Les autres sources naturelles comprennent le volcanisme des grands fonds et l'atmosphère.

En raison de l'action des agents atmosphériques, les sédiments peuvent être deux à trois fois plus riches en cadmium. Le phosphate en contient en moyenne 15 mg kg^{-1} . On peut déceler des concentrations de cadmium localisées et naturellement élevées près des gisements de minerais sulfurifères tels que la schistérite, la phosphorite, les roches ayant subi une minéralisation hydrothermale ainsi que certains gisements schisteux noirs comme ceux qui se trouvent au Royaume-Uni et en Californie. On peut en outre trouver des concentrations de cadmium supérieures à la moyenne dans certains gisements analogues en Méditerranée. On connaît également quelques minéraux de cadmium très rares tels que la greenockite (CdS), la cadmoséite (CdSe) et l'otavite (CdCo_3), mais on ne trouve des concentrations présentant un intérêt sur le plan commercial que dans les gisements de sulfure de zinc, de plomb et de cuivre. Dans tous ces gisements, le cadmium est présent en constituant une partie minime de la fraction "zinc". En général, le rapport Zn/Cd est de l'ordre de 200/1 (Stoepler, 1984).

Les sources naturelles sont donc situées dans des régions ayant des concentrations de zinc, de plomb ou de cuivre supérieures à la moyenne, autrement dit près des sites d'extraction de ces métaux (Figure 1). On peut s'attendre à des concentrations de cadmium supérieures à la moyenne dans les sédiments et les biotes de ces régions et donc aussi dans les cours d'eau qui les drainent ainsi qu'éventuellement dans le milieu marin qui leur est contigu. On cite à cet égard l'exemple de la lagune côtière de la Mar Menor (Portman) en Espagne qui est soumise aux effets d'une mine de plomb et de zinc. De Leon et al. (1985) ont signalé des concentrations de cadmium de l'ordre de 9 mg kg^{-1} PS près du rivage. Nous pouvons comparer ce niveau à ceux relevés dans des stations situées sur d'autres transversales le long de la côte comprise entre Valence et Carthagène: ces niveaux atteignent $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ PS.

3.2 Sources anthropogènes et leur répartition géographique

Les régions dans lesquelles on observe des niveaux accrus de cadmium sont généralement associées à la présence de minerais riches en zinc, d'industries métallurgiques du zinc ainsi qu'à d'autres processus de fabrication liés au zinc et aux opérations de galvanisation. Le cadmium est un sous-produit de la production du zinc, du plomb et du cuivre. La séparation primaire intervient soit grâce à des procédés pyrométallurgiques soit grâce à l'extraction par l'acide sulfurique suivie de la précipitation, conjointement à la séparation du zinc. On obtient le cadmium pur par électrodéposition ou par distillation à environ 480°C . Les principales sources anthropogènes sont constituées par les sites d'extraction de minerais, les industries métallurgiques et les sites de déversement des boues d'égoût. Les concentrations de cadmium peuvent être élevées dans les émanations des fonderies traitant des sulfures de cuivre, de plomb, de nickel et de zinc (tableau II). La contamination par le cadmium résulte également des déchets émis par les industries de galvanisation, par les usines qui produisent des peintures, et de l'utilisation de métal de cadmium dans les alliages et les soudures. L'emploi et l'origine des divers sels de cadmium organiques et inorganiques sont récapitulés sur le tableau III. Il est fréquent que les déchets provenant de ces activités soient déversés illégalement dans les réseaux d'égoûts. D'autres sources peuvent être imputables aux engrais phosphatés contaminés par du cadmium et qui sont véhiculés jusqu'à la mer par le ruissellement superficiel. La combustion de combustible libère également du cadmium dans l'atmosphère. Le charbon contient de $0,2$ à 5 mg Cd kg^{-1} et les hydrocarbures servant au chauffage en contiennent en moyenne $0,3 \text{ mg kg}^{-1}$. Des données recueillies en dehors de la Méditerranée indiquent que

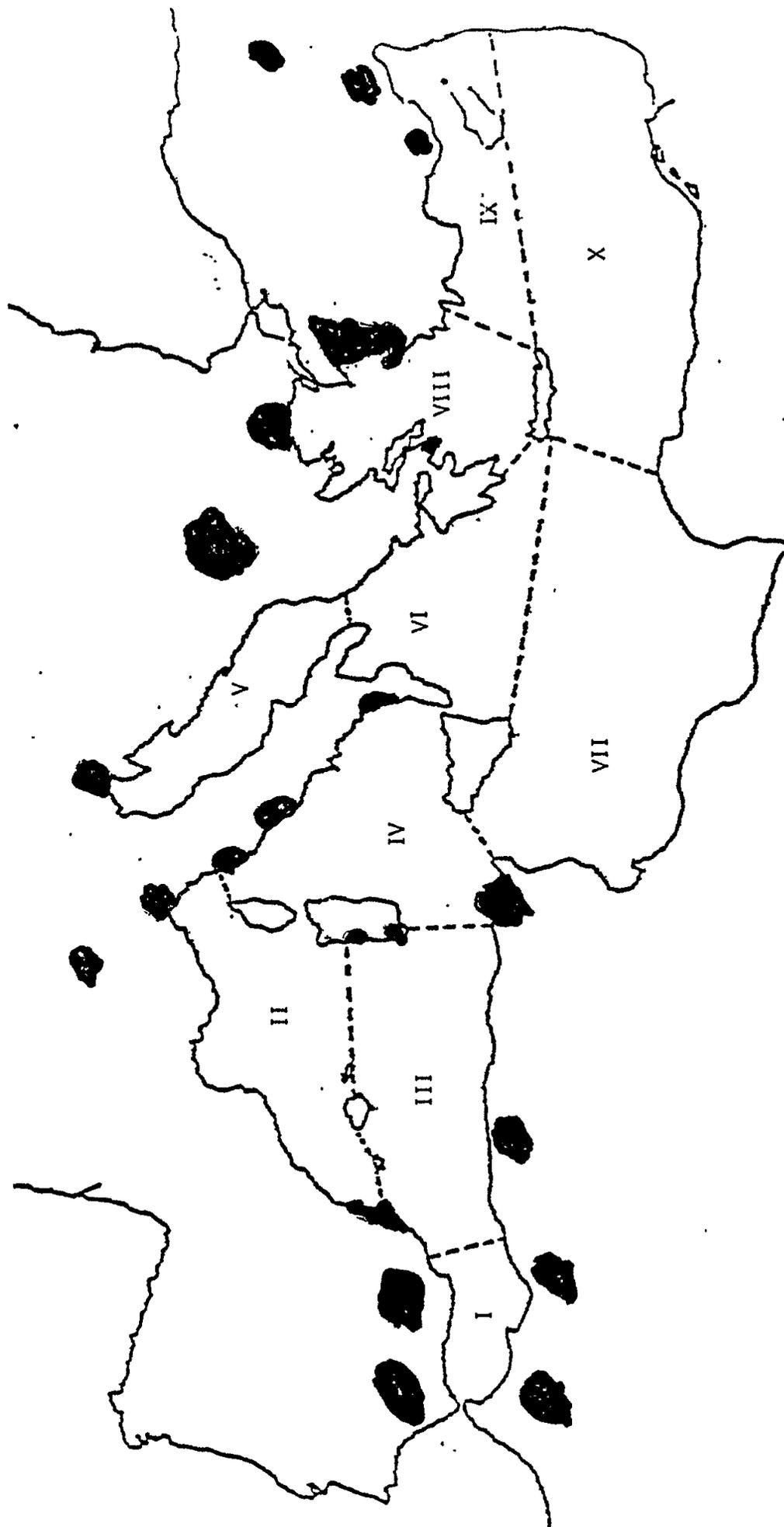


Figure 1. Carte de la Méditerranée indiquant les sites d'extraction minière du zinc, du cuivre et du plomb ainsi que les régions MED POL.

les nappes d'hydrocarbures qui sont draguées présentent des teneurs en cadmium relativement élevées (jusqu'à $17,6 \text{ mg kg}^{-1}$) (GESAMP, 1984; Stoeppler, 1984; Fassett, 1980). Il semble qu'on dispose de fort peu de données sur les diverses sources pour la Méditerranée. Des niveaux élevés (zones critiques) dans des sédiments marins proches du littoral peuvent être l'indice que des nappes draguées ont été en fait déversées des chalands.

Tableau II
Résumé des apports de cadmium (tonnes métriques an^{-1}) à
l'environnement de la Communauté économique européenne imputables
à des sources naturelles et à diverses activités industrielles
(Hutton, 1982)

	air	terre	eau
Action volcanique	20	ND	ND
Production de métaux non-ferreux			
Zn + Cd	20	200	50
Cu	6	15	ND
Pb	7	40	
Production de matières contenant du cadmium	3	90	108
Production de fer et d'acier	34	350	ND
Combustion de charbon, lignite, hydrocarbures et gaz	8 0,5	390 14,5	ND -
Elimination des déchets	31	1435	ND
Elimination des boues d'égout	2	130	33
Engrais phosphatés	-	345	62
Total	132	3010	275

ND: non décelé

Concentrations de cadmium dans les eaux usées de quatre villes de Turquie:

	moyenne	intervalle de variation
Rejets de la ville d'Iskenderum	5	0,5 - 8 ng l^{-1}
Rejets de la ville de Mersin	2	ND - 24 ng l^{-1}
Rejets de la ville d'Antalya		0,1 - 0,3 ng l^{-1}
Rejets de la ville de Marmaris	0,3	ND - 0,9 ng l^{-1}

Lorsqu'on évalue les émissions anthropogènes directes de ces sources dans le milieu marin, il est nécessaire de tenir compte de ce que les formes de cadmium énumérées sur le tableau III se transforment. On doit s'attendre à cette transformation puisque les composés cadmiques vont réagir avec d'autres éléments contenus dans les déchets déversés en même temps que ces sels de cadmium, si bien qu'il se forme divers composés et complexes organiques ou inorganiques. Lors du brassage avec l'eau de mer, les sels de cadmium provenant des émissions directes vont être transformés en chloro-complexes de cadmium, même s'ils forment déjà des complexes avec d'autres éléments organiques contenus dans les déchets. Dans l'eau de mer, des quantités variables de cadmium vont être associées à des particules.

Tableau III
Utilisations des composés cadmiques (Nriagu, 1980, adapté)

Composé cadmique	Usage
CdSO ₄	électrolyte des cellules de Weston, antiseptique et astringent, matière de base dans la production de cadmium, fongicide et bactéricide, lubrifiant
Cd(NO ₃) ₂	colorant de la porcelaine et du verre, poudre sèche de flashe photo, piles Cd-Ni
CdCl ₂	photographie, teinture et impression de calicot, essais aux bases pyridines, pyrotechnie, papier carbone
CdBr ₂	photographie, procédé de gravure, lithographie, résine époxyde
CdI ₂	photographie, lithographie, procédé de gravure
CdO	bains de galvanisation, catalyseurs, résistances de fours électriques, contacts électriques, colorants non farinants, revêtement de couleurs luminescentes, lubrifiant, ascaricide
Cd(OH) ₂	accumulateurs Cd-Ni
CdS	lubrifiant extrême-pression, instruments de radiodétection, fabrication de colorants (applications étendues), cellules d'énergie solaire, feux d'artifice (pour produire des effets bleus), éléments photosensibles, panneaux infrarouges,
CdSe	colorants (grande variété), matières phosphorées et luminescentes, lunettes aux infrarouges, lunettes de tir et métascopes
CdWO ₄	colorant lumineux
Arséniures, antimoniures et tellures de Cd	alliages et semi-conducteurs, matières phosphorées et luminescentes
Salicylate de Cd	antiseptique externe
Acétate de Cd	porcelaines et poteries (pour donner des effets chatoyants)
CdCO ₃	catalyseur
Composés organocadmiques	catalyseurs, fongicides et anthelminthiques

S'agissant des émissions anthropogènes dans le milieu non marin et des formes de cadmium véhiculées dans le milieu marin par les cours d'eau et le ruissellement terrestre, les formes originelles de cadmium subissent également des transformations analogues à celles qui se produisent pour les émissions anthropogènes dans le milieu marin. Les sels de cadmium déversés avec d'autres éléments des déchets peuvent former des complexes et des composés avec ces autres éléments. Dans l'eau douce, tout cadmium cationique libre peut former des complexes avec d'autres constituants organiques et inorganiques présents dans ce milieu. La quantité respective de cadmium en complexes et de cadmium ionique libre dépend de processus tels que l'hydrolyse, la précipitation, les échanges de ligands et d'ions, les réactions d'adsorption-désorption, la coprécipitation, les réactions d'oxydoréduction, etc. Les sédiments de fractionnement chimique ont montré que d'importantes fractions du cadmium peuvent s'y trouver sous une forme non disponible. En revanche, le cadmium apparaissant sous des conditions anoxiques peut devenir soluble si les conditions du milieu évoluent pour permettre l'oxydation.

4. NIVEAUX DE CADMIUM EN MEDITERRANEE

4.0 Qualité des données et inter-étalonnage

L'un des problèmes majeurs soulevés par la détermination des niveaux de cadmium dans l'air, l'eau de mer, les sédiments et les biotes tient à l'incertitude qui affecte l'exactitude et la précision des mesures chimiques (contrôle de la qualité). Reconnaissant qu'un contrôle insuffisant de la qualité des analyses était susceptible de compromettre le succès des projets MED POL, la FAO et le PNUE ont accepté la recommandation de la Consultation d'experts de 1975 aux termes de laquelle il convenait de parrainer un programme de contrôle de la qualité des analyses (MED POL XI : "Inter-étalonnage des techniques d'analyse et service commun d'entretien") en collaboration avec le Laboratoire international de radioactivité marine de l'AIEA, sis à Monaco. Dans le cadre de ce projet, il a été préparé et distribué des échantillons de sédiments et de divers organismes marins aux fins d'exercices d'inter-étalonnage (voir notamment: Fukai *et al.*, 1978; AIEA, 1978; AIEA, 1985). On ne dispose malheureusement d'aucune norme d'inter-étalonnage pouvant servir à l'analyse du cadmium aux faibles taux décelés dans l'eau de mer, l'eau de pluie et l'atmosphère. Cette lacune est regrettable car, en raison des concentrations extrêmement faibles de mercure dans l'eau de mer, l'eau de pluie et l'atmosphère, l'incertitude qui entoure les données est très élevée.

L'inter-étalonnage comporte deux aspects importants: la participation aux exercices accroît la confiance dans les données analytiques publiées et elle permet en outre d'améliorer la technique d'analyse utilisée puisque, très souvent, des erreurs commises ne peuvent être décelées que grâce à la participation à un exercice d'inter-étalonnage ou de comparaison avec une norme agréée. Topping (1983) fait état des enseignements tirés de plusieurs exercices d'inter-étalonnage dans le cadre des programmes de surveillance continue du CIEM. La distribution de solutions métalliques normalisées a révélé que certains analystes utilisaient des normes erronées dans leurs travaux. En ajustant pour tenir compte de ces différences de normes, on a pu réduire l'intervalle de variation des moyennes soumises pour les échantillons d'inter-étalonnage. En comparant l'intervalle des moyennes soumises par les laboratoires qui avaient participé aux trois premiers exercices, on a constaté que le coefficient de variation (CV) entre laboratoires était d'environ 40% pour une moyenne considérable de $15,1 \text{ umol kg}^{-1}$ PS. Toutefois, des niveaux plus faibles de cadmium lors du troisième et du quatrième exercices d'inter-étalonnage ont accru le CV à 75 et 87%. Le Laboratoire international de radioactivité marine (Monaco) a distribué quatre échantillons biologiques aux fins d'inter-étalonnage dans le cadre du programme MED POL. Le CV dans les différentes matrices a varié de 15 à 50% (Fukai *et al.*, 1978; AIEA, 1978; AIEA, 1980). L'inter-étalonnage d'un homogénat de moules a montré que les moyennes de 38 laboratoires, dont certains étaient méditerranéens, variaient de 0,260 à 6,225 (AIEA, 1985). Après avoir écarté les valeurs excentriques sur un plan statistique, on a admis une moyenne de $1,32 \text{ ug g}^{-1}$ comme étant la valeur de l'échantillon.

Les résultats de ces intercomparaisons montrent que les données provenant de divers auteurs ne sont pas aisément comparables et que seules peuvent être significatives d'importantes différences dans les concentrations de cadmium communiquées. Il s'ensuit que l'incertitude des concentrations dans l'eau de mer, qui se situent dans la gamme de quelques ng l^{-1} , est beaucoup plus forte que celle des niveaux bien supérieurs (ug kg^{-1}) relevés dans les sédiments et les biotes. Néanmoins, des laboratoires éprouvés peuvent également commettre des erreurs importantes dans l'analyse d'échantillons biologiques (Topping, 1983).

De nouvelles techniques d'analyse dont la sensibilité et la spécificité ne cessent de croître permettent de mesurer des oligo-éléments présents à de très faibles concentrations. Mais, dans le même temps, le risque d'obtenir des résultats erronés augmente aussi. Par exemple, lorsqu'on examine les valeurs enregistrées dans l'eau de mer, on en retire l'impression que les données plus anciennes indiquaient des valeurs plus élevées (section 4.2). En prenant davantage conscience des insuffisances de certaines méthodes d'analyse et des risques de contamination des échantillons, on est parvenu à effectuer des déterminations plus exactes. Mais on ne saurait cependant affirmer que les analyses pratiquées au cours des dernières années sont forcément plus exactes que celles pratiquées auparavant et que des niveaux plus faibles d'oligo-éléments sont nécessairement plus exacts. On n'a souvent pas assez prêté attention aux pertes survenant au cours des procédures d'analyse adoptées.

Malheureusement, bien qu'ils disposent du service d'inter-étalonnage PNUE/AIEA et de normes de référence fournies par d'autres institutions, les laboratoires n'utilisent pas tous ces facilités. Un autre inconvénient tient au fait que les résultats des exercices PNUE/AIEA sont restés anonymes et qu'il s'avère donc impossible de dire quels sont les laboratoires qui ont correctement effectué l'inter-étalonnage. De ce fait, celui qui procède à un examen d'ensemble reste sceptique sur la validité des résultats à moins que les laboratoires eux-mêmes fassent état des résultats de leur inter-étalonnage ou communiquent au moins le numéro d'identification de l'exercice PNUE/AIEA.

Il existe désormais des échantillons et normes de référence pour procéder à un contrôle de la qualité des matrices biologiques et des sédiments, et l'on n'a donc aucune excuse à n'y pas recourir. Pour les déterminations dans l'eau de mer, il n'est possible à l'heure actuelle que d'effectuer une comparaison directe d'échantillons échangés entre laboratoires bien situés, en sorte que les échantillons puissent être analysés à bref délai après l'échantillonnage. Pour les inter-étalonnages des déterminations dans l'atmosphère, des comparaisons in situ semblent être la seule possibilité qui s'offre présentement.

4.1 Air

On dispose de quelques données concernant la teneur en cadmium de l'atmosphère en Méditerranée. Au-dessus de la mer, les niveaux de cadmium dans l'air sont beaucoup plus faibles qu'au-dessus de villes comme Marseille et Monaco (tableau IV). Arnold et al. (1983) communiquent, pour la méditerranée occidentale, des concentrations moyennes de 0,45 ng Cd m⁻³ d'après les données recueillies lors de la croisière scientifique ETNA 80. Les mêmes auteurs considèrent que la valeur correspondante pour l'Atlantique Nord est de 0,13 ng.

Dans les zones hors-Méditerranée, on a relevé au-dessus de la mer des concentrations qui variaient de 0,003 à 0,6 ng m⁻³, les valeurs les plus caractéristiques se situant entre 0,01 et 0,2 ng m⁻³ (GESAMP, 1985).

Selon Arnold et al. (1983), le dépôt atmosphérique total pour la Méditerranée occidentale est de 140 MT an⁻¹ par million de km². Le GESAMP (1985) estime que le dépôt total s'établit à 10-50 ng Cd cm⁻² an⁻¹; pour l'Atlantique Nord à 5 ng Cd cm⁻² an⁻¹; pour la mer Baltique à 13-20 ng Cd cm⁻² an⁻¹ et pour la mer du Nord à 20-85 ng Cd cm⁻² an⁻¹.

Le GESAMP (1985) ne fournit aucune estimation pour le cadmium dans les précipitations du bassin méditerranéen. Pour la mer du Nord et la mer Baltique, les estimations varient de 0,3 à 1,2 ug Cd l⁻¹. Aux Bermudes, on a relevé 0,006 ug Cd l⁻¹ et à Enewetak 0,004 ug Cd l⁻¹.

On a enregistré des concentrations très élevées sur le Mt Etna (Buat-Menard et Arnold, 1978): environ 90 ng Cd m⁻³ dans le panache du volcan et 30.000 ng Cd m⁻³ au-dessus d'orifices chauds.

Tableau IV
Concentrations atmosphériques de cadmium (ng m⁻³)
au-dessus de la Méditerranée (GESAMP, 1985).

Région	n	moyenne	intervalle de variation	Référence	
Mer Tyrrhénienne	1979	9	0,4	0,07 - 1,6	Chester <u>et al.</u> , 1981
Méd. centr. + Tyrrh.	1980	19	2,1	0,2 - 6,0	Seghaier, 1984
	1982	16	0,9	0,2 - 2,4	Buat-Menard, non publié
Médit. occidentale					
PHYCEMED 1	1981	13	1,4	0,1 - 5,5	Seghaier, 1984
PHYCEMED 2	1983	15	1,6	0,4 - 0,4	Buat-Menard, non publié
Mer d'Alboran	1981	7	1,5	0,3 - 7	Seghaier, 1984
Marseille	1977-1979	200	5,9		Viala, <u>et al.</u> , 1979
Monaco	1978	30	4,5		Seghaier, 1984

Plus de 90% de l'émission totale de cadmium pour l'ensemble du globe proviennent de sources ponctuelles (fonderies et usines de traitement de métaux, incinérateurs, etc. (Nriagu, 1980). Si l'on admet que 50% des émissions anthropogènes dans l'atmosphère sont entraînées en dehors de la zone d'origine et répartis uniformément sur l'ensemble de l'hémisphère nord et que le délai de séjour du cadmium dans l'atmosphère est de 10 jours, on peut prévoir une teneur de 0,04 ng Cd m⁻³ dans les zones écartées (Nriagu, 1980). De fait, les concentrations atmosphériques de cadmium dans les sites écartés varient de 0,006 à 0,4 ng m⁻³. Dans les zones rurales, on a relevé des niveaux de l'ordre de 1 à 4 ng Cd m⁻³. Comme on pouvait le prévoir, la concentration de cadmium dans l'atmosphère des zones urbaines peut accuser une hausse prononcée avec des valeurs se situant entre 1 et 15 ng m⁻³. Dans les villes comportant d'importantes industries métallurgiques, les concentrations peuvent atteindre plusieurs centaines de ng par m³.

4.2 Eau de mer

On doit envisager avec prudence les données anciennes sur le cadmium dans l'eau de mer car, dans la majorité des cas, on ne prêtait pas une attention suffisante à l'échantillonnage et le prétraitement n'était pas réalisé dans des conditions de propreté. Au cours des dix dernières années, les chercheurs sont parvenus à la conclusion que les concentrations de cadmium dans les océans sont notablement plus faibles qu'on ne le pensait auparavant, mais comme il n'existe pas de normes pour l'eau de mer, il est difficile de comparer les données communiquées par divers auteurs. Les données plus anciennes sur les concentrations de cadmium dans les eaux du large en Méditerranée incitent à penser que les valeurs s'échelonnent de 0,05 ou moins jusqu'à 0,60 $\mu\text{g l}^{-1}$ (PNUE, 1978).

On a également constaté que le cadmium présent dans les océans mondiaux y fait l'objet de répartitions bien déterminées. Dans son étude d'ensemble des oligo-éléments contenus dans l'eau de mer, Bruland (1983) classe le cadmium comme un oligo-élément du type nutriment. Une répartition du type nutriment fait apparaître un appauvrissement de la couche superficielle et, à mesure que la profondeur croît, un enrichissement dû à la resolubilisation à partir de débris biologiques, mettant en évidence une corrélation avec les teneurs en nutriments dans les profils de profondeur. On a également relevé une répartition du type nutriment dans la mer d'Alboran et la région de l'Atlantique Nord qui lui est attenante (fig.2). De 0 à 500 m de profondeur, les concentrations de cadmium augmentent d'environ 0,002 $\mu\text{g Cd l}^{-1}$ en surface à environ 0,02 $\mu\text{g Cd l}^{-1}$ à 500 m de profondeur. Boyle et al. (1984) signalent également, pour la mer d'Alboran, des concentrations de cadmium qui sont de 0,004 $\mu\text{g l}^{-1}$ en surface et qui culminent à 0,012 $\mu\text{g l}^{-1}$ à 500 m de profondeur. En revanche, Copin-Montegut et al. (1985) n'ont pas constaté d'appauvrissement en cadmium de la couche 0-500 m dans le bassin oriental de la Méditerranée, et dans le détroit de Sicile les concentrations variaient entre 0,005 et 0,01 $\mu\text{g Cd l}^{-1}$ (soit aux alentours de 50 à 100 pmol l^{-1}). C'est seulement dans une station du détroit de Gibraltar et dans une station de l'Atlantique voisin que la concentration dans la couche superficielle jusqu'à près de 75 m de profondeur restait dans une gamme comprise entre 0,001 et 0,005 $\mu\text{g Cd l}^{-1}$, tandis que dans la station de l'Atlantique on enregistrait une hausse marquée à 0,01 $\mu\text{g Cd l}^{-1}$.

Dans la station du détroit de Gibraltar, la hausse n'était pas aussi importante (fig.3). A titre de comparaison, Bruland et al. (1978) ont constaté un appauvrissement qui débutait à 0,015 $\mu\text{g Cd l}^{-1}$ à la surface d'une station du Pacifique Nord-Est, puis la concentration atteignait environ 0,1 $\mu\text{g l}^{-1}$ à une profondeur approximative de 600 m, pour rester ensuite constante à cette valeur jusqu'à une profondeur de 2500 m. L'exemple de l'Atlantique Nord montre que la concentration de cadmium presque constante relevée sur la verticale de profondeur pour cet océan est environ 5 fois plus faible que sur le profil correspondant du Pacifique Nord-Est.

Le tableau V récapitule les données plus récentes sur les teneurs en cadmium des eaux du large en Méditerranée. On a également mentionné les méthodes d'analyse utilisées par les auteurs puisqu'elles peuvent influencer sur les résultats. Les données tirées de la surveillance continue exercée en Yougoslavie, dans le nord de l'Adriatique, de 1979 à 1985, indiquent que les concentrations de cadmium déterminées par la méthode ASV variaient de 1 à 74 ng l^{-1} à pH 2 et de 2 à 28 ng l^{-1} à pH 8.

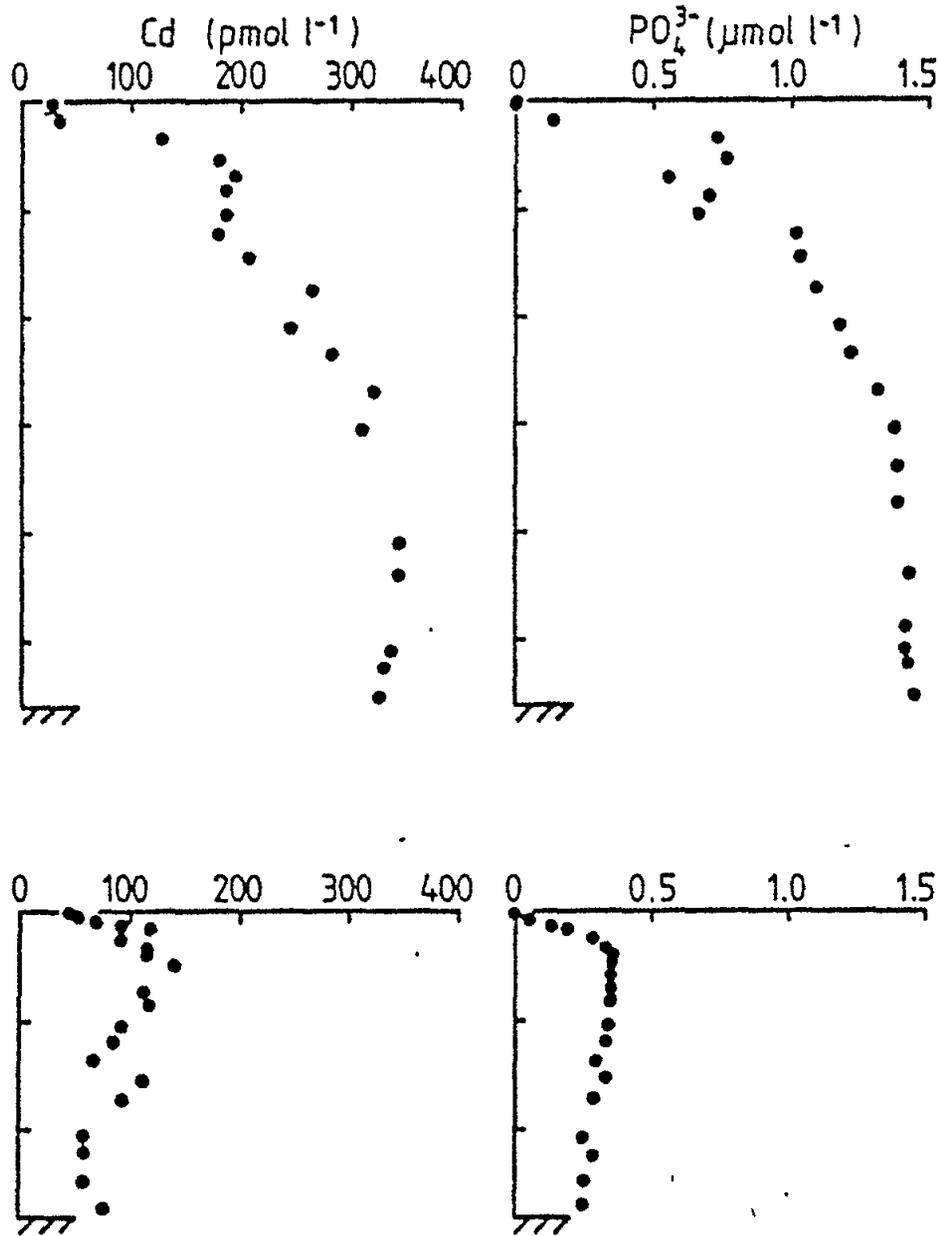


Figure 2. Profils verticaux de cadmium dissous et de phosphate réactif (Statham *et al.*, 1985) (les courbes du haut ont trait à des stations de l'Atlantique; celles du bas à des stations de la Méditerranée).

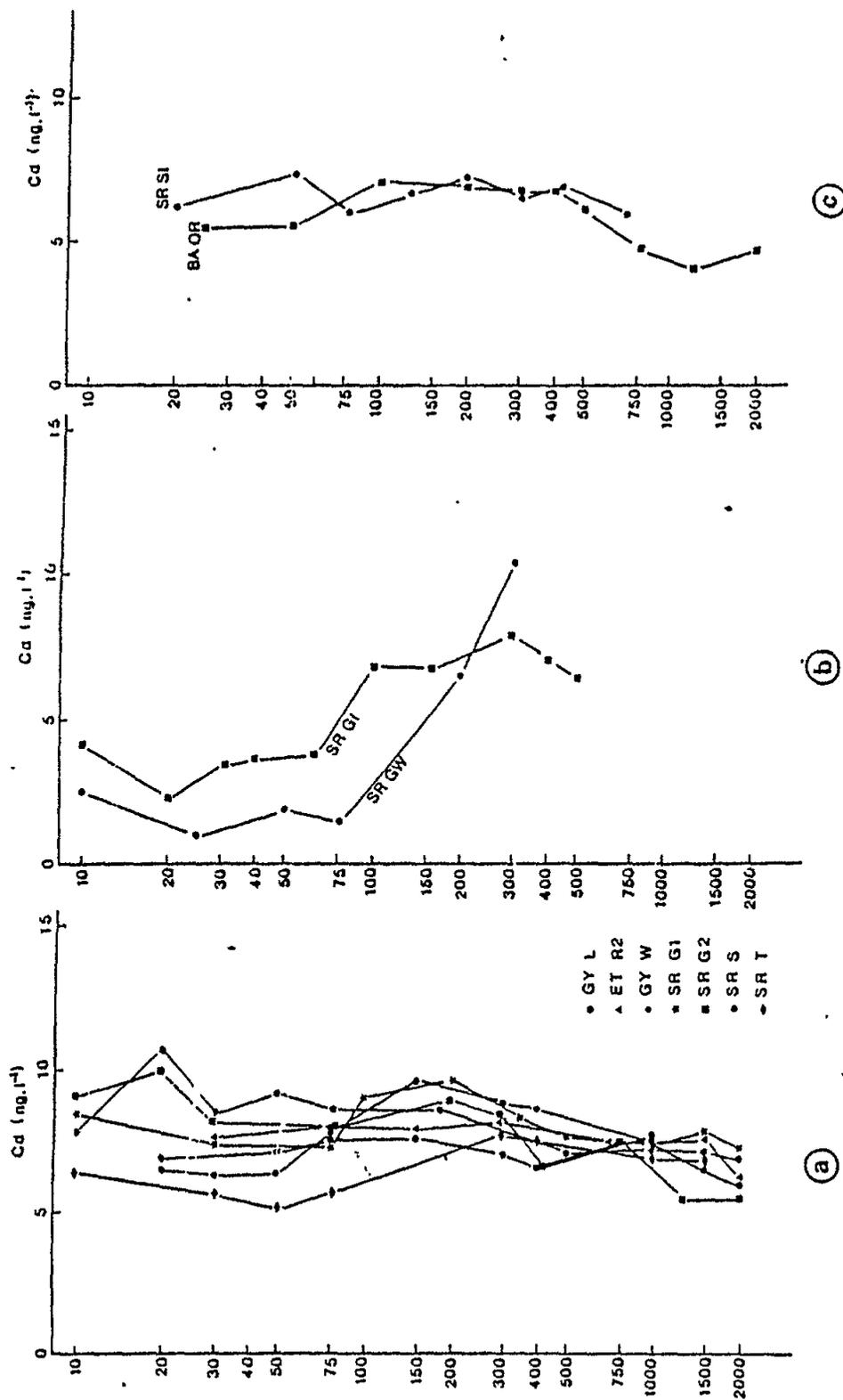


Figure 3. Répartition verticale du cadmium: a) dans le bassin occidental; b) dans le détroit de Gibraltar (SRGI) et dans la partie attenante de l'Atlantique (SRGW, à 30 km au nord-ouest de Tanger); c) dans le détroit de Sicile (SR SI) et à 120 km au sud de Syracuse (BAOR) (Copin-Montegut et al, 1985).

Tableau V
Concentrations de cadmium dans des eaux du large en Méditerranée
(ug l⁻¹)

Région	Méthode	Cd	Référence
II	ASV	0,15	Huynh-Ngoc et Fukai, 1979
	ASV	0,11	Huynh-Ngoc et Fukai, 1979
IV	ASV	0,11	"
	ASV	0,05-0,09	Nurenberg, 1977
V	"ionique" ASV	0,004	Branica <u>et al.</u> , 1985
	"total" ASV	0,007	"
VI-VII	ASV	0,15	Huynh-Ngoc et Fukai, 1979
VIII	ASV	0,07	"
X	ASV	0,04	"
<u>Données récentes</u>			
I-II		0,004	Boyle <u>et al.</u> , 1984
V	"ionique" ASV	0,003	Branica <u>et al.</u> , 1985 (Croisière Mohorovicic)
	"total" ASV	0,015	Branica <u>et al.</u> , 1985 (Croisière Mohorovicic)
	"ionique" ASV	0,01	Branica <u>et al.</u> , 1986 (pleine mer 1983-86)
	"total" ASV	0,017	Branica <u>et al.</u> , 1986 (pleine mer 1983-86)
IV-VI-VII		0,010	Boyle <u>et al.</u> , 1984
II	Dowex/ Extraction/AAS	0,06	Frache <u>et al.</u> , 1980,
II		0,008	Copin-Montegut <u>et al.</u> , 1985
II	DPASV, dissous	0,006 (0,0024-0,012)	Seritti <u>et al.</u> , 1986
	particulaire	0,0012 (0,00054-0,009)	Seritti <u>et al.</u> , 1986
III	ASV	0,005-0,010	Laumond <u>et al.</u> , 1983
Méditerranée	Extraction Freon AAS ou ASVO	0,017±0,007	Kremling et Petersen, 1981

Pour les régions, se reporter à la figure 1.

Les concentrations de métaux lourds, notamment dans les eaux côtières, peuvent dépendre de divers facteurs: variabilité de l'apport, brassage de différentes masses d'eau, processus de transport et de dilution, activité biologique, etc. Ainsi, il est assez difficile de procéder à la comparaison et à l'interprétation des teneurs en cadmium relevées dans l'eau de mer. En outre, ce sont généralement des fractions différentes de la concentration totale de métal lourd qui sont déterminées selon les méthodes d'analyse utilisées. Lorsque l'on compare des données sur les métaux lourds, il incombe au moins d'envisager les valeurs correspondant aux formes totale, dissoute et particulaire, et il serait également préférable de déterminer les diverses formes chimiques du métal étudié qui sont présentes.

Huynh-Ngoc et Fukai (1979) ont fait part des concentrations moyennes de cadmium dissous enregistrées dans diverses régions de la Méditerranée: elles varient de 0,04 à 0,15 $\mu\text{g l}^{-1}$, avec une moyenne de $0,13 \pm 0,02 \mu\text{g l}^{-1}$ pour les eaux du large de la Méditerranée. Cependant, Laumond et al. (1983) ont pour leur part signalé des valeurs beaucoup plus faibles pour la Méditerranée occidentale (0,005 à 0,10 $\mu\text{g l}^{-1}$). En mer Tyrrhénienne, les teneurs en Cd des eaux superficielles varient de 0,05 à 0,09 $\mu\text{g l}^{-1}$ (Nurenberg, 1977). Kremling et Petersen (1981) communiquent également des concentrations plus faibles et sont d'avis que la moyenne des eaux de pleine mer s'établit à $0,017 \pm 0,007 \mu\text{g Cd l}^{-1}$.

Le CIEM (1980) a fait état de valeurs comprises entre 0,001 et 0,10 $\mu\text{g l}^{-1}$ dans les eaux océaniques. Ces valeurs sont très voisines de celles relevées en Méditerranée.

Pour les eaux côtières, on signale des concentrations de cadmium importantes, atteignant 1,4 $\mu\text{g l}^{-1}$, soit considérablement accrues par rapport aux valeurs de 0,004 à 0,017 $\mu\text{g l}^{-1}$ récemment communiquées pour les eaux de pleine mer, en Méditerranée (tableau VI). Pour le moment, en l'absence d'inter-étalonnage pour le cadmium, il est difficile de déterminer avec certitude si ces concentrations élevées sont réelles ou si elles résultent d'une contamination survenant au cours de l'échantillonnage et de l'analyse. Il semble toutefois que certaines zones côtières de l'Espagne et de l'Italie présentent des teneurs en cadmium plus élevées que les zones du large (tableau VI).

Breder et al. (1981) ont relevé de légères hausses des concentrations de cadmium en se déplaçant du large vers l'embouchure de plusieurs estuaires italiens. Les concentrations naturelles, oscillant de 0,004 à 0,008 $\mu\text{g l}^{-1}$, s'élevaient à 0,016, 0,029 $\mu\text{g l}^{-1}$ au sein des estuaires. En revanche, Fukai et Huynh-Ngoc (1976), en étudiant les teneurs en cadmium des eaux côtières et plus au large de la zone II n'ont observé aucune différence significative, excepté dans les aires affectées par de forts apports anthropogènes. Dans les eaux côtières et plus au large de la mer Ligurienne, il n'a pas été constaté de différences systématiques dans les teneurs, bien que certaines stations proches de sources d'apport aient présenté des niveaux considérablement plus élevés (Frache et al., 1980; Baffi et al., 1983; 1984). Grancini et al. (1976) ont enregistré de fortes teneurs en cadmium dans la mer Adriatique. Leurs résultats nécessitent d'être confirmés.

Aboul Dahab et al. (1985) font part des effets de la libération de cadmium par un drain agricole. A proximité de la côte, les concentrations variaient de 160 à 190 ng l^{-1} pour le cadmium dissous alors qu'on relevait une valeur de 17 ng l^{-1} pour le cadmium colloïdal et une gamme de 36 à 42 ng l^{-1} pour le cadmium particulaire. Plus au large de la côte, les concentrations se décomposaient de la manière suivante: 70-110 ng de Cd dissous l^{-1} , 16 ng de Cd colloïdal l^{-1} et 18-23 ng de Cd particulaire l^{-1} .

4.3 Sédiments

En Méditerranée, les niveaux de cadmium sédimentaires ont fait l'objet d'études plus poussées dans les eaux côtières que dans les eaux de pleine mer. Les concentrations de cadmium dans les sédiments ne dépendent pas seulement des apports polluants mais aussi de facteurs tels que la teneur en carbone organique, les caractères minéralogiques, la taille des grains et les vitesses de sédimentation.

Tableau VI
Concentrations de cadmium dans les eaux côtières de la Méditerranée
(ug l⁻¹)

Région	Méthode	Cd	Référence
I			
-Embouchure du Quadalhorce, Malaga	AAS	0,14-0,27	Aviles <u>et al.</u> , 1986
II			
-Eaux côtières	ASV	0,01-0,8	Fukai et Huynh-Ngoc, 1976
-Mer Ligurienne	Dowex A-1/AAS	0,03	Frache <u>et al.</u> , 1980
-Lagune du Var, France	APDC extraction/ AAS	0,9	Chabert et Vicente, 1981
-Estuaires italiens	Filtration/ASV	0,004-0,029	Breder <u>et al.</u> , 1981
-Lagunes, Espagne	Freon Tf extraction/AAS	0,040-0,09	De Leon <u>et al.</u> , 1983
-Côte ligure, Italie	Filtration/Dowex A-1/AAS		
	Dissous	0,002-1,4	Baffi <u>et al.</u> , 1983; 1984
	Particulaire	0,06	"
IV			
-Embouchure du Tibre	AAS	0,1-0,6	Pettine <u>et al.</u> , 1982
V			
-Mer Adriatique	NAA	1-36	Grancini <u>et al.</u> , 1976
-Canal de Limisky	"ionique" ASV	0,003	Branica <u>et al.</u> , 1985
	"total" ASV	0,015	Branica <u>et al.</u> , 1985
-zone côtière 1983-86	"ionique" ASV	0,01	Branica <u>et al.</u> , 1986
	"total" ASV	0,017	Branica <u>et al.</u> , 1986
VI			
-Côtes de Sicile	Dissous	0,01-0,47	Alpha <u>et al.</u> , 1982
	Particulaire	0,02-0,13	
VIII			
-Golfe Saronique, Grèce	ASV	0,15-0,70	Huynh-Ngoc et Zafiropoulos, 1981
-Grèce du Nord	APDC-MIBK	0,16-0,52	Fytianos et Vasilikiotis, 1983
-Baie d'Izmir, Turquie	Extraction/AAS	0,01-0,03	Gücer et Yaramaz, 1980

Pour les régions, se reporter à la figure 1.

La détermination analytique des métaux lourds dans les sédiments implique dans un premier stade que l'on procède à la solubilisation de l'échantillon. Les chercheurs ont recours, selon les cas, à toute une série de réactifs, généralement acides, depuis la solubilisation totale par $\text{HF-HClO}_4\text{-HNO}_3$ jusqu'à la simple extraction par HCl dilué. Certains chercheurs ont analysé l'ensemble de l'échantillon sédimentaire, d'autres une fraction inférieure à 200, 63 ou 5,5 μm . Il est manifeste qu'en raison même de ces différences dans les méthodologies adoptées les données sur le cadmium dans les sédiments ne se prêtent pas facilement à une comparaison.

La répartition des concentrations de métaux lourds déterminées sur l'ensemble de l'échantillon ne constitue qu'un premier pas dans l'identification des zones contaminées par des activités industrielles ou urbaines. En étudiant les concentrations de métaux lourds dans des sédiments du nord de l'Adriatique, Donazzolo et al. (1984a et b) ont constaté que celles-ci dépendaient de la composition en fractions fines du sédiment, de la superficie spécifique et du niveau d'accumulation dans la fraction de moins de 63 μm (pélite). Ces auteurs signalent que 74 à 86% de la teneur totale en cadmium est fixée sur la fraction pélitique. Lorsque l'on compare les concentrations sédimentaires on se heurte également à une autre difficulté: il s'agit de déterminer quelles valeurs naturelles de base on doit retenir pour la zone considérée. Ces valeurs vont dépendre de facteurs tels que la taille des grains, la teneur en carbone organique et les caractères minéralogiques.

Dans les publications plus anciennes, on signalait des concentrations variant de 0,1 à 2,3 $\mu\text{g g}^{-1}$ dans les sédiments de la mer Méditerranée (1978). Les données communiquées depuis 1978 sont résumées sur le tableau VII. Il en ressort que les concentrations minimales oscillent de 0,1 à 10 $\mu\text{g g}^{-1}$. D'après des calculs effectués à partir d'échantillons de carottes sédimentaires, Donazzolo et al. (1984a) font état d'une valeur naturelle de base probable de 1,2 $\mu\text{g Cd g}^{-1}$. Frigiani et Girodani (1983) relèvent des concentrations de 0,5-2,5 $\mu\text{g g}^{-1}$ dans des sédiments proches du littoral, et Voutsinou-Taliadouri (1983) une valeur de 0,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ pour des sédiments de la mer Egée. Une concentration naturelle probable doit se situer dans une fourchette de 0,1 à 2,5 $\mu\text{g g}^{-1}$. Récemment, Whitehead et al. (1985) se sont employés à estimer la concentration naturelle de base. Leur base de données consistait en celles de Donazzolo et al. (1984b) (échantillons soumis à lixiviation par l'acide nitrique) et de Voutsinou-Taliadouri (1983) qui n'a décelé que des niveaux de 0,4 $\mu\text{g Cd g}^{-1}$ PS. Whitehead et al. (1985) ont avancé comme concentration naturelle une valeur de 0,15 $\mu\text{g Cd g}^{-1}$ PS de sédiment.

D'après les résultats de la croisière de la Calypso tout au long du littoral méditerranéen, la moyenne s'établirait à 0,13 $\mu\text{g Cd g}^{-1}$ PS (gamme de variation: 0,035 à 0,56 $\mu\text{g Cd g}^{-1}$ PS) (Whitehead et al., 1985). Il a été possible, en une circonstance, de comparer les données de la croisière de la Calypso avec celles de Donazzolo et al. (1981). Les sept échantillons de Donazzolo et al. (1981) prélevés en 1981 autour de la station d'échantillonnage de la Calypso en 1977 avaient des teneurs en cadmium environ 10 fois plus élevées que l'échantillon prélevé dans ce dernier cas quatre ans plus tôt. Le prétraitement différent utilisé dans l'un et l'autre cas ne pouvait expliquer un écart aussi important. Il ressort nettement des données de Donazzolo et al. (1984b) que les plus fortes teneurs en cadmium sont décelées dans des sédiments situés en face des rejets de la ville de Venise.

Tableau VII
Concentrations de cadmium dans des sédiments de la Méditerranée
(ug g⁻¹ PS)

Région	Méthode	Cd	Référence
II			
-Lagune du Var, France	HF-HClO ₄ -HNO ₃	3,7	Chabert et Vicente, 1981
-Lagune côtière,	< 63um	10-32	De Leon <u>et al.</u> , 1983
-Côte espagnole	Conc. HNO ₃	0,1-0,3	Peiro <u>et al.</u> , 1983
-Delta de l'Ebre	HNO ₃	0,12-0,37	Obiols et Peiro, 1981
-Delta de l'Ebre	HNO ₃	0,04-2,1	Obiols <u>et al.</u> , 1985
-Etang de Salses-Leucate	< 63 um	5,5	Buscail et Cauwet, 1985
-Etang de Bages-Sigean	< 63 um	6	Buscail <u>et al.</u> , 1985
-Etang de Thau	< 63 um	4	Buscail <u>et al.</u> , 1985
-Delta du Rhône	HNO ₃ -HClO ₄	0,25-5	Added <u>et al.</u> , 1981;
-Delta du Rhône		0,3- 0,5	Span <u>et al.</u> , 1985
-Marseille	< 200um HCl-HNO ₃	1,8-3	Arnoux <u>et al.</u> , 1981
-Cannes	< 63um HNO ₃ - H ₃ PO ₄ -HCl	1,8-7	Ringot, 1983
-Golfe de Nice	HNO ₃ -HCl	0,7-2,4	Flatau <u>et al.</u> , 1983
-Estuaires italiens	HNO ₃ -HCl	0,21-0,55	Breder <u>et al.</u> , 1981
	HNO ₃	0,7-1,7	Frignani et Giordani, 1983
III			
-Portman	HNO ₃ -H-péroxyde	jusqu'à 10,4	De Leon <u>et al.</u> , 1985
-Castellon-Guardamar	"	ND-0,5	"
IV			
-Sédiments proches du littoral	HNO ₃	0,5-2,5	Frignani et Giordani, 1983
V			
-Delta du Pô	HNO ₃	0,16-1,7	Fascardi <u>et al.</u> , 1984
-Golfe de Trieste		0,3-5,3	Majori <u>et al.</u> , 1979
-Golfe de Venise	HNO ₃	0,1-3,1	Angela <u>et al.</u> , 1981
-Baie de Mali Ston, Yougoslavie		0,1-0,2	Vukadin <u>et al.</u> , 1985
-Nord de l'Adriatique	-	0,05-5,6 1984a, 1984b	Donazzolo <u>et al.</u> ,
-sédiments proches du littoral	HNO ₃	0,80-1,2	Frignani et Giordani, 1983
VI			
-Golfe de Patras, Grèce	HF-HNO ₃ HClO ₄	-	Varnavas et Ferentinos, 1983
-Golfe de Catania	HNO ₃	2,2-4,6	Castagna <u>et al.</u> , 1982
-Sédiments proches du littoral	HNO ₃	0,6-1,1	Frignani et Giordani, 1983
VIII			
-Golfe Thermaïque - Kavala Grèce,	63um HNO ₃	0,6-1,1	Fytianos et Vasilikiotis, 1983
-Golfe Thermaïque Grèce	45um HNO ₃	0,40-2,5	Voutsinou-Taliadouri, 1983
Industries	0,55	(0,45-1,15)	Voutsinou-Taliadouri
Axios (fleuve) (1983)	2,5	(0,45-8,5)	et Varnavas 1986
Axios (fleuve) (1985)	3,7		
Aliakmon (fleuve)	0,4		
-Golfe Pagasitique, Grèce	45um HNO ₃	0,4	Voutsinou-Taliadouri et Varnavas 1986

Tableau VII (suite)

Région	Méthode	Cd	Référence
-Est de la mer Egée eaux proches du littoral	HNO ₃	0,4	Voutsinou-Taliadouri, 1983
-Baie d'Izmir	HCl-HNO ₃	0,2-40	Uysal et Tuncer, 1985
-Baie de Guelbahce	HCl-HNO ₃	1,4-14	Uysal et Tuncer, 1985
X			
-Baie de Haïfa	<250um	0,4-2,5	Krumholz et Fleischer, 1985
-Alexandrie		2,8	El Sökkary, 1979
-Baie d'Abu Kir, Egypte	HNO ₃	2	Saad <u>et al.</u> , 1981
-Damiette, estuaire, Egypte	HNO ₃	0,16-2	Saad et Fahmy, 1985
-Port ouest, Alexandrie	HNO ₃ -HClO ₄	7-64	Saad <u>et al.</u> , 1981
XIII			
-Mer Noire, près du littoral, plus au large du littoral	HNO ₃	1,3-4,8	Pecheanu, 1983
Méditerranée		2,8	Pecheanu, 1983
		0,1-2,3	PNUE, 1978

Dans d'autres cas où les échantillons étaient prélevés à proximité de sources d'émission, industrielles ou urbaines, on a signalé des teneurs en cadmium qui variaient de 0,3 à 10 ug g⁻¹. Badie et al. (1983) ont tracé les courbes de niveau des concentrations de cadmium autour de l'embouchure du Rhône (fig. 4). On peut s'attendre à des schémas de répartition semblables pour d'autres embouchures de cours d'eau et déversoirs industriels. Les diverses lagunes qui jalonnent le littoral du golfe du Lion, en France, sont également fortement polluées par le cadmium (tableau VII). Voutsinou-Taliadouri (1983), Voutsinou-Taliadouri et Varnavas (1986) ont enregistré des niveaux élevés près de sources polluantes et des niveaux faibles dans des zones non polluées (tableau VII). Il ressort avec évidence des données que le cours de l'Axios constitue la principale source de cadmium. De très fortes concentrations (32-64 ug g⁻¹) ont été signalées pour des sédiments de lagunes espagnoles (De Leon et al., 1983), pour la baie d'Izmir (Uysal et Tuncer, 1985) et pour le port d'Alexandrie (Saad et al., 1981).

De toute évidence, les concentrations de cadmium dans les sédiments côtiers de zones recevant des effluents industriels, des déchets solides et des eaux usées domestiques, ainsi que dans les deltas et estuaires de cours d'eau, sont considérablement supérieures aux valeurs naturelles de base en Méditerranée. Les concentrations communiquées par les chercheurs ne dépendent pas seulement du degré effectif de pollution par les métaux lourds dans la zone considérée, mais aussi de la méthode d'extraction utilisée ainsi que de la proximité des stations par rapport aux sources d'apport. Il va de soi que les valeurs très élevées relevées dans certains cas ne sont pas représentatives de l'ensemble des zones étudiées.

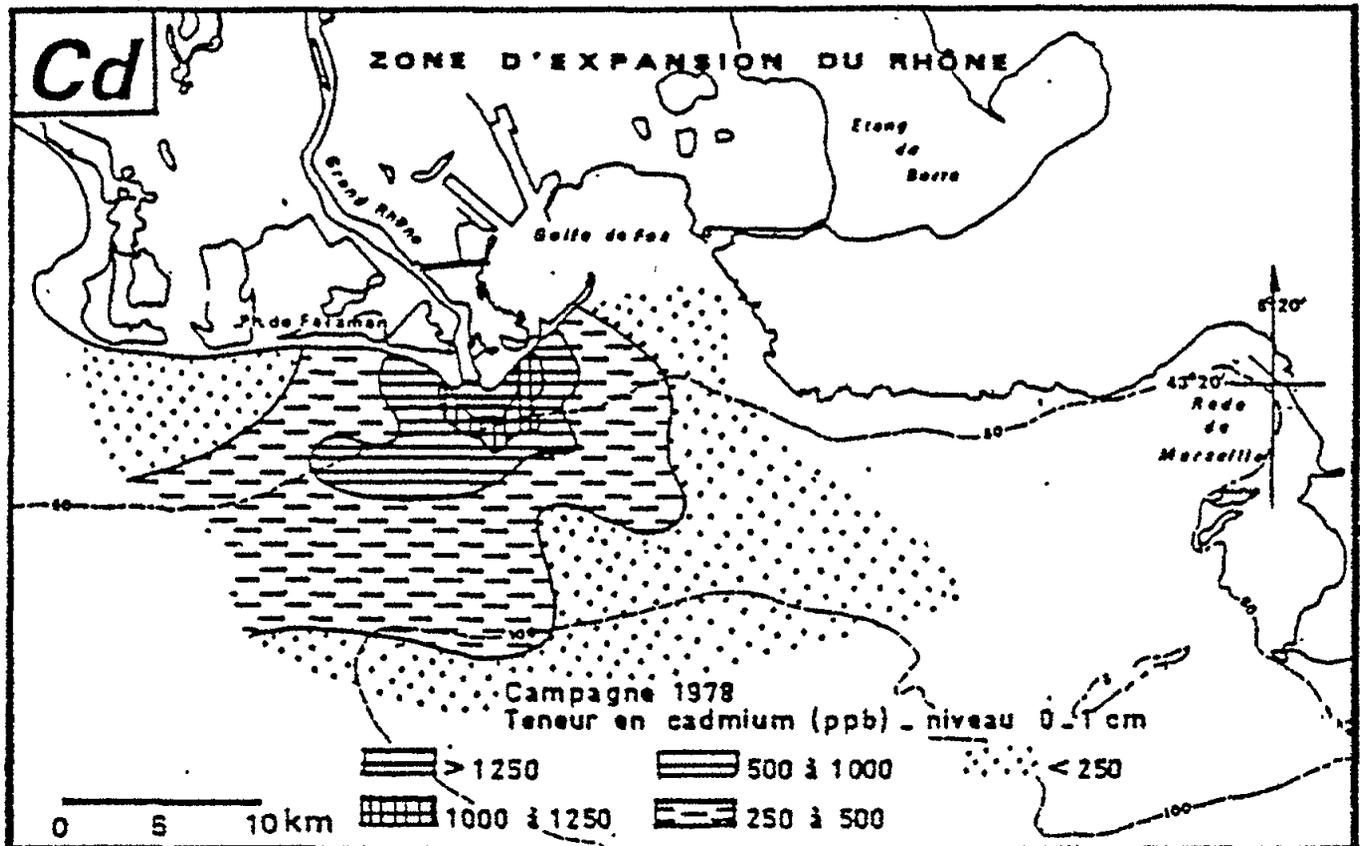


Figure 4. Répartition horizontale du cadmium au large du delta du Rhône (Badie et al. 1983).

4.4 Biotes

Les concentrations de cadmium dans un organisme dépendent de divers facteurs liés à l'environnement, et notamment: de la teneur en cadmium de l'eau de mer, de la position de l'organisme au sein de la chaîne alimentaire et, en particulier, des formes chimiques de cadmium auxquelles l'organisme est exposé (voir section 5.2). Les teneurs en cadmium peuvent varier selon les espèces biologiques et, au sein d'une même espèce, selon le tissu étudié. En d'autres termes, pour comparer valablement les teneurs en cadmium de biotes provenant de localisations différentes, il convient d'envisager le même tissu d'une même espèce biologique. De fait, Lafaurie et al. (1981) ont enregistré dans *Mullus barbatus* des teneurs en cadmium dont les variations étaient les suivantes selon les tissus: d'une valeur en deçà du seuil de détection à environ $40 \text{ ug Cd kg}^{-1} \text{ PS}$ dans le muscle; de 20 à $130 \text{ ug Cd kg}^{-1} \text{ PS}$ dans les gonades; de 50 à $280 \text{ ug Cd kg}^{-1} \text{ PS}$ dans le rein; et de 500 à $1200 \text{ ug Cd kg}^{-1} \text{ PS}$ dans le foie. On voit donc que le muscle présentait la concentration minimale et le foie la concentration maximale. Les auteurs ont également constaté que la concentration de cadmium variait au cours de l'année.

En procédant à une revue d'ensemble des teneurs en cadmium d'organismes hors-Méditerranée appartenant à des niveaux trophiques différents, Bernhard et Andreae (1984) se sont aperçu que le cadmium est l'un des oligo-éléments dont la concentration reste approximativement constante ou décroît légèrement en fonction de la taille du spécimen. Les teneurs en cadmium commencent à croître à partir du plancton; elles atteignent un pic dans les crustacés; puis elles retombent dans les poissons carnivores. On possède peu d'études sur la relation "concentration de cadmium/taille" en Méditerranée. Hornung et Oren (1981) font état d'une relation inverse entre les teneurs en cadmium (mais aussi en cuivre, plomb et zinc) de Donax trunculus et la taille des spécimens de cet organisme recueillis en Israël. Majori et al. (1979) ont également établi que la relation "cadmium/taille" était parfois négative dans Mytilus galloprovincialis.

Pour évaluer les risques encourus par les personnes consommant des produits de la mer, il convient d'analyser avant tout le tissu musculaire (filets) des poissons et les parties comestibles des autres produits de la pêche.

La base de données homogènes la plus importante sur les teneurs en cadmium total dans la Méditerranée a été recueillie dans le cadre du projet pilote PNUE/FAO sur les études de base et la surveillance continue de métaux, notamment du mercure et du cadmium, dans les organismes marins (MED POL II) (Série des rapports techniques du PAM, nos 2 et 9). Les participants au projets étaient conscients qu'il fallait établir certains critères si l'on voulait rendre l'étude efficace. En premier lieu, tous les participants devaient procéder à l'inter-étalonnage avec les matériaux de référence distribués par l'AIEA (voir section 4.0). Etant donné que l'on ne peut comparer diverses espèces et divers spécimens d'une même espèce qui sont d'une taille différente et qu'en outre divers tissus d'un même spécimen peuvent présenter des teneurs dissemblables en cadmium, il n'est possible de confronter les résultats de la surveillance continue que si la gamme des tailles et les tissus analysés ont bien été spécifiés. Dans le choix des espèces devant faire l'objet d'une surveillance continue, on tenait compte de l'ample répartition de ces espèces en Méditerranée et on prenait soin d'étudier les tissus comestibles:

- Moules (Mytilus galloprovincialis): longueur de la coquille: 4-5 cm; parties molles d'un spécimen ou échantillon composite de 10 moules sans le liquide palléal; et
- Rouget barbet (Mullus barbatus): longueur à la fourche: 10-15 cm; filets de spécimens distincts ou échantillon composite des filets de 6 spécimens.

Comme on avait signalé de fortes concentrations de cadmium dans le thon et l'espadon, il était recommandé d'analyser aussi des spécimens de thon rouge (Thunnus thynnus) pour y déterminer le cadmium chaque fois que l'on pouvait s'en procurer, et sans tenir compte de leur taille. La présente évaluation repose avant tout sur les données communiquées par les instituts participant au projet pour autant qu'elles concernent les teneurs en cadmium des organismes marins. Il a été tenu compte des résultats de l'exercice d'inter-étalonnage, et certaines données ont été exclues de l'analyse statistique. Il convient de souligner que les concentrations moyennes communiquées ne devraient pas être considérées comme des valeurs moyennes représentatives d'une région donnée ou de l'ensemble de la Méditerranée.

La plupart des échantillons de moules ont été prélevés dans des zones côtières recevant des effluents industriels ou des eaux usées domestiques; il se peut donc qu'ils présentent des teneurs en cadmium supérieures à celles d'organismes vivant dans la même zone mais qui ne sont pas exposés à de fortes concentrations locales de cadmium dans l'eau de mer. On constate que les valeurs relevées varient considérablement. Parfois, les écarts types sont plus importants que les moyennes arithmétiques auxquelles ils correspondent.

4.4.1 Plancton

Il n'a été publié que peu de données sur les teneurs en cadmium du plancton. Fowler (1985), dans une synthèse des diverses données obtenues avec du plancton mélangé capturé à l'aide de filets qui différaient par le calibre de leurs mailles (60-500 μm) lors de croisières effectuées en 1975 et 1977, a relevé des moyennes qui variaient de 1,8 à 2,9 $\mu\text{g Cd g}^{-1}$ PS pour des zones pélagiques, avec des déterminations variant de 0,4 à 4,6 $\mu\text{g Cd g}^{-1}$ PS pour des spécimens distincts. Dans les zones côtières, les moyennes variaient de 0,6 à 2,5, avec une gamme de 0,3 à 11 $\mu\text{g Cd g}^{-1}$ PS pour les déterminations dans des spécimens individuels. Pour les euphausiacés, on enregistrait de 0,4 à 0,66 $\mu\text{g Cd g}^{-1}$ PS. Pour Anomalocera patersoni, Policarpov et al. (1979) ont dosé 1,4 $\mu\text{g Cd g}^{-1}$ PS dans les mâles et 1,6 $\mu\text{g Cd g}^{-1}$ PS dans les femelles.

Haerstedt-Romeo et Faumond (1980), Haerstedt-Romeo (1982) ont constaté que, dans du plancton prélevé au large du littoral (filet à mailles de 200 μm) dans le bassin liguro-provençal ($n = 18$), la moyenne était de 1,7 $\mu\text{g Cd g}^{-1}$ PS (fourchette: 0,5-3,4 $\mu\text{g Cd g}^{-1}$ PS) et que dans des zones au large du littoral soumises à la pollution par des eaux usées et d'autres sources d'émission des baies de Nice et de Cannes ($n = 29$) elle était de 2,4 $\mu\text{g Cd g}^{-1}$ PS (fourchette: 1-4,9 $\mu\text{g Cd g}^{-1}$ PS).

4.4.2 Algues marines

Il ne semble pas y avoir de données sur les algues puisqu'aucune espèce n'était prévue dans le programme de surveillance continue.

4.4.3 Crustacés

On ne dispose que de quelques données sur les crustacés (tableau VIII). Bezaré et al. (1985) ont analysé le décapode Calocaris macandreae. La teneur en cadmium de l'abdomen variait de 210 à 490 $\mu\text{g Cd kg}^{-1}$ PF. Uysal et Tuncer (1983) communiquent deux concentrations pour Penaeus kerathurus: 180 et 210 $\mu\text{g Cd kg}^{-1}$ PS. Capelli et al. (1983) ont relevé dans Nephrops norvegicus une moyenne de 140 $\mu\text{g Cd kg}^{-1}$ PS, soit une fourchette de 90 à 200 $\mu\text{g Cd kg}^{-1}$ PF.

Certains échantillons prélevés dans les zones du CIEM présentent des concentrations considérablement plus élevées que celles des crustacés de la Méditerranée (tableau IX).

Tableau VIII
Concentrations de cadmium dans des crustacés (ug kg⁻¹ PS)
(PNUE/FAO, 1986)

	Nombre d'échantillons	Moyenne	Ecart type
<u>Nephrops norvegicus</u>	61	50	39
<u>Parapenaeus longirostris</u>	27	46	55

Tableau IX
Niveaux de cadmium (ug kg⁻¹ PF) dans des espèces de crustacés
(organisme entier) provenant de zones du CIEM (données ICES 1974, 1977, 1980)

	Médiane des moyennes	Intervalle de variation	Emplacement et année
<u>Crustacés se nourrissant d'invertébrés:</u>			
crevette grise	640	500-1000	Mer du Nord, 1974
crevette grise	100	20-280	Mer du Nord, 1977
crevette grise	60	20-230	Mer du Nord, 1980
"typique"	100		
crevette rose du large	300	200-950	Groenland ouest, 1977

4.4.4 Mollusques

Mytilus galloprovincialis était une espèce obligatoirement incluse dans le programme de surveillance continue.

Pour les moules, il est difficile de procéder à des comparaisons des teneurs relevées dans des échantillons prélevés à des saisons et des emplacements différents car ces teneurs peuvent varier énormément en fonction des conditions locales de pollution au moment du prélèvement. Dans une étude des variations des teneurs en métaux lourds dans Mytilus galloprovincialis, Fowler et Oregioni (1976) ont constaté des taux maximaux dans les échantillons prélevés au printemps. Ils ont estimé qu'on pouvait l'attribuer à l'état reproductif des moules mais aussi aux charges élevées de métaux particulières occasionnées dans l'eau de mer par le ruissellement accru survenant pendant l'hiver. Majori et al. (1979) font état d'importantes variations des teneurs en Cd de Mytilus galloprovincialis.

Les concentrations dans Mytilus galloprovincialis varient de 5 à plus de 2000 ug kg⁻¹ PF (Tableaux X et XIII). Parmi les régions étudiées, la VI est celle qui présente la moyenne la plus faible (38 ± 6 ug kg⁻¹). La plupart des valeurs sont inférieures à 250 ug kg⁻¹ et la moyenne obtenue dans les régions pour lesquelles on dispose de données (en excluant 5% des valeurs supérieures) s'établit à 120 ± 80 ug kg⁻¹, mais on signale des niveaux très élevés pour Monaco et la côte yougoslave au sud de Trieste. Il est également probable que de fortes concentrations de cadmium doivent être décelées dans d'autres zones polluées.

En outre, Asso (1985) a enregistré des concentrations moyennes élevées de cadmium dans la moule Perna perna prélevée au large d'Alger; les valeurs variaient de 880 à 1800 ug Cd kg⁻¹ PS, soit environ 175 à 360 ug kg⁻¹ PF. Dans des études précédentes, Asso (1981) avait trouvé des concentrations s'échelonnant de 75 à 260 ug Cd kg⁻¹ PF.

A titre comparatif, les valeurs moyennes communiquées pour Mytilus edulis en mer du Nord variaient de 5 à 1060 ug kg⁻¹ (ICES, 1974, 1977a et b). Dans l'étude de base du CIEM, les valeurs relevées se situaient entre 90 et 330 ug kg⁻¹ (ICES, 1980). Dans la région couverte par la Commission d'Oslo (1983), les teneurs en cadmium de Mytilus edulis étaient comprises entre 43 et 12600 ug Cd kg⁻¹ PF, soit une moyenne de 1040 ug Cd kg⁻¹ PF. Ces données montrent que l'on a également observé de fortes concentrations de cadmium dans d'autres régions que la Méditerranée.

Tableau X
Concentrations de cadmium dans des mollusques (ug kg⁻¹ PF) (PNUE/FAO, 1986)

Région	Nombre d'échantillons	Moyenne	Intervalle de variation	
			Minimum	Maximum
<u>Mytilus galloprovincialis:</u>				
II	105	190	40	1060
V	72	160	25	475
VI	25	38	24	52
VIII	76	100	5	780
<u>Donax trunculus:</u>				
X	16	80 ± 26		
<u>Mytilus galloprovincialis:</u>				
Ensemble des régions	265	120 ± 83		

Pour les régions, se reporter à la Fig.1

4.4.5 Poisson

Quelques variations saisonnières de la teneur en Cd du foie et des gonades de Mullus barbatus paraissent être en rapport avec la physiologie sexuelle de ce poisson (Lafaurie et al., 1981). On n'a pas relevé d'incidences aussi manifestes pour le tissu musculaire. De même, Uysal et Tuncer (1983) ont enregistré de légères différences dans les teneurs en cadmium de Mullus barbatus, Mullus surmuletus et Sardina pilchardus, selon la longueur des spécimens et la saison. On ne peut toutefois établir avec certitude si ces différences sont statistiquement significatives.

Les concentrations moyennes de cadmium relevées dans Mullus barbatus et dans d'autres poissons de la Méditerranée sont récapitulées sur les tableaux XI et XII. Pour Mullus barbatus, les valeurs moyennes à l'échelle régionale varient de 17 à 50 ug kg⁻¹ PF. Etant donné la variabilité considérable des données, il ne semble pas y avoir de différences significatives entre les moyennes régionales. La moyenne globale pour la Méditerranée (335 échantillons) est de 46 ug kg⁻¹ avec un écart type de 67. La plupart des données se situent toutefois au-dessous de 60 ug kg⁻¹.

Tableau XI
Concentrations de cadmium dans Mullus barbatus (ug kg⁻¹ PF) (PNUE/FAO, 1986)

Région	Nombre d'échantillons	Intervalle de variation		
		Moyenne	Minimum	Maximum
II	136	50	1.0	590
VI	50	26	5.0	52
VII	11	17	5.5	49
VIII	46	47	15	162
X	21	39	14	65

Pour les régions, se reporter à la fig. 1

On a communiqué les teneurs en cadmium d'échantillons de Thunnus thynnus provenant de la zone II. La concentration moyenne était de 38 ± 43 ug kg⁻¹. Dans Thunnus alalunga, la moyenne des concentrations notifiés s'établissait à 23 ± 6.5 ug kg⁻¹.

Les tableaux XII et XIII récapitulent les concentrations moyennes de cadmium enregistrées dans d'autres organismes marins de la Méditerranée. La plus forte valeur a été signalée pour Mullus surmuletus (140 ug kg⁻¹) et représentait plus du double de la moyenne d'autres poissons. On constate avec surprise qu'elle est bien supérieure à la concentration décelée dans Mullus barbatus, espèce qui lui est pourtant étroitement apparentée. Il faudrait établir si cette différence est réelle et si elle est due à des habitudes alimentaires différentes. De plus, un seul échantillon de thon présentait une teneur élevée en cadmium, et ce résultat demande également à être confirmé.

Une comparaison avec l'autre base de données importante concernant les zones du CIEM indique que les poissons de la Méditerranée ont des concentrations analogues avec celles relevées dans ces zones (tableau XIV).

4.4.6 Oiseaux et mammifères marins

On a observé des niveaux élevés de cadmium dans le foie et le rein d'oiseaux et de mammifères marins de zones non méditerranéennes (Bull et al., 1977, Falconer et al., 1983). Dans le foie, des niveaux compris entre 10 et 50 mg Cd kg⁻¹ PS (soit 2 à 10 mg Cd kg⁻¹ PF) et, dans le rein entre 15 et 230 mg Cd kg⁻¹ PS (soit 3 à 40 mg Cd kg⁻¹ PF) semblent être courants chez les oiseaux, et l'on estime que ces teneurs sont avant tout imputables à des sources naturelles puisque Bull et al. (1977) ont constaté que des insectes marins vivant dans des sites écartés présentaient pareillement des niveaux élevés de Cd (jusqu'à 200 mg Cd kg⁻¹ PS).

Tableau XII
Concentrations moyennes de cadmium dans des organismes marins
de la Méditerranée ($\mu\text{g kg}^{-1}$ PF) (PNUE/FAO, 1986)

Espèce	Nombre d'échantillons	Moyenne	Ecart type
<u>Engraulis encrasicolus</u>	81	34	25
<u>Merluccius merluccius</u>	27	63	34
<u>Mugil auratus</u>	10	47	85
<u>Mullus barbatus</u>	318	34	28
<u>Mullus surmuletus</u>	218	140	83
<u>Thunnus alalunga</u>	38	23	6,5
<u>Thunnus thynnus</u>	111	38	43

Tableau XIII
Données récentes sur les teneurs en cadmium ($\mu\text{g kg}^{-1}$ PF) de certaines
espèces comestibles d'origine méditerranéenne

Espèce	date	moyenne	E.T.	Emplacement	Référence	
<u>M. gallopr.</u>	août 1984	770	+ 120*		Veglia & Vaissière, 1986	
	déc. 1984	730	+ 150*			
	avr. 1985	1900	+ 230*			
	juil.1985 1983/1985	juil.1985	710	+ 360*		Tusnik & Planinc, 1986
		1983/1985	1160	+ 650*	Koper St.5	
			1390	+ 400*	Piran St.23	
			1310	+ 310*	Piran St.27	
juil/nov 1985 1985	juil/nov 1985	70		Valence/Cast.	Hernandez <u>et al.</u> , 1986 Uysal et Tuncer, 1985	
	1985	170	+ 160	Egée		
<u>Corbula gibba</u>	1984/85	210	+ 45		Coord.nat.de Yougoslavie 1986	
<u>Alcyonium palmatum</u>		200	+ 30			
<u>Haliclona</u>		30	+ 40			
<u>Pecten jabobeus</u>		1015	+ 60			
<u>Ostrea edulis</u>		730	+ 40			
<u>Chlamys opercularis</u>		1180	+ 60			

Tableau XIII (suite)

Espèce	date	moyene	E.T.	Emplacement	Référence
<u>Ostrea edulis</u>		100			Coord.nat. de Tunisie 1986
<u>Mullus barbatus</u>		140			
<u>Pagellus erythrinus</u>		115			
<u>Trachurus trachurus</u>		135			
<u>Palaemon serratus</u>	juil/nov 1985	70		Valence/Cast.	Hernandez <u>et al.</u> , 1986
	M	81			
	F	42,5			
<u>S. pilchardus</u>		46		Valence/Cast.	Hernandez <u>et al.</u> , 1986
	1985	120 + 90		Egée	Uysal et Tuncer, 1985
<u>M. barbatus</u>	M	16,6		Valence/Cast.	Hernandez <u>et al.</u> , 1986
	F	17,9			
<u>M. surmuletus</u>	M	8,4		Valence/Cast.	Hernandez <u>et al.</u> , 1986
	F	18,8			
<u>S. scomber</u>	1985	130 + 110		Egée	Uysal et Tuncer, 1985
<u>T. thynnus</u>	F	280		Valence/Cast.	Hernandez <u>et al.</u> , 1986

* Poids sec

Tableau XIV

Teneurs en cadmium (ug kg⁻¹PF) de quelques poissons (muscle) des zones du CIEM (Données tirées de ICES 1974, 1977a, 1977b, 1980)

	Médiane des moyennes	Intervalle de variation	Emplacement et année
<u>Espèce se nourrissant de plancton</u>			
hareng	< 30	30-700	Mer du Nord, 1974
hareng	20	< 20-20	Atlantique Nord, 1977
hareng	20	ND-80	Côte d'Irlande, 1980
"typique"	20		
sardine	60	9-60	Atlantique Nord, 1977
sprat	75	60-90	Côte d'Irlande, 1980
capelan	< 70	10-30	Atlantique Nord, 1977

Tableau XIV (suite)

	Médiane des moyennes	Intervalle de variation	Emplacement et année
<u>Espèces se nourrissant d'invertébrés</u>			
morue	< 30	20-500	Mer du Nord, 1974
morue	10	< 1-30	Mer du Nord, 1977
morue	-	100-900	Atlantique Nord, 1977
morue	25	2-40	Côte d'Irlande, 1977
morue	40	27-53	Atlantique N-O, 1977
morue	6	6-7	Atlantique N-O, 1980
"typique"	20		
<u>Espèces se nourrissant de crustacés et de poissons</u>			
merlu	40	20-60	Atlantique Nord, 1977
églefin	40	ND-130	Côte d'Irlande, 1980
églefin	4		Atlantique N-O, 1980
merlan	10	ND-150	Côte d'Irlande, 1977
flétan du Groenland	< 200		Atlantique Nord, 1977
plie	350	< 20-600	Mer du Nord, 1974
plie	4	3-4	Atlantique Nord, 1977
plie	25	ND-80	Côte d'Irlande, 1980
"typique"	25		
sole	20	< 10-50	Atlantique Nord, 1977
ND = non détecté			

4.5 Niveaux dans les écosystèmes soumis aux effets de sources anthropogènes

On a examiné à la section 4 les effets qu'exerce sur l'eau de mer et les sédiments le cadmium libéré dans les lagunes par les cours d'eau et les industries. On citera ci-après quelques exemples où la source polluante a été identifiée.

De Leon et al. (1985) ont étudié les concentrations de cadmium le long du segment de côte compris entre Castellon et Carthagène. Hormis le site de Portman où une mine de zinc/plomb pollue les sédiments côtiers, les niveaux de cadmium varient de 0,05 à 0,5 ug Cd g⁻¹ PS environ. Près de Portman et de la zone voisine de Carthagène, les effets polluants de la mine sont manifestes dans les sédiments. A la station de Portman la plus proche de la côte, on a enregistré 10,4 ug Cd g⁻¹ PS, et à une station située à peu de distance de la côte, on relevait encore 1,6 Cd g⁻¹ PS environ. L'examen des teneurs en

cadmium des organismes marins de cette zone côtière indique que les niveaux dans un poisson benthique ne sont pas conditionnés par la pollution due au cadmium mais que, dans certains mollusques, ils suivent la teneur en cadmium des sédiments (tableau XV). Le fait que la concentration de cadmium trouvée dans Mullus barbatus ait été élevée à proximité de la principale source polluante de Portman peut être attribué à ce que la capture de cette espèce avait eu lieu à une plus grande distance de la bordure littorale où la teneur du sédiment était maximale.

Des résultats obtenus dans une zone hors-Méditerranée sont intéressants: des homards capturés à proximité d'une fonderie de plomb étaient fortement contaminés, alors qu'à une distance d'environ 20 km du point d'émission les teneurs en cadmium des homards revenaient à des niveaux naturels (Ray et al., 1981).

Tableau XV

Concentrations de cadmium dans des sédiments ($\mu\text{g g}^{-1}$ PS) et dans les organismes marins ($\mu\text{g/kg}^{-1}$ PF) le long du segment de la côte espagnole compris entre Castellon et Carthagène (données tirées de De Leon et al., 1985)

Emplacement	sédiment	<u>M. gallopr.</u>	<u>D. trunc.</u>	<u>M. barbatus</u>
Castellon	0,5 - 0,4	67 38-100	8 5 - 11	5 1 - 13
Sagunta	ND - 0,16	-	12	7 1 - 14
Valence	0,12- 0,5	86 53-120	22 6 - 41	5 3 - 8
Cullera	0,08- 0,12	61 35- 90	5	2 1 - 4
Alicante	0,17- 0,28	113 41-175		2 1 - 4
Guardamar	0,02- 0,55	100 70-130	6	6 2 - 11
Portman	0,02-10,4	940 930-950		
Carthagène	0,2 - 1,6	400 160-650		7 1 - 23

Dans le golfe de Géra, à Mytilène, Grèce, les rejets de cadmium effectués par une tannerie (concentration dans l'effluent: $0,7 \mu\text{g Cd l}^{-1}$) ont eu des incidences notables sur les teneurs décelées dans plusieurs espèces marines (organisme entier). Le mollusque Eledone moschata prélevé à une distance d'environ 2 km du point de rejet présentait une concentration six fois supérieure ($5,8 \text{ mg Cd kg}^{-1}$ PF) à celle des spécimens prélevés à plus de 4 km de ce même point. Des échantillons de l'oursin P. lividus provenant de la zone polluée avait des teneurs en cadmium environ 3 fois supérieures à celles relevées dans des spécimens recueillis dans des zones non polluées, mais pour d'autres organismes on ne dispose pas de preuves aussi concluantes (Catsiki et Florou, 1985).

Voutsinou-Taliadouri et Satsmadjis (1982) ont recherché si le rejet d'eaux usées et d'autres déchets avait des incidences sur les teneurs en cadmium de M. barbartus. Bien qu'ils aient trouvé des niveaux d'hydrocarbures chlorés considérablement plus élevés dans le poisson, les teneurs en cadmium n'étaient que légèrement supérieures aux valeurs naturelles de base.

5. ELEMENTS DU CYCLE BIOGEOCHIMIQUE DU CADMIUM

5.1. Transformation des formes physico-chimiques de cadmium

Dans l'eau de mer, les formes de cadmium inorganiques sont principalement présentes à l'état de chloro-complexes (section 2). Cependant, et du moins dans les eaux côtières, une partie importante du cadmium peut être associée à des matières particulaires. Les matières organiques qui ont chélaté (substances humiques et fulviques) du cadmium dans un milieu d'eau douce peuvent le libérer dans les estuaires à la suite de la rencontre avec l'eau de mer. Dans les sédiments anaérobies, le cadmium est présent sous forme de carbonates et de sulfures de cadmium qui sont beaucoup moins solubles. Le cadmium rejeté avec des déchets organiques, comme par exemple des boues d'égoût, s'y trouve en partie sous forme de carbonates et en partie sous forme de combinaisons organiques complexes (GESAMP, 1984). Dans les biotes, le cadmium est lié à diverses protéines qui fixent ce métal et dont certaines s'apparentent à la métalloergothionéine. Chez les mammifères, la formation de cadmium-ergothionéine est facilement déclenchée par la présence de cadmium ou d'autres oligo-éléments. Par contre, l'ergothionéine est assez facilement biodégradable. A mesure que la cadmium-ergothionéine se dégrade, le cadmium libéré entraîne une nouvelle formation d'ergothionéine, et ce processus aboutit à l'instauration d'un état stable entre la nouvelle synthèse et la dégradation de l'ergothionéine. Etant donné que, apparemment, la cadmium-ergothionéine a une stabilité très élevée constante, elle entre en concurrence avec le cadmium lié à d'autres coordinats et parvient à le supplanter, si bien que la plupart du cadmium est liée à de la métalloergothionéine et elle est, de ce fait, dénuée de toxicité. A l'heure actuelle, bien qu'on ait identifié de nombreuses protéines qui fixent le cadmium dans les organismes marins non mammifères, on ne dispose pas de données suffisantes pour établir si des mécanismes analogues entrent en jeu dans ces organismes (Petering et Fowler, 1986). On peut trouver plus de détails sur cette question en consultant le compte-rendu d'une conférence récente où il était traité de la haute affinité des protéines fixatrices de métaux dans les organismes non mammifères (Fowler, 1986).

5.2. Fixation et libération de formes de cadmium par les biotes

Les formes de cadmium auxquelles les organismes sont exposés influent énormément sur la quantité de cadmium fixée. Il ressort de plusieurs communications que c'est la forme ionique du cadmium qui est fixée par les organismes. De fait, la fixation de cadmium par la diatomée Phaeodactylum tricorutum est négligeable si le cadmium forme un complexe avec l'EDTA. Des cellules de P. tricorutum contaminées par le cadmium perdent presque entièrement le cadmium qu'elles ont accumulé antérieurement si elles sont transférées dans un milieu contenant de la cystéine à raison de 21 mM (Cossa, 1976). De même, dans des organismes supérieurs, on a observé une réduction des niveaux tissulaires de cadmium en présence d'agents chélateurs. Par exemple, dans l'anatife Semibalanus balanoides, la fixation de cadmium diminue en présence d'humate, d'alginate et d'EDTA (Rainbow et al., 1980) et dans le clam Macoma balthica en présence d'EDTA (McLeese et Ra, 1984). Quand le ver marin Nereis virens ou la crevette Pandalus montagui ont été exposés à du cadmium et à de l'EDTA, les niveaux de cadmium ont été respectivement réduits de 40 et 20% (Ray et al., 1979). Dans l'huître américaine (Crassostrea virginica), le cadmium formant un complexe avec l'EDTA, le NTA ou l'acide humique a été accumulé à raison de 70% en moins par rapport à du cadmium présent à la même concentration (Hung, 1982). Selon des observations semblables effectuées par Foster et Morel (1982), l'EDTA (10 à 100 uM) a

réduit les effets de concentrations de cadmium qui sont normalement toxiques vis-à-vis de la diatomée Thalassiosira weissflogii. Il ne s'est cependant pas avéré possible d'inverser la toxicité du cadmium en augmentant seulement la concentration de l'EDTA (jusqu'à 100 μM); il fallait également augmenter la concentration du fer. Selon l'explication avancée par les auteurs, l'interaction entre le cadmium et le fer ne se produit pas dans le milieu mais elle est due à une interaction physiologique intra-cellulaire. Lors d'expériences menées sur la crevette Palaemonetes pugio, Sunda et al. (1978) ont établi, par leurs calculs, que l'ion cadmium libre est responsable de la toxicité observée avec ce métal. Seuls George et Coombs (1977) ont constaté que des agents chélateurs (EDTA, alginate, humus et pectine) doubleraient l'augmentation de la fixation de cadmium par des moules par rapport à la fixation de cadmium non chélaté (900 nM). Toutefois, des expériences ultérieures ont jeté des doutes sur l'augmentation de la fixation de cadmium en présence d'EDTA que l'on avait observée auparavant puisque la fixation de $^{115}\text{-CdCl}_2$ (qui servait de référence dans cette étude) variait selon les expériences. On estime que cela est dû à l'emploi d'isotopes de stock de différents âges (George, communic. person., 1984). De plus, des expériences inédites sur des branchies isolées par le même auteur ont montré que le taux d'afflux de Cd-109 était beaucoup plus faible en présence d'EDTA. Ces observations récentes concordent désormais avec celles d'autres auteurs qui ont enregistré une diminution des niveaux tissulaires de cadmium en présence d'EDTA.

Ce qui précède montre bien l'importance des formes chimiques et la difficulté qu'il peut y avoir à extrapoler les résultats obtenus en laboratoire aux conditions régnant in situ quand des déchets contenant du cadmium sont déversés car, dans la plupart des cas, le cadmium présent dans les déchets ne s'y trouve pas sous forme ionique mais est associé à des particules et des matières organiques. Par exemple, Fisher et Froud (1980) ont constaté que la fixation du cadmium ajouté à de l'eau de mer naturelle riche en matières organiques dissoutes était moindre que celle du cadmium présent dans l'eau de mer pauvre en ces mêmes matières.

Plancton: Wolter et al. (1984) ont étudié la fixation de cadmium par du plancton naturel. Selon leurs résultats, le facteur d'enrichissement en cadmium diminuait à mesure qu'augmentait la concentration d'exposition au cadmium, et ce jusqu'à une concentration de 4 $\mu\text{g Cd l}^{-1}$ au-delà de laquelle il restait constant. Autrement dit, jusqu'à 4 $\mu\text{g Cd l}^{-1}$, la concentration de cadmium dans le plancton croît plus lentement que les concentrations d'exposition, mais au-delà de 4 $\mu\text{g Cd l}^{-1}$ la concentration intra-planctonique croît proportionnellement à la concentration externe. Comme, à 4 $\mu\text{g Cd l}^{-1}$, le taux de fixation du carbone chute à environ 80% de celui des témoins, cette expérience semble indiquer que, jusqu'à 4 $\mu\text{g Cd l}^{-1}$, le plancton peut, dans une certaine mesure, réguler sa concentration interne, mais qu'il ne le peut plus à des concentrations supérieures. Fisher et al. (1984) ont également établi qu'à des concentrations dépassant 10 $\mu\text{g Cd l}^{-1}$ le degré d'association du cadmium aux cellules phytoplanctoniques était directement proportionnel aux concentrations externes d'exposition. Des expériences de culture ont permis de procéder à des observations analogues (Dayser et Sperling, 1980).

Crustacés: les crustacés sont également capables de réguler leur fixation de cadmium aux faibles concentrations. Des crevettes et des homards n'accumulent pas de quantités appréciables à partir de l'eau de mer à des concentrations inférieures à 2 $\mu\text{g Cd l}^{-1}$ (McLeese, 1980). Fowler et Benayoun (1974), recourant à de l'eau de mer radiomarquée pour étudier la fixation et la déperdition de cadmium par la crevette benthique Lysmata seticaudata, ont observé que le facteur de concentration (organisme/eau)

n'avait pas atteint un état stable au bout de deux mois d'exposition et que le facteur de concentration calculé sur la base des données de radiomarquage était plusieurs fois moindre que le facteur de concentration du cadmium stable observé pour des spécimens prélevés dans le milieu naturel. C'est là l'indice que, sous des conditions naturelles, la crevette fixait la plupart de son cadmium par la voie alimentaire. Le taux d'élimination a été estimé à une demi-vie biologique d'environ 380 jours. Il y a lieu également de mentionner les résultats d'un essai comparatif entre des homards exposés près d'une fonderie de plomb (Ray et al., 1981) et des homards provenant d'un site non pollué. Pour l'un et l'autre site, on a décelé les concentrations maximales de cadmium dans l'hépatopancréas et la glande verte (un organe excréteur). L'hépatopancréas qui ne représente que 5% du poids total humide contenait plus de 90% de la charge totale de l'organisme en cadmium. La teneur en cadmium de l'hépatopancréas de homards du site exposé était 15 à 20 fois plus élevée que celle de l'hépatopancréas des homards du site non pollué. Par contre, Thurnberg et al. (1977) n'ont observé aucune hausse de cadmium dans l'hépatopancréas de homards exposés en laboratoire à 3 et 6 ug Cd l⁻¹ dans l'eau pendant 60 jours. Il est vraisemblable que des concentrations inférieures à 6 ug Cd l⁻¹ permettent au homard de réguler sa teneur interne en cadmium quand il n'est exposé qu'au cadmium de l'eau. Dans le milieu naturel, l'alimentation offre une voie d'apport supplémentaire et augmente donc l'exposition au cadmium.

Mollusques: étant donné que la quantité de nourriture disponible influe à la fois sur le taux de filtration et sur l'apport alimentaire (voir par exemple: Schulte, 1975), Poulsen et al. (1982) ont observé une relation linéaire entre la fixation à partir de l'eau et la concentration dans l'eau de mer, et ce jusqu'à une concentration de 800 ug Cd l⁻¹. Borchardt (1983) a étudié l'influence respective de la fixation de cadmium à partir de l'eau et à partir de la nourriture (algues unicellulaires) dans Mytilus edulis en recourant à un double marquage par des radioisotopes du cadmium. La fixation à partir de l'eau comme la fixation à partir de la nourriture dépendaient de la quantité de nourriture disponible. Le rendement en fixation de cadmium était élevé avec des apports alimentaires faibles. Des moules nourries présentaient une fixation de cadmium supérieure de 50% à celle de moules privées de nourriture (Jansen et Scholz, 1979). En revanche, Bryan (1980) a observé de basses charges en cadmium dans des moules provenant de zones comportant une forte production primaire. Le rendement en assimilation à partir de la nourriture variait entre 30 et 60%, et à partir de l'eau entre 19 et 20%. La demi-vie d'élimination du cadmium fixé à partir de la nourriture et à partir de l'eau variait d'environ 100 à 190 jours (Borchardt, 1983). Pour M. galloprovincialis, Fowler et Benayoun (1974) ont observé un taux d'élimination de 300 à 1250 jours. Cependant, Borchardt n'a estimé qu'à 0,2 - 0,5% de la fixation totale à partir de l'eau et de la nourriture la fixation résultant de la nourriture absorbée sous des conditions naturelles.

Poisson: comme il ressort de la fig. 5, l'exposition d'organismes marins à de fortes concentrations de métaux lourds peut aisément aboutir à des artéfacts. En comparant les niveaux dans l'organisme aux concentrations d'exposition au cadmium, on s'est aperçu que la concentration interne reste constante jusqu'à une certaine concentration externe. Au-delà d'une concentration d'environ 1000 ug Cd l⁻¹, les concentrations de cadmium dans le poisson augmentent proportionnellement à la concentration d'exposition. On doit remarquer que les CL₅₀ au bout de divers délais se situent toutes dans la "gamme proportionnelle". Il est également intéressant d'observer que les CL₅₀ pour des huîtres et crevettes moins développées s'établissent au niveau où le poisson commence à perdre l'aptitude à réguler ses concentrations

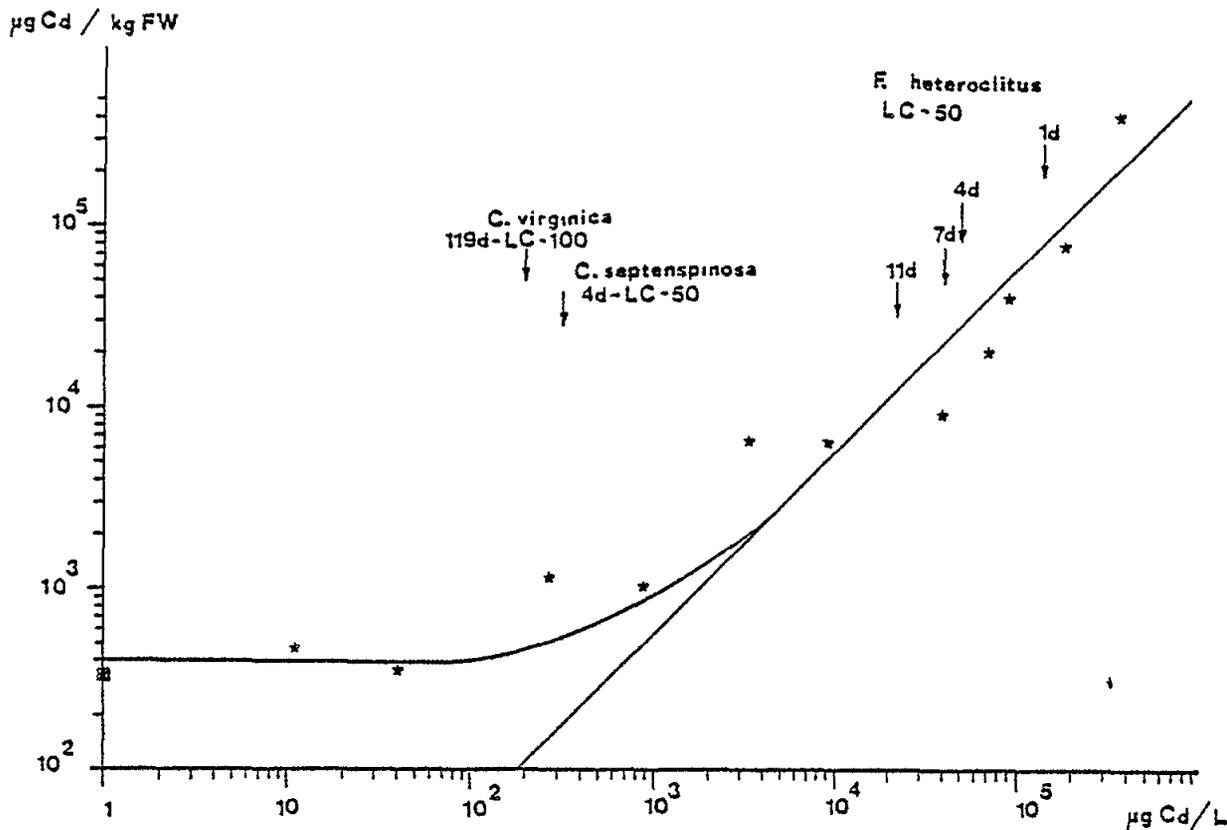


Figure 5. Comparaison entre la concentration de cadmium dans l'eau de mer et la concentration dans le poisson Fundulus heteroclitus. Remarque: les flèches indiquent les diverses CL pour F. heteroclitus, Crassostrea virginica et Crangon septemspinosa (d'après Bernhard et Zattera (1975) étudiant des données d'Eisler (1971) et Eisler et al. (1972).

internes. A des concentrations plus faibles et correspondant davantage aux conditions réelles, aucune quantité appréciable de cadmium n'a été fixée par le muscle de la plie et seules les concentrations au niveau du foie se sont accrues au bout d'une exposition de 70 jours à 5 µg Cd l⁻¹ (Von Westernhagen et al. 1978). Des résultats similaires ont été obtenus par Pentreath (1977) sur la plie et par Von Westernhagen et al. (1980). En outre, Eisler (1974) a observé que, dans le cas d'une exposition de Fundulus heteroclitus (choquemort) à du cadmium radioactif, la radioactivité n'augmentait en fonction du temps qu'au niveau des viscères. 90% de l'activité dans l'organisme entier disparaissait dans un délai de 180 jours. Mais lorsqu'on interprète les données sur la déperdition du cadmium, on doit garder à l'esprit que la fixation à partir de l'eau résulte souvent d'un schéma de répartition du métal qui est différent de celui observé dans la nature. Pentreath (1977) a constaté que, 4 jours après avoir nourri des plies avec des vers Nereis marqués au cadmium, environ 5% de la radioactivité était associée aux parois intestinales et qu'aucune ne pouvait être décelée dans les organes internes. La demi-vie du cadmium fixé était de 100 à 200 jours.

5.3. Cycle biogéochimique

En raison du manque de données suffisantes, des incertitudes entourant bon nombre des données communiquées et, surtout, de l'absence de données sur les flux, on ne peut tout au plus que proposer une description qualitative très générale des cycles biogéochimiques. Nriagu (1980) a tenté de décrire un cycle global du cadmium (fig. 6). Cette figure peut toutefois fournir une idée des quantités respectives dans les réservoirs et des flux se produisant entre les compartiments. Les apports les plus importants proviennent des cours d'eau, suivis par les apports de l'atmosphère. Le dépôt atmosphérique a été estimé à 140 MT par an par million de km² de la Méditerranée occidentale (section 3). Postulant une superficie totale de l'océan mondial de 360 millions de km² Nriagu a estimé le flux atmosphérique aux océans mondiaux à 2400 MT an⁻¹, soit une valeur environ 20 fois moindre que le flux à la Méditerranée occidentale. Ce chiffre est plausible, puisque la Méditerranée occidentale est entourée de nombreuses industries et agglomérations urbaines importantes. On ne dispose pas des apports globaux de cadmium dans la Méditerranée, mais on a estimé à environ 25000 MT an⁻¹ l'apport de zinc dans cette mer (Helmer, 1977). Si l'on admet que l'apport de zinc est 200 fois plus élevé que l'apport de cadmium (section 3.1), on obtient alors un apport par les cours d'eau d'environ 100 MT an⁻¹ dans l'ensemble de la Méditerranée (y compris la mer Noire) pour une superficie d'environ 3 millions de km². D'après cette estimation très approximative, il semble que l'apport par l'atmosphère et l'apport par les cours d'eau sont d'une ampleur équivalente. Les apports des cours d'eau sont mis en évidence par les concentrations supérieures de cadmium observées, notamment dans les sédiments des embouchures. Il est difficile de procéder à d'autres comparaisons.

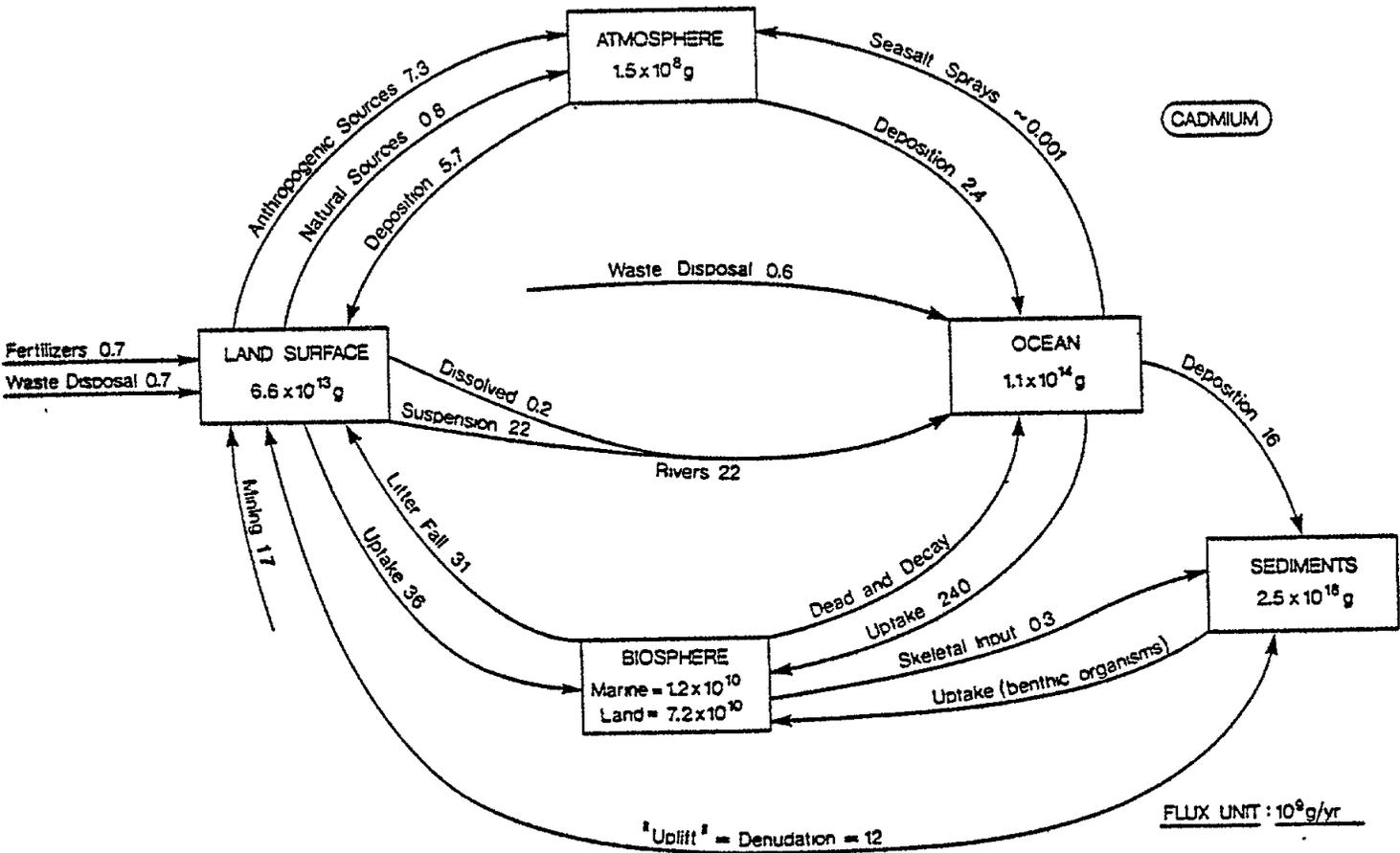


Figure 6. Le cycle global du cadmium (Nriagu, 1980).

6. EFFETS SUR LES ORGANISMES MARINS

Si l'on se place sur le plan de la gestion des pêches, les effets des polluants sur les organismes marins et leur habitat doivent permettre un niveau acceptable de productivité. Sur le plan de la protection de l'environnement, des altérations graves du milieu marin ne peuvent être admises. Ce n'est pas seulement la survie des organismes importants mais le maintien de populations réellement viables qui s'imposent, et ces deux conditions ne peuvent être assurées que si une reproduction fructueuse s'accomplit (Perkins, 1979). En d'autres termes, pour évaluer les effets de polluants, il convient de recueillir des informations non seulement sur les organismes adultes mais aussi sur les taux de reproduction, de développement et de croissance. De nombreux effets biologiques dus à la pollution peuvent ne pas se manifester lors des épreuves de toxicité aiguë à court terme, car ces effets sont lents à se produire ou à engendrer un état d'épuisement général qui entrave certaines des fonctions vitales normales de l'organisme au lieu de le tuer directement au cours d'une brève exposition. Le fait que des organismes ayant survécu à l'exposition à court terme meurent après avoir été transférés dans une eau propre non toxique indique que les expositions à court terme ne permettent pas toujours d'évaluer la qualité de l'eau. Une exposition prolongée à des concentrations sublétales est nécessaire pour estimer le rendement de la reproduction, le taux de croissance, les altérations de la longévité, les adaptations aux perturbations du milieu, les habitudes alimentaires, les moeurs migratoires, les altérations des fonctions physiologiques et biochimiques, la prédisposition aux maladies, etc. (Water Quality Criteria, "Critères de la qualité de l'eau", 1972; Perkins, 1979). La pratique consistant à utiliser des expositions brèves aiguës (épreuve de la DL-50) pour estimer les effets à long terme en recourant à un coefficient d'application est également sujette à caution. En outre, lors des épreuves de la DL₅₀, l'organisme n'est exposé que par une seule voie d'entrée, à savoir la voie directe à partir de l'eau, et les effets des polluants se produisant par l'alimentation de l'organisme sont totalement négligés. Cependant, même si des données pertinentes sont disponibles sur les réactions d'une espèce aux polluants au cours d'un cycle vital, les effets de ces polluants sur les écosystèmes ne peuvent être aisément prévus. Les changements se produisant naturellement dans les écosystèmes ne sont pas suffisamment élucidés pour permettre de distinguer entre ces changements et les effets imputables à des polluants déterminés. C'est seulement dans certaines conditions que l'on parvient à identifier les altérations des écosystèmes naturels qui sont dues à des polluants déterminés. Dans de vastes écosystèmes clos, les effets observés peuvent aider à appréhender l'action éventuelle des polluants, mais jusqu'à présent ce type d'étude s'est limité aux milieux pélagiques. A l'heure actuelle, il ne semble pas que l'on dispose de données suffisantes pour évaluer le risque général entraîné par le cadmium pour les biotes et les écosystèmes marins.

Les observations dont il a été fait état à la section 5.2 montrent que la fixation de cadmium par les organismes marins dépend à la fois des formes chimiques de cadmium et de la voie d'entrée dans l'organisme. Les organismes qui appartiennent au premier niveau trophique, comme les algues et les plantes aquatiques, fixent directement le cadmium inorganique à partir de l'eau environnante. Etant donné que le premier niveau trophique entraîne un enrichissement en cadmium selon un facteur de concentration d'environ 5000 par rapport à la concentration dans l'eau de mer, la fixation aux niveaux trophiques supérieurs devrait se produire avant tout par l'intermédiaire de la chaîne alimentaire.

La majorité des données plus anciennes sur la toxicité du cadmium ont trait à sa toxicité aiguë. Pour obtenir des critères valables de la qualité de l'eau, on a introduit un coefficient d'application afin de réduire les concentrations auxquelles une toxicité aiguë était observée à des concentrations dites "à risque minimal". Généralement, on a eu recours à un coefficient d'application de 0,01, mais le caractère arbitraire de cette façon de procéder est désormais admis dans l'ensemble (Phillips, 1980). De fait, le cadmium s'accumule lentement dans l'organisme exposé à de faibles concentrations dans l'eau de mer et, par conséquent, seules des expositions permanentes à long terme peuvent servir à évaluer la toxicité de ce métal (se reporter également à l'examen des concentrations d'exposition/concentrations dans l'organisme, à la section 5.2). C'est pourquoi seules de très fortes concentrations, dans une gamme de 10 à 50 mg Cd l⁻¹, permettent d'enregistrer un effet lors d'expériences d'exposition à court terme (Phillips, 1980). En fait, des effets à long terme sont observés chez le poisson pour moins du millième de cette concentration. Néanmoins, même les résultats d'expositions sublétales sont souvent difficiles à interpréter, et il y a lieu de procéder à des comparaisons entre les niveaux relevés dans les épreuves biologiques et les niveaux enregistrés dans des organismes vivant dans des milieux naturels contaminés afin d'extrapoler les résultats obtenus en laboratoire aux situations réelles.

6.1 Algues

Les données du tableau XVI montrent que les algues ont une sensibilité moindre au cadmium que les organismes appartenant à des niveaux trophiques supérieurs du fait que la principale voie d'introduction s'effectue à partir de l'eau environnante. Dans les algues unicellulaires, on observe des effets à un niveau de 1 ug l⁻¹, mais certaines algues peuvent supporter des concentrations aussi fortes que 25 ug Cd l⁻¹ sans manifester d'effets. Toutefois, il convient de remarquer que ces effets sont dus à des sels de cadmium et que, dans le milieu naturel, la majeure partie du cadmium est vraisemblablement associée à des coordinats organiques ou à des matières particulaires. Comme il ressort de la section 5.2, il existe maintenant des preuves bien confirmées selon lesquelles c'est la forme ionique qui est fixée et que c'est la concentration de cadmium ionique qui est importante lors de l'établissement de la concentration toxique. Si l'on détermine seulement les concentrations de cadmium total, celles-ci peuvent être considérablement plus élevées que la concentrations ionique efficace.

6.2 Crustacés

Les crustacés peuvent supporter des concentrations de cadmium comprises entre 5 et 10 ug Cd l⁻¹ (Tableau XVI). Les sensibilités au cadmium varient selon le stade du développement. Dans le crabe Eurypassopeus depressus, le développement n'a pas été affecté par des concentrations de 10 ug Cd l⁻¹, jusqu'au stade megalopa, mais au-delà de ce stade il était retardé et la mortalité augmentait. En procédant à des essais d'additions de cadmium dans un mésocosme clos, Kuiper (1981) a observé un accroissement de la population copépode qui était dû à une réduction de la prédation par les cténophores quand elle était exposée à 5 ug Cd (ionique) l⁻¹. Quant ils étaient exposés à 50 ug Cd l⁻¹, le nombre des copépodes diminuait.

6.3 Mollusques

Selon les données communiquées à ce sujet, la gamme des concentrations de cadmium efficaces est analogue à celle qui affecte les crustacés (Tableau XVI). Establier et Pascal (1983) ont constaté qu'il fallait une concentration de 400 ug Cd l⁻¹ pour réduire l'éclosion chez la seiche (Sepia officinalis). Mihnea et Munteanu (1986) ont nourri des moules (M. galloprovincialis) avec Chlamydomonas cultivé dans un milieu renfermant 0,5 ug Cd l⁻¹; d'après leurs résultats, ces moules ont accumulé 19 à 35% de cadmium de plus que les moules témoins. La plus forte concentration (1,9 ug Cd g⁻¹ PF) était atteinte dans les moules d'une longueur de 4,5 à 7 cm.

6.4 Poisson

A des concentrations aussi faibles que 5 ug Cd l⁻¹, on a déjà noté divers effets sur le développement (Tableau XVI). A des concentrations supérieures à 10 ug Cd l⁻¹, on a enregistré une mortalité ainsi qu'une inhibition enzymatique et une inhibition de la régénération des nageoires.

Tableau XVI
Effets à long terme du cadmium sur les biotes marins

Concentr. en ug l ⁻¹	Espèce	Effet	Référence
<u>Algues</u>			
0,4	<u>P. micans</u>	pas d'inhibition de la croissance	Kayser et Sperling, 1980
0,5	<u>Chlamydomonas</u>	réduction de la croissance de 50%	Mihnea et Munteanu, 1986
1,2	<u>P. micans</u>	inhibition de la croissance	Kayser et Sperling, 1980
1	<u>I. galbans</u>	inhibition de la croissance	Li, 1980
5	<u>P. micans</u>	inhibition de la croissance	Prevot, 1980
10	<u>P. micans</u>	augmentation de la vacuolisation et du nombre de lysosomes	Soyer et Prevot, 1981
2	<u>S. faeroense</u>	pas d'inhibition de la croissance	Kayser, 1982
10	<u>S. faeroense</u>	inhibition de la croissance	Kayser, 1982
10	4 <u>phytoplankter</u>	inhibition de la croissance	Fisher et al., 1984
25	4 <u>diatoms</u>	pas d'inhibition de la croissance	Fisher et Fround, 1980
25	<u>S. costatum</u>	réduction de la croissance *	Berland et al., 1977
<u>crustacés</u>			
4,8	<u>M. bahia</u>	pas d'effet	Nimmo et al., 1978
6,4	<u>M. bahia</u>	reproduction réduite	Nimmo et al., 1978
10	<u>E. depressus</u>	mortalité accrue	Mirkes et al., 1978
5	<u>M. bahia</u>	pas d'effet	Gentile et al., 1982
10	<u>M. bahia</u>	reproduction réduite	Gentile et al., 1982
<u>mollusques</u>			
0,5	<u>M. galloprov.</u>	niveau de cadm.ac cru dans l'orga- nisme si nourri avec des algues cultivées dans 0,5 ug Cd l ⁻¹	Mihnea et Munteanu, 1986

Tableau XVI (suite)

Concentr. Référence en ug l ⁻¹	Espèce	Effet
5	<u>C. virginica</u>	larves, développement retardé
10	<u>C. margarita</u>	larves, développement retardé
5	<u>M. edulis</u>	par d'effet
10	<u>M. edulis</u>	croissance réduite
400	<u>S. officinalis</u>	éclosion réduite de 50%
poisson		
5	<u>C. heringa</u>	larves éclosent plus tôt larves écloses plus petites
5	<u>P. platessa</u>	alimentation et taux de crois- sance réduits
5	<u>P. flesus</u>	réduction du niveau sanguin de potassium et de calcium
10	<u>F. heteroclitus</u>	inhibition de la régénération des nageoires
50	<u>L. limanda</u>	mortalité de 30%
50	<u>T. adspersus</u>	inhibition enzymatique induction enzymatique

* Le milieu contient du trométamol (TRIS)

7. EXPOSITION HUMAINE

7.1 Propriétés toxicocinétiques et doses occasionnant des effets sur la santé

Les êtres humains sont exposés au cadmium par l'air ambiant, l'eau potable, le tabac et les aliments. Approximativement 5% du cadmium ingéré est absorbé en moyenne, mais les personnes souffrant d'anémie ou ayant un régime alimentaire carencé en calcium ou en protéines peuvent absorber du cadmium à un taux supérieur. Le cadmium est transporté par le sang aux autres parties du corps. Dans le sang, le cadmium est lié à la métalloergothionéine qui est principalement présente dans les hématies. Le cortex rénal est l'organe critique (voir ci-dessous) et il présente en général une teneur en cadmium qui est supérieure de 25% à la teneur moyenne de l'ensemble du rein. Le rein contient environ 30% de la charge totale de cadmium de l'organisme. Le foie est un autre organe comportant une forte concentration de cadmium; environ 50% de la charge de cadmium de l'organisme est retrouvée dans le rein et le foie. On ne décèle dans les tissus musculaires que de faibles concentrations de cadmium. Le placenta constitue une barrière efficace contre la fixation de cadmium par le fœtus, et c'est pourquoi la charge totale de cadmium à la naissance n'est que du 1 ug environ. Du fait que la fixation de cadmium est continuelle et que ce métal a une longue demi-vie biologique, les êtres humains accumulent du cadmium tout au long de leur vie, si bien qu'à l'âge de 50 ans la charge totale de l'organisme est de 10 à 30 mg. A ce moment-là, le cortex rénal a une concentration d'environ 15 à 50 mg Cd kg⁻¹ PF. La demi-vie biologique du cadmium est d'environ 20 ans dans le rein, et elle est d'environ 2 à 3 mois dans le sang. La teneur en cadmium du sang est inférieure à 1 ug Cd l⁻¹, chez les non-fumeurs, mais elle atteint plusieurs ug Cd l⁻¹ chez les fumeurs. L'excrétion s'effectue par les fèces et l'urine; elle ne représente par jour que 0,005 à 0,1% de la charge totale de l'organisme (GESAMP, 1984; Stoeppler, 1984).

Le cortex rénal est l'organe critique, autrement dit l'organe dans lequel se manifestent les premiers signes d'effets adverses dus à l'intoxication chronique par le cadmium. L'un des signes majeurs consiste en l'excrétion urinaire accrue de protéines de faible poids moléculaire comme la bêta-microglobuline et de l'alpha 2-microglobuline. Parallèlement, on assiste à une hausse prononcée de la teneur en cadmium de l'urine. En 1972, un Comité mixte FAO/OMS d'experts a recommandé un apport hebdomadaire tolérable provisoire de 400 à 500 ug Cd par personne adulte (pesant 70 kg) (FAO/OMS, 1972). En recourant à un modèle à un compartiment et en admettant qu'il se produit une absorption de 5% du cadmium apporté par l'alimentation sur une période de 50 ans, 50% de ce cadmium apporté par l'alimentation sur une période de 50 ans, 30% de ce cadmium étant distribué au rein, et que la demi-vie d'élimination est de 20 ans, un Groupe d'étude OMS (1980) a estimé que l'apport d'environ 200 à 400 ug Cd par jour (= 1400 à 2800 ug Cd par semaine) atteignait la concentration critique probable de 200 ug Cd g⁻¹ PF dans le cortex rénal. Une limite "typique" d'environ 400 ug Cd par semaine correspond au double de l'apport moyen (section 7.4). Récemment, Piscator (1985) a estimé qu'un apport de 20 à 130 ug Cd par semaine est nécessaire pour qu'une population dépasse des concentrations rénales critiques. Cette estimation de Piscator ne représente que le double de l'apport le plus élevé observé en Suède. Par conséquent, Piscator considère que la marge de sécurité entre l'apport moyen et l'apport tolérable est réduite.

Dans le contexte de conditions de vie marines, il y a lieu de noter que, en Nouvelle-Zélande, des personnes consommant d'importantes quantités

d'huîtres entraînant un apport quotidien de 200 à 500 ug Cd présentait des taux de cadmium sanguin extrêmement faibles par comparaison (McKenzie et al., 1982). Comme il a été établi que le cadmium contenu dans ces huîtres était lié à de la métalloergothionéine ou à des protéines similaires, il semblerait que le cadmium lié à la métalloergothionéine est distribué différemment du cadmium non lié ou du cadmium associé à d'autres coordinats et qu'il n'est probablement pas aussi toxique que le cadmium inorganique.

7.2 Profils de consommation de produits de la mer

A la différence du cas du mercure où la principale source d'apport pour l'homme consiste en la consommation de produits de la mer contaminés, les données sur la quantité totale de produits de la mer consommés par des populations méditerranéennes revêtent, dans le cas du cadmium, une importance moindre sur un plan pratique puisque les principales sources de son apport sont les aliments d'origine terrestre et le tabac. Cette assertion d'ordre général comporte éventuellement une exception dans le cas des moules et d'autres espèces consignées pour leur taux relativement élevé de cadmium. Les moyennes et pourcentages par nation de produits de la mer d'origine méditerranéenne peuvent être estimés d'après les données d'approvisionnement en produits de la mer (quantités débarquées, exportations et importations) tableau XVII), mais ces données sont insuffisantes pour établir une estimation du risque de l'apport de cadmium, non seulement parce qu'elles ne rendent pas compte du profil effectif de consommation au niveau individuel mais aussi parce que, à l'exception de quelques espèces, les concentrations de cadmium relevées sont très voisines de celles des produits alimentaires d'origine terrestre.

Par conséquent, dans le cas du cadmium, c'est le profil de la consommation alimentaire globale (plutôt que de la seule consommation de produits de la mer), associé à d'autres habitudes (comme l'usage du tabac) qui occasionnent un apport supplémentaire de cadmium, qui devrait revêtir un intérêt pour les estimations.

7.3 Apport direct et indirect de cadmium par les produits de la mer

Il n'a pas été publié de données directes sous forme de mesures de la quantité de cadmium ingérée par des personnes non soumises à une exposition professionnelle dans les pays méditerranéens. La fixation de cadmium due aux produits de la mer est liée aux concentrations de cadmium dans les diverses espèces comestibles et à la quantité de produits de la mer qui est consommée. Dans ce contexte, les données relatives à la consommation de produits de la mer parmi des groupes critiques en Méditerranée sont assez fragmentaires. Les études épidémiologiques réalisées sur des échantillons de population identifiés comme étant d'assez gros consommateurs de produits de la mer (Paccagnella et al., 1973; Nauen et al., 1980), étaient conçues pour calculer l'apport de cadmium. De même, les enquêtes alimentaires menées en Grèce, en Italie et en Yougoslavie dans le cadre du projet OMS/FAO/PNUE sur le méthylmercure fournissent quelques données sur les espèces consommées, mais resteraient dénuées d'intérêt à moins d'être mises en relation avec les teneurs en cadmium de ces espèces.

Tableau XVII

Estimation de la consommation nationale moyenne de poisson et produits de la pêche, assortie des usages non alimentaires, pour les années 1979-1981 dans les pays méditerranéens et certains autres pays (données tirées de FAO 1983 et de PNUE/FAO/OMS, 1983)

Pays	consommation hebdomadaire en grammes de poids vivant par habitant		usages non alimentaires en milliers de TM
	total	% de poids vivant d'origine méditerranéenne	
Algérie	20	100	-
Chypre	80	30	-
Egypte	45	10	-
Espagne	300	10	175
France	230	4	2,4
Grèce	155	60	-
Israël	160	8	-
Italie	120	55	3,4
Liban	55	25	-
Libye	75	30	-
Malte	200	20	-
Maroc	55	10	103
Syrie	15	10	-
Tunisie	75	100	1,1
Turquie	60	10	101
Yougoslavie	30	45	0,1

Monde	115	-	19088
Iles Féroé	950	-	100
Islande	855	-	810
Japon	800	-	1812
Etats-Unis	155	-	1229
URSS	245	-	2237

Remarque: on estime que la consommation équivaut à 50% des approvisionnements, en prenant en considération les importations et les exportations. On estime qu'environ 90% des "usages non alimentaires" sont constitués par de la farine de poisson.

Des populations humaines peuvent recevoir un apport indirect de cadmium en raison du cadmium contenu dans la farine de poisson que l'on ajoute au fourrage du bétail et qui est produite en quantités considérables dans certains pays (tableau XVII), mais la quantité de cadmium introduite par cette voie doit être négligeable du fait que les espèces marines servant à préparer cette farine ont une faible teneur en cadmium.

7.4 Apport de cadmium par les aliments d'origine autre que marine

L'homme est exposé au cadmium par l'air ambiant, l'eau potable, le tabac et les aliments. Pour les sujets non soumis à une exposition professionnelle, la principale source de cadmium est constituée par les aliments et il faut lui ajouter l'inhalation de cadmium due à la fumée de cigarette (Stoeppler 1984; GESAMP, 1985). Pour les non-fumeurs, l'alimentation contribue pour 80 à 90% de l'apport de cadmium.

Les teneurs en cadmium des denrées alimentaires provenant d'environnements non contaminés varient de 1 à 50 $\mu\text{g kg}^{-1}$ pour la viande, le poisson et les fruits (tableau XVIII). Toutefois, les teneurs en cadmium du foie et du rein d'animaux adultes varient de 10 à 1000 $\mu\text{g Cd kg}^{-1}$, les concentrations élevées atteignant même 100 mg Cd kg^{-1} dans le foie de cheval.

L'apport alimentaire moyen de fumeurs et non-fumeurs non soumis à une exposition professionnelle dans des pays développés (Belgique, Nouvelle-Zélande, Suède, USA) varie de 20 à 130 $\mu\text{g sem}^{-1}$. Au Japon, les apports sont plus élevés: 175 à 400 $\mu\text{g sem}^{-1}$ (GESAMP, 1985). Les estimations de l'apport hebdomadaire varient largement de 40 à 660 $\mu\text{g Cd sem}^{-1}$ personne⁻¹. Dans son étude d'ensemble sur le cadmium, Stoeppler (1984) retient comme typique un apport d'environ 140 μg de cadmium par semaine et par personne. Dans les régions où l'apport général d'origine alimentaire est faible, le tabagisme peut constituer une source importante de cadmium (fig. 7). Les cigarettes contribuent à raison de 0,1 à 0,2 μg par cigarette à l'apport de cadmium et chez un grand fumeur cette contribution peut être égale à celle apportée par l'alimentation (Piscator, 1985). L'apport dû à l'eau potable ($< 0,02 \mu\text{g Cd l}^{-1}$) à raison de 7 à 15 $\mu\text{g sem}^{-1}$ (Piscator, 1985) et celui dû à l'air (25 ng m^{-3}) sont négligeables.

Tableau XVIII
Concentrations typiques de cadmium dans les aliments
selon des analyses récentes (Stoeppler, 1984; GESAMP, 1985)

Cd en ug kg ⁻¹ PF	Denrées	Observations
<=200	rognons et foie de boeuf, de porc et de cheval, champignons	Niveaux de Cd dans des animaux adultes et des champignons at- teignant jusqu'à quelques mg kg ⁻¹
<= 40	blé, pain de blé, riz, légumes à racines, légumes à feuilles	les niveaux de Cd dans le riz varient grandement; au Japon, il peuvent atteindre jusqu'à 500 ug kg ⁻¹
<= 20	Seigle, pain de seigle, tomates, fruits, oeufs, poissons d'eau douce	les poissons d'eau douce et les fruits atteignent souvent jusqu'à 10 ug kg ⁻¹
<= 5	Chair de volaille, porc et boeuf, poissons de mer, vin, bière, jus de fruit	
<= 1	lait et produits laitiers, eaux potable	les canalisations zinguées peuvent accroître les niveaux de Cd de l'eau potable

Remarque: fumer une cigarette entraîne l'inhalation de 0,1 à 0,2 ug Cd

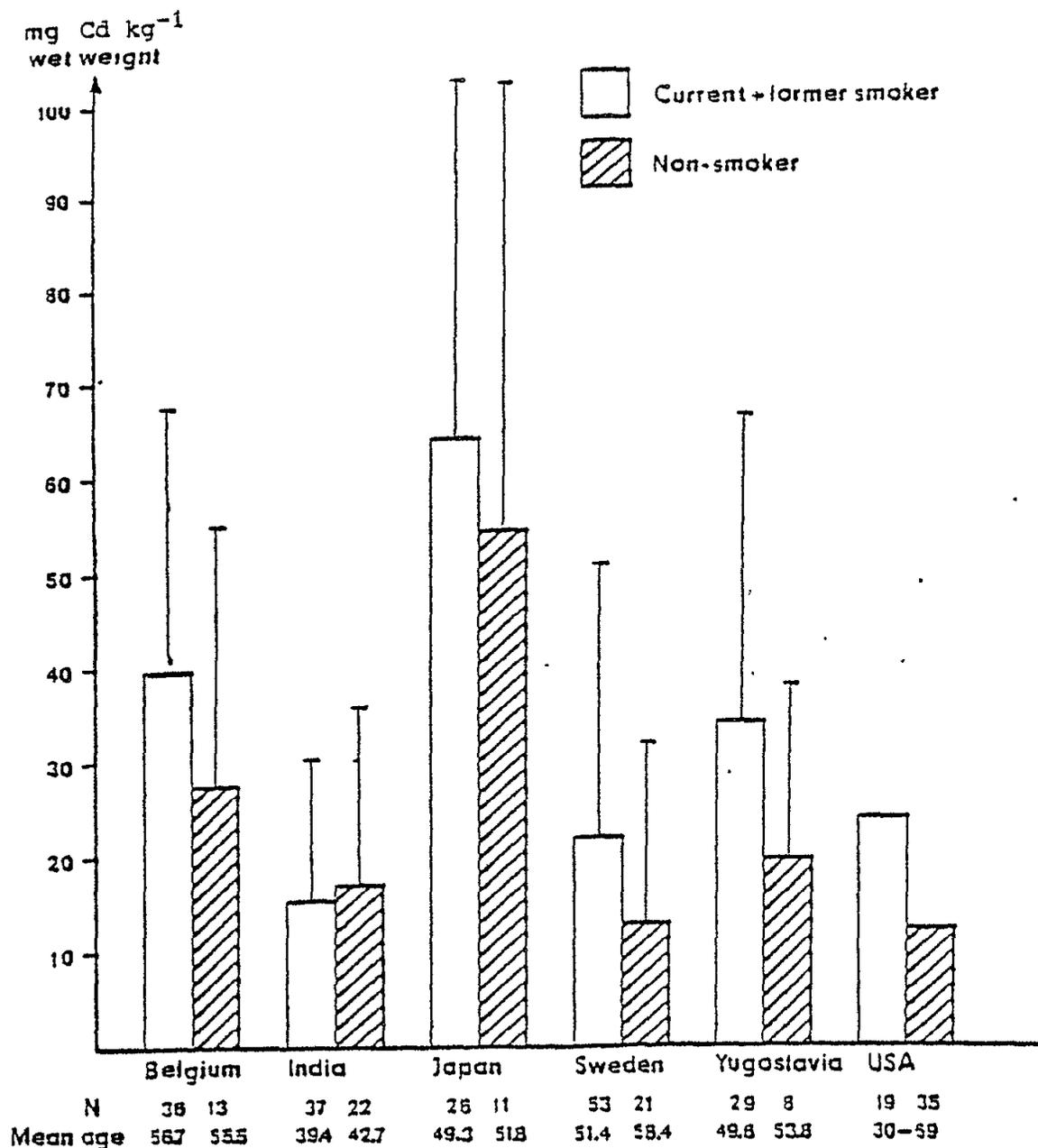


Figure 7. Concentration de Cd dans le cortex rénal (moyennes géométriques avec 1,28 fois l'écart type géométrique indiqué) en relation avec les habitudes tabagiques parmi des sujets (âgés de 30 à 69 ans) étudiés en Belgique, aux Indes, au Japon et en Yougoslavie. Le nombre de fumeurs (y compris les anciens fumeurs) et de non-fumeurs ainsi que l'âge moyen des sujets dans chaque sous-groupe sont indiqués sous les barres (GESAMP, 1984).

8. EVALUATION DU RISQUE IMPUTABLE AU CADMIUM

8.1 Risque pour les biotes marins

Les résultats des épreuves biologiques chroniques à long terme montrent que les algues marines sont les organismes marins les plus sensibles. Des concentrations de l'ordre de 1 ug Cd ionique l⁻¹ entraînent des effets sur la plupart des espèces sensibles étudiées. Des concentrations cinq fois plus élevées que cette valeur entravent la reproduction et le développement embryonnaire d'espèces appartenant à des groupes taxonomiques supérieurs. Si l'on applique un coefficient de risque de 5, on obtient une "concentration à risque minimal" de 0,2 ug Cd (sous forme de Cd ionique) l⁻¹ comme critère de qualité de l'eau.

8.2 Risque pour l'homme

L'apport hebdomadaire tolérable provisoire fixé à 400-500 ug de cadmium par personne fait l'objet d'une acceptation générale, bien que certains experts le considèrent trop élevé (section 7.1) et qu'une valeur plus prudente devrait s'établir à un niveau légèrement inférieur, soit environ 300 ug Cd par semaine et par personne.

Le tableau XIX indique les apports hebdomadaires de cadmium susceptibles d'être atteints par diverses combinaisons de consommation de poisson et de concentration de cadmium dans différentes espèces marines comestibles. Il ressort de ce tableau que les personnes qui consomment peu de produits de la mer (1 ou 2 repas par semaine) ne courent pas de risque de dépasser l'apport hebdomadaire tolérable, même si l'on considère que les principales sources d'apport sont d'une origine autre que marine, à condition qu'elles ne consomment pas régulièrement d'espèces fortement contaminées. Pour les gros consommateurs, la situation est toute différente. Si l'on admet qu'une personne prend, sur des périodes prolongées, 14 repas à base de produits de la mer par semaine, ces produits ne doivent pas contenir plus de 50 ug Cd kg⁻¹ PF environ. Cette concentration est typique de la majorité des poissons de mer d'origine méditerranéenne, à l'exception des moules de zones polluées où elle est dépassée (voir tableaux XII et XIII). Des personnes qui consomment régulièrement des quantités importantes de moules de zones contaminées peuvent aisément dépasser l'apport hebdomadaire tolérable, surtout si l'on tient compte des autres sources majeures d'apport. Par exemple, fumer 20 cigarettes par jour correspond à une contribution d'environ 20 ug de cadmium par semaine (Stoeppler, 1984). Ainsi, un grand fumeur (> 40 cigarettes par jour) recevra à peu près la même quantité de cadmium par le tabagisme qu'un gros consommateur de produits de la mer n'en recevra par son alimentation. En conclusion, les aliments d'origine terrestre et les cigarettes constituent une source très importante de cadmium, mais les gros consommateurs de produits de la mer - et notamment de moules - peuvent facilement dépasser l'apport hebdomadaire tolérable .

Tableau XIX
Estimation de l'exposition effective au cadmium par suite de
consommation de produits de la mer

Niveau de Cd dans les produits de la mer en ug kg ⁻¹ PF	1	2	3	4	5	6	7	14	nombre de repas g de produits de la mer consommés
10	1,5	3,0	4,5	6	7,5	9	10	21	
25	3,8	7,5	11,3	15	19	22,5	26	52,5	
50	7,5	15,0	22,5	30	37,5	45	52	105	
75	11,2	22,5	33,8	45	56	67,5	79	157,5	
100	15,0	30,0	45,	60	75	90	105	210	
125	18,8	37,5	56,2	75	90	112,5	131	262,5	
150	22,5	45,0	67,5	90	112,5	105	157,5	315	
200	30	60	90	120	150	180	110	420	
300	45	70	130	180	223	110	310	630	
500	75	150	225	300	375	450	525	1050	
750	112	225	338	450	562	675	788	1575	
1000	150	300	450	600	750	900	1050	2100	
1250	188	375	562	750	938	1125	1312	2625	
1500	225	450	675	900	1125	1050	1575	3150	

9. CONCLUSIONS DE L'EVALUATION DU CADMIUM

Une grande incertitude affecte les résultats des déterminations analytiques du cadmium notamment dans l'atmosphère et l'eau de mer, mais aussi dans les sédiments, car on ne dispose pas, pour les biotes et les sédiments, de matériaux et de normes de référence aux niveaux auxquels se rencontre ce métal dans le milieu marin.

Bien qu'on ait recueilli un grand nombre de données, les différentes zones de la Méditerranée ont été très inégalement étudiées. Le tableau XX offre une compilation de quelques concentrations "typiques".

Atmosphère: les données disponibles jusqu'à ce jour se limitent à la Méditerranée occidentale. Elles indiquent que les niveaux de cadmium relevés en pleine mer sont inférieurs à ceux relevés sur terre. A proximité des villes, en raison de la pollution atmosphérique anthropogène, les teneurs en cadmium de l'atmosphère sont nettement plus élevées que dans les zones rurales.

Eau de mer: l'absence d'un contrôle correct de la qualité des déterminations concernant l'eau de mer ne permet guère de comparer les données de divers auteurs. Certaines concentrations sont très élevées et nécessitent confirmation. Certains auteurs ont observé une répartition verticale du cadmium du "type nutriment", à savoir un appauvrissement de la couche supérieure, mais d'autres auteurs ont constaté que la concentration de cadmium restait à peu près constante quelle que soit la profondeur. La concentration de cadmium dans les eaux côtières n'est pas toujours plus élevée que celle des zones du large, mais on a enregistré des concentrations extrêmement fortes dans certaines eaux polluées. Ces résultats aussi demandent à être confirmés.

Sédiments: la concentration naturelle de base du cadmium a été estimée à environ 0,15 mg Cd kg⁻¹ PS. Des concentrations plus fortes ont été décelées dans les lagunes polluées par des rejets industriels, dans les embouchures de cours d'eau et à proximité des villes. Les sédiments peuvent constituer un bon indicateur de la pollution si leur composition minéralogique est également prise en compte.

Biotes: une masse considérable de données sur les produits comestibles de la mer a été accumulée pour certaines zones au cours des projets MED POL. Pour d'autres zones, la base de données disponible reste encore très restreinte. Dans l'ensemble, les teneurs observées dans les produits de la mer Méditerranée ne sont pas différentes de celles relevées dans l'Atlantique Nord-Ouest. Les moules, probablement en raison des apports anthropogènes, présentent les teneurs les plus élevées, suivies par les crustacés. On retrouve ce schéma tant dans la Méditerranée que dans l'Atlantique. De même que chez l'homme où le rein est l'organe critique, dans les organismes marins aussi ce sont les organes excréteurs (hépatopancréas, reins, etc.) qui présentent les plus fortes concentrations de cadmium.

Sources naturelles: les zones ayant des teneurs en cadmium supérieures à la moyenne (sites d'extraction minière et leurs environs) devraient aussi retentir sur les teneurs des biotes vivant dans les zones côtières attenantes. Les données recueillies sur les organismes pélagiques en dehors de la Méditerranée montrent que l'on peut observer des teneurs élevées dans des organismes vivant loin de toute source de pollution anthropogène.

Sources anthropogènes: les émissions de cadmium dues aux complexes industriels indiquent qu'elles entraînent un enrichissement des teneurs en cadmium des sédiments et que ces dernières peuvent ainsi servir d'indicateurs de la pollution par ce métal.

Tableau XX
Exemples de niveaux de cadmium relevés en Méditerranée
et dans certaines autres régions et que, en l'état actuel des
connaissances, on peut considérer comme typiques

<u>Méditerranée:</u>		
Atmosphère:	pleine mer	0,4 - 2 ng Cd m ⁻³
	villes	30 - 200 ng Cd m ⁻³
	dépôt total	10 - 50 ng Cd cm ⁻² year ⁻¹
Eau de mer:	pleine mer	5 - 150 ng Cd l ⁻¹
	eaux côtières	jusqu'à 2000 ug Cd l ⁻¹
Sédiments:	niveaux de base	0,15 ug Cd kg ⁻¹ PS
	lagune polluée	jusqu'à 50 ug Cd kg ⁻¹ PS
Plancton:	pleine mer	2000 ug Cd kg ⁻¹ PS (400 ug Cd kg ⁻¹ PF)
	eaux côtières	10000 ug Cd kg ⁻¹ PS (2000 ug Cd kg ⁻¹ PF)
Crustacés:		50 ug Cd kg ⁻¹ PF
Mollusques:	<u>Mytilus</u> (eaux côtières)	40-2000 ug Cd kg ⁻¹ PF
Poisson:	<u>Mullus barbatus</u>	20-50 ug Cd kg ⁻¹ PF
	<u>M. surmuletus</u>	150 ug Cd kg ⁻¹ PF
<u>Hors-Méditerranée:</u>		
Atmosphère:	pleine mer	0,02 - 2,5 ng Cd m ⁻³
	précipitations	0,004- 1,2 ng Cd l ⁻¹
dépôt total	large de l'océan	5-10 ng Cd cm ⁻² an ⁻¹
	mer du Nord	20 - 85 ng Cd cm ⁻² an ⁻¹
	mer Baltique	13 - 20 ng Cd cm ⁻² an ⁻¹
Eau de mer:	pleine mer	10 - 70 ng Cd l ⁻¹
Crustacés:	zone du CIEM	20 -1000 ug Cd kg ⁻¹ PF
Mollusques:	<u>Mytilus</u> , zone du CIEM	5 -1060 ug Cd kg ⁻¹ PF
Poisson:	zone du CIEM	20 - 60 ug Cd kg ⁻¹ PF
	Zone de la Commission d'Oslo	1000 ug Cd kg ⁻¹ PF

Effets sur les biotes: la toxicité n'est déterminée que par l'adjonction de sels de cadmium à l'eau de mer. La toxicité du cadmium dans l'alimentation n'a pas été étudiée. Comme le cadmium est très vraisemblablement lié à des protéines apparentées à la métalloergothionéine dans la nourriture des organismes marins, sa toxicité est difficile à évaluer. Quand des agents chélateurs comme l'EDTA sont présents, la toxicité du cadmium est réduite puisque seul le cadmium ionique est efficace. On retient approximativement une valeur de 1 ug Cd ionique l⁻¹ comme étant la plus faible concentration qui ait occasionné des effets manifestes. Les algues constituent la plus sensible des espèces marines étudiées. Cependant, des concentrations cinq fois plus élevées que la valeur ci-dessus sont capables d'entraver la reproduction et le développement embryonnaire d'espèces appartenant à des groupes taxonomiques supérieurs. Si l'on applique un coefficient de sécurité de 5 à la plus faible concentration toxique observée, on obtient une "concentration à risque minimal" de 0,2 ug Cd (sous forme de Cd ionique) l⁻¹ comme critère de qualité de l'eau. Les effets de la libération de cadmium sur les écosystèmes marins ne peuvent être évalués car on manque de données pertinentes. A l'avenir, les études portant sur les concentrations toxiques efficaces devraient s'accompagner de données sur les niveaux effectifs auxquels sont exposés les organismes au cours des épreuves biologiques. Les organismes étudiés ne devraient pas seulement être exposés à du cadmium dissous dans l'eau, mais la voie d'apport alimentaire devrait faire l'objet d'investigations. Autrement dit, il convient de déterminer les concentrations et les formes chimiques de cadmium qui sont efficaces grâce à l'analyse chimique de l'eau de mer, des aliments et des tissus et organes cibles des organismes, car ces données peuvent servir à comparer les niveaux enregistrés en laboratoire avec les niveaux enregistrés dans les zones polluées.

Risque pour l'homme: l'alimentation constitue la principale source de cadmium pour les personnes qui ne sont pas soumises à une exposition professionnelle, et l'apport dû aux aliments d'origine terrestre est généralement plus important que celui imputable aux produits comestibles de la mer, même pour les grands consommateurs de ces derniers. Le tabagisme est une source importante de cadmium. Un grand fumeur (> 40 cigarettes par jour) reçoit autant de cadmium en raison de cette pratique qu'une personne qui prend 12 repas à base de poisson de mer par semaine. Manifestement, les grands fumeurs et les gros consommateurs de produits de la mer sont tout particulièrement exposés; un autre groupe à risque comprend les personnes qui ont pour habitude alimentaire de consommer les rognons et le foie des animaux de ferme. En 1972, un Comité d'experts FAO/OMS a estimé à 400-500 g de cadmium par personne l'apport hebdomadaire tolérable fixé à titre provisoire. Selon des estimations récentes, ces limites pourraient être trop élevées. En tout cas, elles sont voisines de l'apport moyen de personnes qui ne sont pas soumises à une exposition professionnelle. Très rares sont les données recueillies sur les niveaux de cadmium chez l'homme ainsi que sur les effets d'une exposition au cadmium chez les personnes non soumises à une exposition professionnelle et sur les effets des teneurs en cadmium de leur alimentation. Etant donné que l'apport moyen de cadmium dû aux aliments principalement d'origine terrestre (et aux cigarettes) n'est que légèrement inférieur à l'apport tolérable, on devrait activement s'employer à réduire l'apport de cadmium en général, y compris celui qui provient des produits comestibles de la mer. Il convient de mener sans délai des enquêtes nationales afin d'identifier les personnes qui ingèrent des quantités importantes de cadmium, surtout par les aliments d'origine terrestre, mais aussi par les produits de la mer; les résultats de ces enquêtes permettront de prendre les mesures nécessaires pour préserver la santé de ces personnes (voir section 7.4).

II. MESURES ANTIPOLLUTION

10. MESURES ET CONTROLES EXISTANT AU NIVEAU NATIONAL ET INTERNATIONAL AFIN DE PREVENIR LA POLLUTION PAR LE CADMIUM

Le tableau XXI résume les renseignements disponibles sur les limites légales nationales prescrites pour les teneurs en mercure des produits de la mer et qui étaient en vigueur en 1986. Une liste de données disponibles sur les critères de qualité de l'eau et les normes d'effluent pour le cadmium figure sur le tableau XXII. La Commission des communautés européennes a émis une directive détaillée qui contient également des instructions concernant le contrôle en vue de s'assurer que les rejets sont bien conformes aux normes d'émission stipulées (Tableau XXIII).

Tableau XXI
Niveaux maximaux admissibles de cadmium dans les produits de la mer pour les pays méditerranéens

Pays	Année d'entrée en vigueur	Concentration maximum admissible
Albanie	*	*
Algérie	*	*
Chypre	-	Non
Communauté européenne	-	Non
Egypte	*	*
Espagne	*	*
France	*	*
Grèce	*	*
Israël		
Italie	*	*
Liban	*	*
Libye	*	*
Malte	-	Non
Monaco	*	*
Maroc	*	*

Tableau XXI (suite)

Pays	Année d'entrée en vigueur	Concentration maximum admissible	
Syrie	*	*	
Tunisie	*	*	
Turquie	-	Non	
Yougoslavie	1983	0.1 mg Cd-T kg ⁻¹	poisson frais
		1.0 mg Cd-T kg ⁻¹	thon, coquillages et crabe frais
		0.15mg Cd-T kg ⁻¹	poisson en conserve
		1.5 mg Cd-T kg ⁻¹	thon, coquillages et crabe en conserve

* = pas d'informations disponibles

- = pas applicable

Non= pas de critères ou de normes

Tableau XXII

Critères de qualité de l'eau et normes d'effluent en vigueur dans les pays méditerranéens selon les informations communiquées par les Coordonnateurs nationaux pour le MED POL

Pays	Année d'entrée en vigueur	Conc. de Cd max. en ug Cd l ⁻¹		Observations
		Critère de qualité de l'eau	Norme d'effluent	
Albanie	*	*	*	
Algérie	*	*	*	
Chypre	-	Non	Non	
Egypte	*	*	*	
Espagne				les limites de la CEE sont en vigueur
France				les limites de la CEE sont en vigueur
Grèce				les limites de la CEE sont en vigueur

Tableau XXII (suite)

Pays	Année d'entrée en vigueur	Conc. de Cd max en ug Cd l ⁻¹ Critère de qualité de l'eau	Norme d'effluent	Observations
Israël				
Italie				les limites de la CEE sont en vigueur
Liban	*	*	*	
Libye	*	*	*	
Malte	*	Non	10	
Monaco				les limites de la CEE sont en vigueur
Maroc	*	*	*	
Syrie	*	*	*	
Tunisie	*	*	*	
Turquie	*	10 ug Cd l ⁻¹	2000	Seulement établis pour les rejets dans les eaux usées avec traitement complet ou pour les rejets en mer profonde
			100	Production de céramiques et autres matières brutes
			150	Matières brutes pour la production de colorants
			120	Industries pétrochimiques
			100	Industries diverses
			600	Eaux usées domestiques
Yougoslavie	1984	2 ug l ⁻¹	Non	Pour les catégories I à 2 d'effluents
		5 ug l ⁻¹	Non	Pour les catégories III à IV d'effluents

* = pas d'informations disponibles
- = pas applicable
Non = pas de critères ou normes

Tableau XXIII

Annexe I à IV de la Directive du Conseil en date du 26 septembre 1983
Journal Officiel des Communautés européennes No. L 291/5-8, 24.10.83

Valeurs limites, délais fixés pour le respect de ces valeurs et procédures de surveillance et de contrôle à appliquer aux rejets.

1. Valeurs limites et délais

Secteur industriel ⁽¹⁾	Unité de mesure	Valeurs limites à respecter à partir du	
		1.1.1986	1.1.1989 ⁽²⁾
1. Extraction du zinc, raffinage du plomb et du zinc, industrie des métaux non ferreux et du cadmium métallique	Milligrammes de cadmium par litre rejeté	0,3 ⁽³⁾	0,2 ⁽³⁾
2. Fabrication des composés de cadmium	Milligrammes de cadmium par litre rejeté	0,5 ⁽³⁾	0,2 ⁽³⁾
	Grammes de cadmium rejeté par kilogramme de cadmium traité	0,5 ⁽⁴⁾	⁽⁵⁾

⁽¹⁾ Pour les secteurs industriels qui ne sont pas mentionnés dans le présent tableau, les valeurs limites sont fixées en cas de besoin par le Conseil à un stade ultérieur. Entre-temps les Etats membres fixent de manière autonome, conformément à la directive 76/464/CEE, des normes d'émission pour les rejets de cadmium. Ces normes doivent tenir compte des meilleurs moyens techniques disponibles et ne doivent pas être moins strictes que la valeur limite la plus comparable contenue dans la présente annexe.

⁽²⁾ Sur la base de l'expérience acquise lors de l'application de la présente directive, la Commission présente au Conseil, en application de l'article 5 paragraphe 3, en temps utile, des propositions ayant pour but de fixer des valeurs limites plus restrictives en vue de leur entrée en vigueur pour 1992.

⁽³⁾ Concentration moyenne mensuelle en cadmium total pondéré selon le débit de l'effluent.

⁽⁴⁾ Moyenne mensuelle

⁽⁵⁾ Il est pour le moment impossible de fixer les valeurs limites exprimées en poids. Le Conseil fixe ces valeurs le cas échéant comme le prévoit l'article 5 paragraphe 3 de la présente directive. Si le Conseil ne fixe pas de valeurs limites, les valeurs exprimées en poids figurant dans la colonne "1er janvier 1986" sont maintenues.

Tableau XXIII (suite)

Secteur industriel (1)	Unité de mesure	Valeurs limites à respecter à partir du	
		1.1.1986	1.1.1989(2)
3. Fabrication de pigments	Milligrammes de cadmium par litre rejeté	0,5(3)	0,2(3)
	Grammes de cadmium rejeté par kilogramme de cadmium traité	0,3(4)	(5)
4. Fabrication des stabilisants	Milligrammes de cadmium par litre rejeté	0,5(3)	0,2(3)
	Grammes de cadmium rejeté par kilogramme de cadmium traité	0,5(4)	(5)
5. Fabrication des batteries primaires et secondaires	Milligrammes de cadmium par litre rejeté	0,5(3)	0,2(3)
	Grammes de cadmium rejeté par kilogramme de cadmium traité	1,5(4)	(5)
6. Electrodeposition (6)	Milligramme de cadmium par litre rejeté	0,5(3)	0,2(3)
	Grammes de cadmium rejeté par kilogramme de cadmium traité	0,3(4)	(5)
7. Fabrication de l'acide phosphorique et/ou d'engrais phosphatés à partir de roche phosphatée (7)		-	-

(6) Les Etats membres peuvent suspendre jusqu'au 1er janvier 1989 l'application des valeurs limites pour les établissements ne rejetant pas plus de 10 kg de cadmium par an et dont l'ensemble des cuves d'électrodeposition représente un volume inférieur à 1,5 m³, lorsque la situation technique ou administrative rend cette mesure absolument nécessaire.

(7) Au stade actuel, il n'existe pas de méthodes techniques valables sur le plan économique qui permettent d'extraire systématiquement le cadmium des rejets résultant de la pollution d'acide phosphorique et/ou d'engrais phosphatés à partir de roche phosphatée. Aucune valeur limite n'a donc été fixée pour ces rejets. L'absence de ces valeurs limites ne dégage pas les Etats membres de leur obligation, au titre de la directive 76/464/CEE, de fixer des normes d'émission pour ces rejets.

Tableau XXIII (suite)

2. Les valeurs limites exprimées en termes de concentration qui en principe de doivent pas être dépassées figurent dans le tableau ci-avant pour les secteurs industriels des rubriques 2, 3, 4, 5 et 6. Dans tous les cas, les valeurs limites exprimées en concentrations maximales ne peuvent être supérieures à celles exprimées en quantités maximales divisées par les besoins en eau par kilogramme de cadmium traité. Toutefois, étant donné que la concentration de cadmium dans les effluents dépend du volume d'eau impliqué, qui diffère selon les différents procédés et établissements, les valeurs limites, exprimées en termes de quantité de cadmium rejeté par rapport à la quantité de cadmium traité, figurant dans le tableau ci-avant, doivent être respectées dans tous les cas.

3. Les valeurs limites des moyennes journalières sont égales au double des valeurs limites des moyennes mensuelles correspondant figurant dans le tableau ci-avant.

4. Pour vérifier si les rejets satisfont aux normes d'émission fixées conformément aux valeurs limites définies à la présente annexe, une procédure de contrôle doit être instituée.

Cette procédure doit prévoir le prélèvement et l'analyse d'échantillons, la mesure du débit des rejets et de la quantité de cadmium traité.

Si la quantité de cadmium traité est impossible à déterminer, la procédure de contrôle peut se fonder sur la quantité de cadmium qui peut être utilisée en fonction de la capacité de production sur laquelle se fonde l'autorisation.

5. Un échantillon représentatif du rejet pendant une période de vingt-quatre heures est prélevé. La quantité de cadmium rejetée au cours d'un mois doit être calculée sur la base des quantités quotidiennes de cadmium rejetées.

Toutefois, une procédure de contrôle simplifiée peut être instaurée pour les établissements industriels qui ne rejettent pas plus de 10 kg de cadmium par an. En ce qui concerne les établissements industriels d'électrodeposition, une procédure de contrôle simplifiée ne peut être instaurée que si l'ensemble des cuves d'électrodeposition représente un volume inférieur à 1,5 m³.

Objectifs de qualité

Pour ceux des Etats membres qui appliquent l'exception visée à l'article 6 paragraphe 3 de la directive 76/464/CEE, les normes d'émission que les Etats membres doivent établir et faire appliquer, conformément à l'article 5 de ladite directive, sont fixées de manière que le (ou les) objectifs(s) de qualité approprié(s), parmi ceux énumérés ci-après, soi(en)t respecté(s) dans la région affectée par des rejets de cadmium. L'autorité compétente désigne la région affectée dans chaque cas et sélectionne, parmi les objectifs de qualité figurant au point 1, celui ou ceux qu'elle juge appropriés, eu égard à la destination de la région affectée, en tenant compte du fait que l'objectif de la présente directive est d'éliminer toute pollution.

Tableau XXIII (suite)

1. Dans le but d'éliminer la pollution au sens de la directive 76/464/CEE et conformément à l'article 2 de ladite directive, les objectifs de qualité ⁽¹⁾ ci-après qui sont mesurés suffisamment proche du point de rejet, sont fixés ⁽²⁾:
 - 1.1. la concentration totale de cadmium dans les eaux intérieures de surface affectées par les rejets ne doit pas excéder 5 ug/l;
 - 1.2. la concentration de cadmium en solution dans les eaux des estuaires affectées par les rejets ne doit pas excéder 5 ug/l;
 - 1.3. la concentration de cadmium en solution dans les eaux de mer territoriales et dans les eaux côtières intérieures, autres que les eaux des estuaires, affectées par les rejets ne doit pas excéder 2,5 ug/l;
 - 1.4. dans le cas des eaux utilisées pour la production d'eau potable, la teneur en cadmium doit répondre aux exigences de la directive 75/440/EEC ⁽³⁾.
2. Outre les exigences ci-dessus, les concentrations en cadmium doivent être déterminées par le réseau national visé à l'article 5 et les résultats doivent être comparés aux concentrations suivantes ⁽²⁾:
 - 2.1. dans le cas des eaux intérieures de surface, une concentration totale de cadmium de 1 ug/l;
 - 2.2. dans le cas des eaux des estuaires, une concentration de cadmium en solution de 1 ug/l;
 - 2.3. dans le cas des eaux territoriales et des eaux côtières intérieures, autres que les eaux des estuaires, une concentration de cadmium en solution de 0,5 ug/l.

Si ces concentrations ne sont pas respectées en l'un des points du réseau national, les raisons doivent en être indiquées à la Commission.
3. La concentration de cadmium dans les sédiments et/ou mollusques et crustacés, si possible de l'espèce Mytilus edulis, ne doit pas augmenter de manière significative avec le temps.
4. Lorsque plusieurs objectifs de qualité sont appliqués aux eaux d'une région, la qualité des eaux doit être suffisante pour respecter chacun de ces objectifs.

⁽¹⁾ Les concentrations en cadmium indiquées aux points 1.1, 1.2 et 1.3 constituent les exigences minimales nécessaires pour protéger la vie aquatique.

⁽²⁾ A l'exception de l'objectif de qualité visé au point 1.4, toutes les concentrations se rapportent à la moyenne arithmétique des résultats obtenus pendant une année.

⁽³⁾ La directive 75/440/CEE concerne la qualité requise des eaux superficielles destinées à la production d'eau alimentaire dans les Etats membres (JO No L 194, du 25.7.1975, p.26). Elle prévoit pour le cadmium une valeur impérative de 5 ug/l dans 95% des échantillons prélevés.

Tableau XXIII (suite)

Méthodes de mesure de référence

1. La méthode d'analyse de référence utilisée pour déterminer la teneur en cadmium des eaux, des sédiments et des mollusques et crustacés, est la mesure de l'absorption atomique par spectrophotométrie, après conservation et traitement appropriés de l'échantillon.

Les limites de détection ⁽¹⁾ doivent être telles que la concentration en cadmium puisse être mesurée avec une exactitude ⁽¹⁾ de $\pm 30\%$ et une précision ⁽¹⁾ de $\pm 30\%$ pour les concentrations suivantes:

- dans le cas de rejets, un dixième de la concentration maximale autorisée en cadmium, spécifiée dans l'autorisation,
 - dans le cas des eaux superficielles, 0,1 ug/l ou un dixième de la concentration en cadmium, spécifiée par l'objectif de qualité, la valeur la plus élevée étant à retenir,
 - dans le cas de mollusques et crustacés, 0.1 mg/kg, poids humide,
 - dans le cas de sédiments, un dixième de la concentration du cadmium de l'échantillon ou 0,1 mg/kg, poids sec, séchage effectué entre 105 et 110 °C à poids constant, la valeur la plus élevée étant à retenir.
2. La mesure du débit des effluents doit être effectuée avec une exactitude de $\pm 20\%$.

Procédure de contrôle pour les objectifs de qualité

1. Pour toute autorisation accordée en application de la présente directive, l'autorité compétente précise les prescriptions, les modalités de surveillance et les délais pour assurer le respect du ou des objectifs de qualité en cause.
2. Conformément à l'article 6 paragraphe 3 de la directive 76/464/CEE, l'Etat membre, pour chaque objectif de qualité choisi et appliqué, fait rapport à la Commission sur:
 - les points de rejet et le dispositif de dispersion,
 - la zone dans laquelle est appliqué l'objectif de qualité,

⁽¹⁾ Les définitions de ces termes figurent dans la directive 79/869/CEE du Conseil, du 9 octobre 1979, relative aux méthodes de mesure et à la fréquence des échantillonnages et de l'analyse des eaux superficielles destinées à la production des eaux alimentaires dans les Etats membres (JO No L. 271, du 29.10.1979, p.44).

Tableau XXIII (suite)

- la localisation des points de prélèvement,
 - les résultats obtenus,
 - les méthodes d'échantillonnage et de mesure,
 - les résultats obtenus.
3. Les échantillons doivent être suffisamment représentatifs de la qualité du milieu aquatique dans la région affectée par les rejets et la fréquence d'échantillonnage doit être suffisante pour mettre en évidence les modifications éventuelles du milieu aquatique, compte tenu notamment des variations naturelles du régime hydrologique.
-

11. JUSTIFICATION SCIENTIFIQUE DE L'ADOPTION DE RESTRICTIONS ET MESURES ANTIPOLLUTION

11.1 Justification scientifique de l'instauration de restrictions de l'apport et de limites légales applicables aux produits de la mer en vue de protéger la santé humaine

On a normalement recours à l'imposition de limites légales de concentration admissible pour toute substance présente dans les produits de la mer quand ces derniers constituent la principale source d'apport de ladite substance chez l'homme, ou bien, quand ce n'est pas le cas, ces limites légales sont généralement associées à des limites complémentaires de concentration admissible de la substance dans d'autres sources. Pour des raisons évidentes, ces limites sont destinées à protéger le grand public et on se fonde, pour les établir, à la fois sur la toxicité de la substance (exprimée par une valeur d'apport acceptable reconnue) et sur la quantité moyenne consommée, en intégrant un coefficient de sécurité. Cette limite n'est pas, et ne peut être en pratique, conçue pour exempter d'effets contraires à la santé les individus ou secteurs de la population qui consomment des quantités dépassant notablement les valeurs moyennes établies. Des mesures distinctes s'imposent donc pour ces secteurs de la population.

Dans le cas du cadmium: (a) la principale source d'apport chez l'homme n'est pas constituée par les produits de la mer; (b) on trouve des niveaux relativement élevés surtout dans quelques espèces comestibles de la mer qui ne sont pas normalement consommées en fortes quantités. Ces niveaux relativement élevés sont le plus souvent associés au rejet, dans le voisinage, d'effluents contenant du cadmium. Dans ce cas, une restriction de la quantité de cadmium rejetée dans le milieu marin soulagera la situation générale pour autant que les moyens de rechange utilisés pour l'élimination n'entraînent pas un accroissement proportionnel de la concentration de cadmium dans d'autres sources d'apport.

La Yougoslavie est le seul pays méditerranéen à avoir notifié qu'il prescrit une limite légale pour le cadmium contenu dans les produits de la mer (variant, selon les espèces, de 0,15 à 1 mg Cd kg⁻¹). D'autres pays méditerranéens pourraient juger opportun de prescrire des restrictions analogues, notamment dans le cas de produits comestibles de la mer qui présentent des teneurs relativement élevées en cadmium. Mais ces restrictions devraient être entièrement établies en fonction des circonstances locales et en tenant compte aussi des quantités respectives reçues d'autres sources.

Il existe par conséquent une base scientifique solide à la prescription d'une limite supérieure de teneur en cadmium des espèces comestibles de la mer dont l'apport incontrôlé, soit seul, soit associé à celui d'autres sources terrestres, peut entraîner un risque général pour la santé humaine (notamment quand il n'est pas possible de juguler l'exposition due à d'autres sources que les produits de la mer). Cette prescription devrait être justifiable au niveau national ou local plutôt qu'au niveau régional. Et surtout, on devrait admettre, en ce qui concerne l'apport par les produits de la mer, que le cadmium présente un risque sectoriel plutôt que général, nécessitant la protection d'individus et de groupes de population déterminés. Les principales mesures prises devraient donc, par leur nature même, avoir valeur de recommandation plutôt que de réglementation officielle.

11.2 Justification scientifique des mesures visant à prévenir les risques pour les organismes et les écosystèmes marins

Pour réduire le niveau d'un polluant dans l'eau de mer à une concentration qui ne s'accompagne pas d'effets nocifs pour les organismes et les écosystèmes marins, il est nécessaire de limiter la libération de ce polluant dans le milieu marin tant en quantité déversée par unité de temps qu'en concentration dans l'effluent liquide. A cet effet, il faut que la concentration dans le milieu marin (critère de qualité du milieu) soit inférieure à une concentration qui n'occasionne pas de dommage significatif ("concentration à risque minimal"). Cette "concentration à risque minimal" peut être déduite de la plus faible concentration efficace à laquelle l'organisme le plus sensible a présenté un effet (section 6). En réduisant la plus faible concentration efficace par un coefficient de sécurité généralement compris entre 5 et 10, on obtient une estimation de la "concentration à risque minimal".

A la section 8.1, le critère de qualité de l'eau pour le cadmium a été estimé à 0,2 ug (Cd total) l⁻¹.

En admettant que, grâce au recours à des diffuseurs à jet employés dans l'évacuation des eaux usées, un effluent puisse être dilué au 1000e dans la zone de brassage attenante au débouché de l'émissaire, on peut tolérer dans cet effluent une concentration maximale de 0,2 mg Cd l⁻¹.

Pour éviter que des quantités excessives de cadmium, même présentes à faibles concentrations dans l'effluent, ne soient libérées dans le milieu marin, il conviendrait de limiter aussi la quantité totale par unité de temps (généralement par année) qui est destinée à être déversée.

Il convient de souligner que ces limites ne sont valables que pour des rejets effectués par des conduits équipés de diffuseurs ou d'autres dispositifs appropriés qui assurent une dilution au 1000e et qui libèrent en pleine mer les déchets contenant du cadmium. Si la dilution est plus faible, on doit appliquer des réductions appropriées. Les lagunes et les baies semi-fermées ayant des échanges limités avec le large ne peuvent être retenues comme sites d'évacuation de nouvelles usines. Dans le cas d'usines déjà implantées, on devrait déterminer le délai de renouvellement de l'eau de la masse d'eau semi-fermée, et la concentration dans l'effluent tout comme la quantité rejetée dans ces masses d'eau semi-fermées devraient être réduites en conséquence.

Comme il n'est pas possible de prévoir avec une précision suffisante la répartition du cadmium et de ses formes chimiques dans le milieu marin, il incombe de vérifier l'efficacité des mesures antipollution. On y parvient en surveillant régulièrement la concentration dans l'effluent et la concentration en dehors de la zone de brassage (à 500 m du débouché du conduit d'évacuation). Une surveillance plus poussée est nécessaire pour établir la tendance de Cd-T dans le tissu de biotes sessiles ou non-migrateurs dont la concentration ne devrait pas augmenter de plus de 50% par rapport au niveau naturel de base. Etant donné que les concentrations de cadmium peuvent varier selon la taille des organismes et que l'on décèle des teneurs différentes selon les tissus de diverses espèces biologiques, il convient de déterminer la tendance en Cd-T en le dosant dans le même tissu de spécimens de la même espèce.

Peu de données ont été communiquées sur la libération de cadmium par les usines traitant ce métal, mais on a établi que des homards capturés près d'une fonderie de plomb étaient fortement contaminés alors qu'à 20 km environ du site d'émission les teneurs en cadmium des homards revenaient au niveau naturel (section 4.5). Toutes les émissions supplémentaires dans le même milieu marin, dans un rayon de 10 km, devraient être prises en compte pour le calcul des quantités totales qui doivent être déversées par unité de temps.

Il n'a pas encore été communiqué de données sur les modifications des teneurs en cadmium qui se sont produites après la prescription de restrictions aux libérations de cadmium dans un écosystème marin qui était auparavant pollué, mais on doit s'attendre à une réduction de ces teneurs. En contrôlant si les usines existantes se conforment aux restrictions imposées sur les rejets de cadmium, on devrait constater une tendance à la baisse des teneurs en cadmium des biotes et des sédiments. A titre provisoire, il est proposé que soit obtenue tous les cinq ans une diminution de moitié des teneurs en cadmium des biotes et des sédiments jusqu'à ce que soient atteints des niveaux n'excédant pas de plus de 50% les niveaux naturels de base.

Il convient de prêter une attention toute particulière aux habitudes alimentaires des pêcheurs et de leurs familles qui consomment une nourriture à base de produits de la mer provenant de zones fortement polluées. Il faut mener une enquête spéciale afin d'identifier ces groupes de consommateurs et de s'assurer qu'ils ne dépassent pas de beaucoup l'apport hebdomadaire tolérable. On pourrait même envisager de restreindre les activités halieutiques dans ces zones jusqu'à ce que des niveaux "sûrs" aient été atteints. A cet égard, toute mesure prise devrait reposer sur un calcul de l'apport de cadmium dû aux autres sources, afin de vérifier si tout apport supplémentaire par les produits de la mer ne conduit pas à dépasser les limites tolérables.

12. CONDITIONS REQUISES POUR LA MAITRISE ET LA REDUCTION DES EFFETS POLLUANTS

12.1 Ecosystèmes marins

En vue d'atteindre l'objectif de qualité de l'eau précisé à la section 11.2:

- (a) il faudrait fixer comme limite supérieure dans l'effluent une concentration de 0,2 mg de cadmium total l^{-1} ;
- (b) il faudrait que le débouché du conduit d'évacuation soit placé et que son dispositif soit adapté de manière à assurer une dilution de 1/1000e dans la zone de brassage contiguë au débouché;
- (c) la concentration dans le sédiment et dans les biotes résidents dans un rayon de 5 km à partir du conduit d'évacuation ne devrait pas augmenter de plus de 50% par rapport aux niveaux naturels de base qui devraient avoir été déterminés avant que la nouvelle usine implantée n'ait commencé à effectuer ses rejets. Dans le cas d'une usine déjà implantée, les concentrations de cadmium total dans les sédiments et les biotes devraient diminuer à raison d'une demi-vie de 5 ans jusqu'à ce que soient atteints des niveaux supérieurs de moins de 50% au niveau naturel de base. Ce dernier devrait être déterminé dans une zone non polluée écologiquement similaire;
- (d) il conviendrait de vérifier l'efficacité des mesures antipollution:
 - en surveillant régulièrement la concentration dans l'effluent; les valeurs limites établies au paragraphe (a) ne devraient pas être dépassées par la moyenne arithmétique des déterminations obtenues pendant un an à raison d'une par mois. L'échantillon prélevé chaque mois doit être représentatif du rejet effectué sur 24 heures;
 - en surveillant régulièrement la concentration de cadmium dans l'eau de mer en dehors de la zone de brassage à des intervalles mensuels, pour s'assurer que ces concentrations restent inférieures à 0,2 ug Cd l^{-1} .
 - en surveillant régulièrement la concentration de cadmium dans les sédiments situés en dehors de la zone de brassage à des intervalles mensuels. Leurs concentrations doivent être inférieures de 50% aux niveaux naturels de base, ou diminuer à raison d'une demi-vie de 5 ans, comme il est spécifié au paragraphe (c);
 - en surveillant la concentration de cadmium dans des espèces biologiques résidentes représentatives en dehors de la zone de brassage à des intervalles mensuels. Dans le cas de nouvelles installations, les concentrations ne devraient pas être supérieures de 50% aux niveaux naturels de base ou, dans le cas d'usines existantes, diminuer à raison d'une demi-vie de 5 ans, comme il est spécifié au paragraphe (c).

12.2 Santé humaine

Le critère global pour la protection de la santé humaine à l'égard d'un apport excessif de cadmium devrait se fonder sur l'apport hebdomadaire tolérable provisoire examiné à la section 10.2, et il devrait prendre en compte l'ensemble des sources d'apport de cadmium. Théoriquement, il faudrait aborder ce problème dans son ensemble, en envisageant les produits de la mer comme l'une de ses composantes. Toutefois, dans la mesure où seuls les produits de la mer sont en cause, il incombe de prendre les mesures suivantes en plus de celles exposées à la section 12.1 ci-dessus (qui contribueraient à améliorer la situation en réduisant la quantité globale de cadmium dans le milieu marin) :

- (a) surveillance continue des espèces comestibles de la mer afin d'y déterminer leur teneur en cadmium;
- (b) identification des zones où les teneurs en cadmium des espèces comestibles de la mer pourraient poser un problème de santé, en tenant compte de l'apport de cadmium dû à d'autres sources;
- (c) imposition de limites légales de la teneur en cadmium des produits de la mer dans ces zones, ou de toutes autres restrictions qui s'avéreraient appropriées sous les conditions prévalentes, si la situation locale l'exige;
- (d) formulation et application de mesures permettant de fournir des conseils et des recommandations à des groupes à haut risque, afin que ces derniers puissent adapter en conséquence la composition et la quantité des produits de la mer qu'ils consomment, si l'on juge que ces groupes ne sont pas suffisamment protégés par les mesures locales d'une portée plus générale.

13. MESURES PROPOSEES POUR ADOPTION PAR LES PARTIES CONTRACTANTES

Sur la base de la présente évaluation, établie par la FAO, l'OMS et le PNUE, les recommandations ci-après visant à l'adoption de critères de qualité du milieu pour le cadmium et de restrictions aux rejets de cadmium, sont soumises au Groupe de travail pour examen afin d'être transmises à la prochaine réunion des Parties contractantes par le secrétariat.

Les Parties contractantes:

- (a) adoptent une limite supérieure (à calculer en moyenne mensuelle) de 0,2 mg de cadmium (exprimé en cadmium total) par litre pour tous les rejets d'effluents dans la mer Méditerranée, aux termes de l'article 5 et de l'annexe I du Protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique;
- (b) mettent en vigueur cette limite, pour tous les effluents qui le nécessitent, en instituant des prescriptions et procédures impératives de surveillance continue, y compris: (a) le prélèvement quotidien d'un échantillon représentatif du rejet sur 24 heures; et (b) la mesure du débit total du rejet pendant cette période;
- (c) renforcent ces mesures par des restrictions appropriées imposées à la quantité totale de cadmium rejetée, sur la base de moyennes mensuelles et en tenant compte: (a) de la capacité de production de chaque usine concernée; et (b) des réductions éventuelles des émissions de cadmium susceptibles d'être obtenues grâce aux procédés techniques actuellement disponibles;
- (d) s'assurent, par toutes les mesures appropriées disponibles, que le cadmium dont on prévient le rejet dans le milieu marin grâce à l'application des mesures exposées ci-dessus en (a), (b) et (c) n'est pas éliminé d'une manière telle qu'il rendrait possible son apport chez l'homme par des sources autres que marines;
- (e) adoptent, par principe, un objectif final de qualité de l'eau qu'elles fixent à un maximum de 0,2 ug de cadmium par litre dans les eaux marines;
- (f) en vue d'atteindre progressivement cet objectif, adaptent les dispositifs des débouchés des conduits d'évacuation de matière à obtenir une dilution égale à 1/1000e au moins dans la zone de brassage contiguë au débouché et surveillent régulièrement les sédiments et les biotes dans un rayon de 5 km à partir du débouché afin d'assurer une augmentation de cadmium ne dépassant pas 50% par rapport aux niveaux naturels de base dans le cas de nouvelles usines et une diminution progressive en vue d'atteindre le même objectif dans les zones contaminées par des usines existantes;
- (g) envisagent, si des circonstances nationales ou locales l'exigent, l'imposition de limites supérieures de concentration de cadmium dans les organismes marins comestibles;
- (h) incluent, dans la mesure du possible, l'échantillonnage et l'analyse d'espèces marines comestibles appropriées et d'effluents appropriés, afin d'y déterminer le cadmium, dans le cadre de leurs programmes MED POL nationaux de surveillance continue;.

(i) communiquent au secrétariat à la Convention toutes les informations possibles sur:

- la législation et les mesures administratives actuellement en vigueur sur les normes et critères de limites admissibles de concentrations de cadmium dans les produits de la mer, d'émissions de cadmium dans le milieu marin et de qualité de l'eau concernant le cadmium;
- les mesures prises conformément aux paragraphes (a), (b), (c), (d), (e), (f) et (g) ci-dessus;
- les données de surveillance continue recueillies conformément au paragraphe (h) ci-dessus;

(j) continuent à appuyer, dans le cadre de la composante "recherche" du MED POL, les études menées sur les types de consommation de produits de la mer qui peuvent servir, conjointement aux données de la surveillance continue du cadmium dans les produits de la mer, à identifier des groupes à haut risque éventuels.

14. REFERENCES

- Aboul Dahab, O., O. El-Rayis and Y. Halim (1985), Environmental conditions in Mex Bay West of Alexandria. 1. Physical speciation of four trace metals in the bay water. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):347-355.
- Added, A., F. Fernex and J. P. Mangin (1981), Répartition des oligoéléments métalliques dans les sédiments marins devant l'embouchure du grand Rhone. Diverses modalités de transports. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):535-543.
- Agence du Bassin Rhône Méditerranée Corse (1983), Annuaire de la qualité des rivières et canaux. Résultats des campagnes 1981, 1982, 1983.
- Aissi, A. (1981), Concentrations des métaux lourds chez le rouget Mullus surmuletus (L.) de la Baie d'Alger. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):145-150.
- 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.
- Angela, G., R. Donazzolo, O. Hieke-Merlin, L. Menegazzo Vitturi, A. A. Orio, B. Pavoni, G. Perin and S. Rabitti (1981), Heavy metal contents in bottom sediments from the Gulf of Venice and comparisons on their nature. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):399-406.
- 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., A. Blanc, A. Jorajuria, J. L. Monod et J. Tatossian (1981), Etat actuel de la pollution sur les fonds du secteur de Cortiou (Marseille). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):459-470.
- Asso, A. (1981), Etude des métaux lourds chez Perna (Mytilus) perna (L.) (Mytilus africanus Chemnitz) dans la région d'Alger. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):163-167
- Asso, A. (1985), Etude des teneurs globales en métaux lourds chez la moule Perna perna (L) dans la région d'Alger. Variations de ces teneurs en fonction de quelques paramètres biologiques. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):411-415.
- Aviles, M., E. Hartinez-Manzanares, J. J. Borrego and M. D. Nunez (1986), Heavy metal concentrations in a marine area influenced by river discharges. Rapp.P-V Réunion. CIESM, 30(2):109.
- Badie, C., A. Added, F. Fernex, F. Rapin et D. Span (1983), Détermination 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, F., M. Fabiano, R. Frache et A. Dadone (1983), Cd, Cu, Fe, Ni et paramètres de l'environnement dans les eaux côtières Liguriennes. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):421-424.

- Baffi, F., M. Fabiano, R. Frache et A. Dadone (1984), Détermination des métaux lourds dans la mer Ligurienne. IV, Cd, Cu, Fe et Ni dans le filtre, dans le particulate et paramètres d'environnement dans les eaux côtières Liguriennes. In: Chemistry in Ecology, Gordon and Breach Sc. Publishers. Vol 2:23-38.
- Berland, B. R., D. J. Bonin, O. J. Guerin-Ancey, V. I. Kapkov and D. P. Arthac (1977), Action de métaux lourds à des doses sublétales sur les caractéristiques de la croissance chez la diatomée Skeletomena costatum. Mar.Biol., 42:17-30.
- Bernhard, M. and M.O. Andreae (1984), Transport of trace metals in marine food chains. In: Changing metal cycles and human health, (Ed. J. O. Nriagu). Life Sciences, Research Report 28, Springer-Verlag, pp.143-167.
- Bezard, D., A. Veglia and Vaissiere (1985), Mercury and cadmium concentrations in three marine benthic organisms. Variations according to the sampling areas in the canal de Corse. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):309-315.
- Borchardt, T. (1983), Influence of food quantity on the kinetics of cadmium uptake and loss via food and seawater in Mytilus edulis. Mar.Biol., 76:67-76.
- Boyle, E. A., S. D. Chopnick, X. X. Bai, A. Spivack and S. S. Hueskel (1984), Trace metal enrichments in the Mediterranean Sea. Earth Planetary Sci.Lett., 74:405-419.
- Branica, M., Z. Kwokal, Z. Peharec and S. Kozar (1986), Trace metals in waters from the Sibenik and the Kornati Island aquarium. Rapp.P-V Réunion.CIESM, 30(2):28 only.
- Branica, M., Z. Peharec and Z. Kwokal (1985), Concentrations of Zn, Pb, Cd, and Cu in the surface waters of the Adriatic Sea (1980 cruise of the R/V "Andrija Mohorovicic"). Rapp.P-V Réunion.CIESM, 29(7):109-110.
- Breder, R., H. W. Nurenberg and M. Stoepler (1981), Toxic trace metal 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.
- Brondi, M., M. Dall'Aglio, E. Ghiara and R. Gagnani (1986), Distribuzione degli elementi minori ed in traccia di interesse tossicologico e nutrizionale nelle acque italiane. Acqua-Aria, 10:1043-1061.
- Bruland, K. W. (1983), Trace elements in seawater. In: Chemical Oceanography (Eds. J. P. Riley and R. Chester). London Acad. Press. pp.157-221.
- Bruland, K. W., G. A. Knauer and J. H. Martin (1978), Cadmium in northeast Pacific waters. Limnol.Oceanogr., 23:618-625.
- Bryan, G. W. (1980), Recent trends in research on heavy metal contamination in the sea. Helgo.Meeresunters. 33:6-25.
- Buat-Menard, P. and M. Arnold (1978), The heavy metal chemistry of atmosphere particulate matter emitted by Mount Etna volcano. Geophys.Res.Lett., 5:245-248.

- Buat-Menard, P., C. E. Lambert, M. Arnold and R. Chesselet (1980), Multielement neutron activation analysis measurements towards the geochemistry of particulate matter exchange between continent-atmosphere-ocean. Radioanal.Chem., 55:445-452.
- Bull, K. R., R. K. Murton, D. Oxburn, P. Ward and L. Cheng (1977), High levels of Cd in Atlantic seabirds and sea-skaters. Nature (Lond.), 269:507-509.
- Buscail, R., G. Cauwet et J. P. Cambon (1985), Apports des éléments métalliques par les fleuves côtiers Méditerranéens: importance du piégeage dans les étangs et devant les embouchures. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):31-43.
- Capelli, R., V. Contardi, B. Cosma, V. Minganti and G. Zanicchi (1983), Eléments en traces dans la chair des Langoustines (Nephrops norvegicus) pêchées dans le golfe de Gênes. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):277-282.
- Castagna, A., F. Sarro, F. Sinatra and E. Console (1982), Heavy metal distribution in sediments from the Gulf of Catania (Italy). Mar.Pollut.Bull., 3:432-434.
- Catsiki, A. and H. Florou (1985), Bioaccumulation des Métaux Cr, Cd, Ni, et Cu dans le Golfe de Geras, Ile de Lesbos, Mer Egée, Grèce. (Note préliminaire). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):317-320.
- Chabert, D. et N. Vicente (1981), Pollution chimique par les métaux lourds et les composés organochlores d'un milieu lagunaire (Lagune du Brusco, Méditerranée, France). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5 (1980):323-333.
- Chesselet, R., D. Baron, H. Benard and 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., A. C. Saydam and E. Joanna Sharples (1981), An approach to the assessment of local trace metal pollution in the Mediterranean marine atmosphere. Mar.Pollut.Bull., 12:426-43.
- Copin-Montegut, G., P. Courau and E. Nicolas (1985), Distribution et transfert d'éléments traces en Méditerranée occidentale, nouveaux résultats Phycemed. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):111-117.
- Cossa, D. (1976), Sorption du cadmium par une population de la diatomée Phaeodactylum tricornutum in culture. Mar.Biol., 34:163-167.
- De Leon, A. R., J. Guerrero and F. Faraco (1983), Evolution of the pollution of the coastal lagoon of Mar Menor. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):355-358.
- De Leon, A. R., J. Mas, J. Guerrero and A. Jornet (1985), Monitoring of heavy metals in superficial sediment and some marine organisms from the Western Mediterranean coast. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):321-326.
- Donazzolo, R., O. H. Merlin, L. M. Vitturi, A. A. Orio, B. Pavoni, G. Perin and S. Rabitti (1981), Heavy metal contamination in surface sediments from the gulf of Venice, Italy. Mar.Pollut.Bull., 12:417-425.

- Donazzolo, R., O. Hieke Merlin, L. Menegazzo Vitturi, A. A. Orio, B. Pavoni and S. Rabitti (1983), Toxic elements in bottom sediments of Northern Adriatic Sea (Italian Area). Thalassia Yugosl., 19:201-216.
- Donazzolo, R., O. Hieke Merlin, L. Menegazzo Vitturi and B. Pavoni (1984a), Heavy metal content and lithological properties of recent sediments in the northern Adriatic. Mar.Pollut.Bull., 15:93-101.
- Donazzolo, R., A. A. Orio, B. Pavoni and G. Perin (1984b), Heavy metals in sediments of the Venice Lagoon. Oceanol.Acta, 7:25-32.
- Eisler, R. (1971), Cadmium poisoning in Fundulus heteroclitus (Pisces: Cyprinodontidae) and other marine organisms. J.Fish.Res.Bd.Canada, 28:1225-1234.
- Eisler, R. (1974), Radiocadmium exchange with seawater by Fundulus heteroclitus (L.) (Pisces: Cyprinodontidae). J.Fish.Biol., 6:601-612.
- Eisler, R., G. E. Farooqian and R. J. Hennekey (1972), Cd uptake by marine organisms. J.Fish.Res.Bd.Canada, 29:1367-1369
- El-Rayis, A. O. and M. A. H. Saad (1985), Concentration of Cu, Cd, Zn, Fe and Mn in the Nile river water and its contribution to the Mediterranean. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):45-52.
- 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.
- Establier, R. and E. Pascal (1983), Efecto del cadmio, el cobre sobre el desarrollo de los huevos de Sepia officinalis Linneo. Invest.Pesq., 143-150.
- FAO (1983), Yearbook of fishery statistics. Vol. 57. Rome: FAO.
- FAO/UNEP (1975), Report of the FAO(GFCM)/UNEP expert consultation of the joint coordination project of pollution in the Mediterranean. FAO: Rome 42 p.
- FAO/WHO (1972), Evaluation of certain food additives and the contaminants mercury, lead, and cadmium. 16th report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Geneva: WHO, Techn. Rep. Ser. No. 505
- Falconer, C. R., I. M. Davies and G. Topping (1983), Trace elements in the common Porpoise, Phocoena phocoena. Mar.Environ.Res., 8:119-127.
- Fascardi, F., M. Frignani, P. Giordani, S. Guerzoni and M. Ravaioli (1984), Sedimentological and geochemical behaviour of heavy metals in the area near the Po river delta. Presented at the 1st International Meeting on Marine Geology in Italy, S. Benedetto del Tronto, 16-18 April, 1984.
- Fassett, D. W. (1980), Cadmium. In: Metals in the environment. (Ed. H. A. Waldron). London: Acad. Press. pp.61-153.
- Fisher, N. S., M. Bohe and J-L. Teyssie (1984), Accumulation and toxicity of Cd, Zn, Ag and Hg in four marine phytoplankters. Mar.Ecol.Prog.Ser., 18:201-213.

- Fisher, N. S. and D. Fround (1980), Heavy metals and marine diatoms. Influence of dissolved organic compounds in toxicity and selection for metal tolerance among four species. Mar.Biol., 59:85-93.
- 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.
- Foster, P. L. and F. M. M. Morel (1982), Reversal of cadmium toxicity in a diatom: an interaction between cadmium activity and iron. Limnol.Oceanogr., 27:745-752.
- Fowler, S. W. (1985), Monitoring of the content of metallic trace elements in pelagic organisms in open regions of the Mediterranean Sea. In: Kompleksn. Global'ny Monit. Mirovoga Okeana, Tr. Mezhdunar, Simp. 1st. vol. 2:347-68. (Proc. Environmental Monitoring Assessment) Leningrad: Gidrometeoizdat Publisher.
- Fowler, S. W. (1986), Conference on high affinity metal-binding proteins in non-mammalian species. Environ.Health Prospect., 65:3-224.
- Fowler, S. W. and G. Benayoun (1974), Experimental studies on cadmium flux through marine biota. In: FAO/IAEA/WHO Symp. Nuclear Techniques in comparative studies of food and contamination. Vienna: IAEA Sti/Pub/348 pp.159-178.
- Fowler, S. W. and B. Oregioni (1976), Trace metals in mussels from the N.W. Mediterranean. Mar.Pollut.Bull., 7:26-29.
- Frache, R., F. Baffi, A. Dadone, G. Scarponi and I. Dagnino (1980), The determination of heavy metals in the Ligurian Sea. II. The geographical and vertical distribution of Cd, Cu and Ni. Deep-Sea Res., 27A:1059-1082.
- Frignani, M. and P. Giordani (1983), Metalli pesanti in sedimenti antichi e recenti dei mari Italiani. Atti del 5 Congresso della Associazione Italiana di Oceanologia e Limnologia. Stresa, 19-22 Maggio, 1982, 525-534.
- Fukai, R. and L. Huynh-Ngoc (1976), Copper, zinc and cadmium in the coastal waters of N.W. Mediterranean. Mar.Pollut.Bull., 7:9-13.
- Fukai, R., B. Oregioni and 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.
- Fytianos, K. and G. S. Vasilikiotis (1983), Concentration of heavy metals in sea-water and sediments from the northern Aegean Sea, Greece. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):151-155.
- GESAMP (1984), IMO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA/UN/UNEP, Joint group of experts on the scientific aspects of marine pollution. Review of potentially harmful substances: cadmium, lead and tin. Reports and Studies No. 22. Geneva: WHO pp.10-44.
- GESAMP (1985), IMO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA/UN/UNEP, Atmospheric transport of contaminants into the Mediterranean region. London: WMO. Rep. Stud. GESAMP no. 26

- Gentile, S. M., J. Gentile, J. Walker and J. F. Heltshe (1982), Chronic effects of cadmium on two species of mysid shrimp: Mysidopsis bahia and Mysidopsis bigelowi. Hydrobiologia, 93:195-204.
- George, S. G. and T. L. Coombs (1977), The effects of chelating agents on the uptake and accumulation of cadmium by Mytilus edulis. Mar.Biol., 39:261-268.
- Grancini, G., M. B. Stievano, F. Girardi, G. Guzzi and 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.
- Gücer, S. and O. Yaramaz (1980), Lead and cadmium pollution in Izmir Bay. VIIth TÜbitak Congress, 3-7 Nov., 1980, Istanbul (in Turkish) (cited in GESAMP, 1984).
- Haerstedt-Romeo, M. (1982), Some aspects of the chemical composition of plankton from the North-Western Mediterranean Sea. Mar.Biol., 70:229-236.
- Haerstedt-Romeo, M. and F. Laumond (1980), Zinc, copper and cadmium in zooplankton from the N.W. Mediterranean. Mar.Pollut.Bull., 11:133-138.
- Helmer, R. (1977), Pollutants from land-based sources in the Mediterranean, Ambio, 6:312-360.
- Hernandez, F., A. Pastor, J. Medina, M. Conesa, R. Melero and F. J. Lopes (1986), Heavy metal concentration in marine organisms from the Mediterranean Sea (Valencia-Castellon, Spain). Rapp.P-V Réun.CIESM, 30(2):120 only.
- Hornung, H. and O. H. Oren (1981), Heavy metals in Donax trunculus L. (Bivalvia) in Haifa Bay, Mediterranean (Israel) Mar.Environ.Res., 4:195-201.
- Hung, Y-W. (1982), Effects of temperature and chelating agents on the cadmium uptake in the American oyster. Bull.Environ.Contam.Toxicol., 28:546-551.
- Hutton, M. (1982), Cadmium in the European Community. London: Chelsea College, monitoring and Assessment Res. Centre. Marc Report 26.
- Huyng-Ngoc, L. and D. Zafiropoulos (1981), A preliminary investigation of Cu, Cd and Zn concentrations in seawater from Northern Saronikos Gulf, Greece by differential pulse Anodic Stripping. Rapp.P-V Réun.CIESM, 27:9-11.
- Huyng-Ngoc, L. and R. Fukai (1979), Levels of trace metals in open Mediterranean surface waters - a summary report. Journ.Etud.Pollut.CIESM

- IAEA (1980), Trace element measurements on fish-flesh sample (MA-A-2) (Supplement). Progr. Rep. no. 20 Intercalibration on analytical methods on marine environmental samples. Monaco: Intern. Lab. Marine Radioactivity (mimeographed).
- IAEA (1985), Intercalibration of analytical methods on marine environmental samples. Trace element measurements on mussel homogenate (MA-M-2/TM). Monaco: IAEA Report no. 26 (IAEA/RI/126)
- ICES (1974), Final Report of the pollution of the North Sea and its effects on living resources and their exploitation. ICES Coop.Res.Rep., 39.
- ICES (1977), The ICES Co-ordinated monitoring programme in the North Sea, ICES Coop.Res.Rep., 58.
- ICES (1977a), The ICES Coordinated Monitoring Programme in the North Sea, 1974. ICES Coop.Res.Rep., No.58.
- ICES (1977b), A baseline Study of the Level of Contaminating Substances in Living Resources of the North Atlantic. ICES Coop.Res.Rep., No.69.
- ICES (1980), Extension to the baseline study of contaminated levels in living resources of the North Atlantic. ICES Coop.Res.Rep., 95.
- Jansen, H. H. and N. Scholz (1979), Cadmium and cellular distribution of cadmium in Mytilus edulis. Mar.Biol., 55:133-141.
- Kayser, H. (1982), Cadmium effects in food chain experiments with marine plankton algae (Dinophyta) and benthic filter feeders (Tunicata). Netherl. J.Sea Res., 16:444-454.
- Kayser, H. and K. R. Sperling (1980), Cadmium effects and accumulation in cultures of Prorocentrum micans (Dinophyta). Helgol.Meeresunters, 33:89-102.
- Kremling, K. and H. Petersen (1981), The distribution of zinc, cadmium, copper, manganese and iron in waters of the open Mediterranean Sea. Meteor Forschungsergeb. (A. Allg. Phys. Chem. Meeres) (B. Meteorol. Aeron.) 23:5-14.
- Krumholz, B. S. and Z. Fleischer (1985), Seeking biological indicators for heavy metals (Pb, Cd, Cu and Zn) pollution in warm Mediterranean waters. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):241-249.
- Kuiper, J. (1981), Fate and effects of cadmium in marine plankton communities in experimental enclosures. Mar.Ecol.Prog.Ser., 6:161-174.
- Lafaurie, M., P. Miramand, J. C. Guary and S. W. Fowler (1981), Variations des concentrations de Cu, Fe, Zn, Mn, Cd et V dans les principaux organes de Mullus barbatus Linne au cours du cycle seuel. Résultats préliminaires. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):373-376.
- Larsson, A., B. E. Bengtsson and C. Haux (1981), Disturbed ion balance in flounder, Flatichthys flesus L. exposed to sublethal levels of cadmium. Aquatic Toxicol., 1:19-35.

- Laumond, F., G. Copin-Montegut, P. Courau et E. Nicolas (1983), Niveaux de concentrations en métaux lourds dans des eaux de Méditerranée Occidentale. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):115-123.
- Li, W. K. W. (1980), Cellular accumulation and distribution of cadmium in Isochrysis galbana during growth inhibition and recovery. J.Plankton Res., 2:283-294.
- MacInnes, J. R., F. P. Thurberg, R. A. Greig and E. Gould (1977), Long-term cadmium stress in the cunner, Tautogolabrus adspersus, Fish.Bull., 75:199-203.
- Majori, L., G. Nedoclan, G. B. Modonutti and 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.
- McLeese, D. W. and S. Ray (1984), Uptake and excretion of cadmium, CdEDTA, and zinc by Macoma balthica. Bull.Environ.Contam.Toxicol., 32:85-92.
- Mckenzie, J., T. Kjellstrom and R. P. Sharma (1982), Cadmium intake, metabolism, and effects in people with a high intake of oysters in New Zealand, Washington (Report to the US Environmental Protection Agency (Grant ID No. R807058-01-0) (cited in GESAMP, 1985).
- McLeese, D. W. (1980), Uptake and excretion of cadmium by marine organisms from sea water with cadmium at low concentration: A review. In: Cadmium pollution of Belledune Harbour, New Brunswick, Canada. (Eds. J. F. Uthe and V. Zitko). Can.Tech.Rep.Fish.Aquat.Sci., No. 963, pp.55-63 (cited in GESAMP, 1984).
- Mihnea, P. E. and G. Munteanu (1986), Cadmium toxicity to marine biota. Rapp.P-V Réun.CIESM, 30(2):138 only.
- Mirkes, D. Z., W. B. Vermberg and P. J. De Coursey (1978), Effects of cadmium and mercury on the behavioural responses and development of Eurypassopeus depressus larvae. Mar.Biol., 47:143-147.
- Nauen, C., G. Tomassi and G. P. Santaroni (1980), Pilot study on the change of Italian seafood consumers exceeding their individual allowable daily mercury intake. Geneva: UNEP Rep. UNEP/MED-Hg/7.
- Nimmo, D. R., R. A. Rigby, L. H. Banner and J. M. Sheppard (1978), The acute and chronic effects of cadmium on the estuarine mysid, Mysidopsis bahia. Bull.Environ.Contam.Toxicity, 19:80-85.
- Nriagu, J. O. (1980), Global cadmium cycle. In: Cadmium in the environment. (Ed. J. O. Nriagu). New York: Wiley-Interscience Publ. Part I:1-12.
- Nurenberg, H.W. (1977), Potentialities and application of advanced polarographic and voltammetric methods in environmental research and surveillance of toxic metals. Electroch.Acta, 22:935-949.
- Obiols, J. and L. Peiro (1981), Heavy metals in marine sediments from the Delta del Ebro. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):391-394.
- Obiols, J., X. Tomas Morer and L. Peiro Mir (1985), Pollutant levels in sediments of Catalanian Sea, data analysis. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):339-346.

- Ojaveer, E., J. Annist, H. Jankowski, T. Palm and T. Raid (1980), On effect of copper, cadmium, and zinc on the embryonic development of Baltic spring spawning herring. Finn.Mar.Res., 247:135-140.
- Oslo Commission (1983), Sixth annual report
- Paccagnella, B., L. Prati and A. Bigoni (1973), Studio epidemiologico sul mercurio nei pesci e la salute umana in un'isola Italiana del Mediterraneo. L'Igiene Moderna, 66:479-503.
- Palumbo, A. and M. Iannibelli (1985), Atmospheric contribution to marine pollution in the bay of Naples. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):63-71.
- Pecheanu, I. (1983), Contenu de certains métaux lourds dans les sédiments superficiels du Bassin du Port de Constantza. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):435-438.
- Peiro, L., X. Tomas, J. Obiols and J. Ros (1983), Contenu en métaux lourds des sédiments de la côte de Catalogne: méthodologie et résultats. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):431-438.
- Pentreath, R. J. (1977), The accumulation of cadmium by the plaice, Pleuronectes platessa L. and the thornback ray, Raja clavata L. J.Exp.Mar.Biol.Ecol., 30:223-232.
- Perkins, E. J. (1979), The need for sublethal studies. Phil.Trans.R.Soc., Lond. B: 286:425-442.
- Petering, D. H. and B. A. Fowler (1986), Discussion summary. Roles of Metallothionein and related proteins in metal metabolism and toxicity: problems and perspectives. Environ.Health Perspect., 65:217-224.
- Pettine, M., T. La Noce, G. Macchi and F. J. Millero (1982), Heavy metals in the Tiver River Basin. Mar.Pollut.Bull., 13:327-329.
- Phillips, D. J. H. (1980), Toxicity and accumulation of cadmium in marine and estuarine biota. In: Cadmium in the environment. (Ed. J. O. Nriagu). New York: Wiley-Interscience. pp.424-569.
- Piscator, M. (1985), Dietary exposure to cadmium and health effects: Impact of environmental changes. Environ.Health Perspect., 63:127-132.
- Policarpov, G. G., B. Oregioni, D. S. Parchevskaya and G. Benayoun (1979), Body burden of chromium, copper, cadmium and lead in the neustonic copepod Anomalocera patersoni (Pontellidae) collected from the Mediterranean Sea. Mar.Biol., 53:79-82.
- Poulsen, E., H. V. Riisgard and F. Mohlenberg (1982), Accumulation of cadmium and bioenergetics in the mussel Mytilus edulis. Mar.Biol., 68:25-29.
- Prevot, P. (1980), Etude de l'action intracellulaire de cadmium. Observation et mesures d'adsorption. In: Les métaux en milieu marin. Vol. 2. Paris, Editions Centre. Nat. Recherche Scient. pp.117-133 (cited from GESAMP, 1984).

- Rainbow, P. S., A. G. Scott, E. A. Wiggins and R. W. Jackson (1980), Effect of chelating agents on the accumulation of cadmium by the barnacle Semibalanus balanoides, and complexation of soluble Cd, Zn and Cu. Mar.Ecol.Prog.Ser., 2:143-152.
- Ray, S., D. W. McLeese and D. Pezzack (1979), Chelation and interelemental effects on the bioaccumulation of heavy metals by marine invertebrates. In: Proc. Int. Conf. Management Control, Heavy metals in the Environment. pp.35-38.
- Ray, S., D. W. McLeese and L. E. Burridge (1981), Cadmium in tissues of lobsters captured near a lead smelter. Mar.Pollut.Bull., 12:383-386.
- Ringot, J. L. (1983), Etude de la repartition et de l'origine de la contamination des sédiments de la baie de Cannes - La Napoule par les métaux lourds. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):283-292.
- Saad, A. H., O. A. El-Rayis and F. E. El-Nady (1981), Occurrence of some trace metals in bottom deposits from Abu Kir Bay, Egypt. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):555-560.
- Saad, M. A. H., and M. A. Fahmy (1985), Occurrence of some heavy metals in superficial sediments from Damietta estuary of the Nile. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):405-409.
- Schulte, E. (1975), Influence of algal concentration and temperature on the filtration rate of Mytilus edulis. Mar.Biol., 30:331-341.
- Seghaier, A. (1984), Abondance et origine de quelques métaux (Al, Fe, Zn, Cu, Cd, Pb) dans l'aérosol marin de la Méditerranée Occidentale. Thèse de 3me cycle. Université Paris 7. (cited in GESAMP, 1985).
- Seritti, A., R. Ferrara, E. Morelli, C. Barghigiani and A. Petrosino (1986), Trace metals in marine environment in relation to the study of their biogeochemical cycle. In: Chemistry in Ecology. Gordon and Breach Science Publisher. pp.181-186.
- Soyer, M. and P. Prevot (1981), Ultrastructural damage by cadmium in a marine dinoflagellate, Prorocentrum micans. J.Protozool., 28:308-313.
- Span, D., G. Flatau, F. Ferneck and A. Added (1985), Comportement du plomb, du cadmium et du mercure au large de l'embouchure du Rhone. In: Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):187-195.
- Spivack, A. J., S. S. Husted and E. A. Boyle (1983), Copper, Nickel and Cadmium in the surface waters of the Mediterranean. In: C. S. Wong, E. Boyle, K. W. Bruland, J. D. Burton and E. D. Goldberg. Trace Metals in Sea Water. New York: Plenum Press pp.505-512.
- Statham, P. J., J. D. Burton and D. J. Hydes (1985), Cd and Mn in the Alboran Sea and adjacent North Atlantic: geochemical implication for the Mediterranean. Nature (Lond.), 313:565-567.
- Stoeppler, M. (1984), Cadmium. In: Metalle in der Umwelt. (Ed. E. Merian). Weinheim: Verlag Chemie pp.375-408.

- Stromgren, T. (1982), Effects of heavy metals (Zn, Hg, Cu, Cd, Pb, Ni) on the length growth of Mytilus edulis. Mar.Biol., 72:69-72.
- Sunda, W. G., D. W. Engel and R. M. Thuotte (1978), Effect of chemical speciation on toxicity of cadmium to grass shrimp, Palaemonetes pugio: Importance of free cadmium ion. Environ.Sci.Techn., 12:409-413.
- Topping, G. (1983), The analysis of trace metals in biological reference materials: a discussion of the results of the intercomparison studies conducted by the International Council for the Exploration of the Sea. In: C. S. Wong, E. Boyle, K. W. Bruland, J. D. Burton and E. D. Goldberg, Trace Metals in Sea Water. New York: Plenum Press pp.155-173.
- Tuncer, S. and H. Uysal (1983), Etude des métaux lourds chez les différentes zones de la Baie d'Izmir (Turquie). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):307-313.
- Turnberg, F. P., A. Calabrese, E. Gould, R. A. Greig, M. A. Dawson and R. K. Tucker (1977), Response of the lobster, Homarus americanus, to sublethal levels of cadmium and mercury. In: Physiological responses of marine biota to pollutants. (Eds. F. J. Vernberg, A. Calabrese, F. P. Thurberg and W. B. Vernberg) New York, Acad. Press pp.185-197.
- Tusnik, P. and R. Planinc (1986), Concentration of trace metals (Hg, Cd) and its seasonal variations in Mytilus galloprovincialis from the Gulf of Triest. Rapp.P-V Réun.CIESM, 30(2):114 only.
- UNEP (1978), Preliminary report on the state of pollution of the Mediterranean Sea. Intergovernmental Review Meeting of Mediterranean Coastal States on the Mediterranean Action Plan. UNEP/IG.11/INF.4
- UNEP/UNEP/FAO/WHO (1983), Assessment of the present state of pollution by mercury in the Mediterranean sea and proposed control measures. Document presented at the second meeting of the Working Group for scientific and technical cooperation, Athens, 21-25 November 1983. Athens, UNEP, Doc. UNEP/WG. 91/5.
- UNEP/FAO (1986), Assessment of the present state of pollution by cadmium, copper, zinc and lead in the Mediterranean Sea. Athens: UNEP, UNEP/WG.144/11.
- UNEP/ECE/UNIDO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA (1984), Pollutants from land-based sources in the Mediterranean. UNEP: Regional Seas Reports and Studies No. 32.
- Uysal, H. and S. Tuncer (1983), Levels of heavy metals in some commercial food species in the Bay of Izmir (Turkey). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):323-327.
- Uysal, H. and S. Tuncer (1985), A comparative study on the heavy metal concentrations in some fish species and sediments from Izmir Bay. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984: 275-284.
- Varnavas, S. P. and G. Ferentinos (1983), Heavy metal distribution in the surface sediments of Patraikos Bay, Greece. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):405-409.

- Veglia, A. and R. Vaissiere (1986), Seasonal variation of heavy metal concentrations in mussels and sea-urchins sampled near a harbour area. Rapp.P-V Réun.CIESM, 30(2):113 only.
- Viala, A. et al. (1979), Mesure de quatre métaux-traces (plomb, cadmium, chrome et zinc) dans les poussières atmosphériques à Marseille de 1977 à 1979. Pollution Atmosphérique 91:207-222. (cited in WMO 1985)
- Von Westernhagen, H., V. Dethlefsen, H. Rosenthal, G. Fuerstenberg and J. Klinckman (1978), Fate and effects of cadmium in a marine ecosystem. Helgol.Wiss.Meeresunters, 31:471-484.
- Von Westernhagen, H., V. Dethlefsen and H. Rosenthal (1980), Correlation between cadmium concentration in the water and tissue residue levels in dab, Limanda limanda L. and plaice, Pleuronectes platessa L. J.Mar.Biol.Assoc.UK., 60:45-5.8
- Voutsinou-Taliadouri, F. and J. Satsmadjis (1982), Influence of metropolitan waste on the concentration of chlorinated hydrocarbons and metals in striped mullet. Mar.Pollut.Bull., 13:266-269.
- Voutsinou-Taliadouri, F. (1983), Metal concentration in polluted and unpolluted Greek sediments: a comparative study. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):245-259.
- Voutsinou-Taliadouri, F. and R. Varnavas (1986), Land-based contribution to the distribution of some heavy metals in a semi-enclosed embayment. Rapp.P-V Réun.CIESM, 30(2):113 only.
- Vukadin, I., P. Stegnar, M. Tusek and T. Zvonaric (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):237-330.
- Water Quality Criteria (1972), US National Academy of Sciences. Washington: Superint. Documents, US Govern. Printing Office.
- Watling, H. R. (1982), Comparative study on the effects of zinc, cadmium and copper on the larval growth of three oyster species. Bull.Environ.Contam.Toxicol., 28:195-201.
- Weis, P. and J. S. Weis (1976), Effects of heavy metals on fin regeneration in the killifish, Fundulus heteroclitis. Bull.Environ.Contamin.Toxicol., 16:197-202.
- Whitefield, M., D. A. Turner and A. G. Dickson (1981), Speciation of dissolved constituents in estuaries. In: River inputs to ocean systems. Proc. Review Workshop (Rome March 1979) New York: UNEP/UNESCO pp.132-151.
- Whitehead, N. E., B. Oregioni and R. Fukai (1985), Background levels of trace metals in Mediterranean sediments. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):233-240.

WHO TASK GROUP (1980), Recommended health-based limits in occupational exposure to heavy metals. Geneva: WHO Techn. Rep. Ser. 647.

Wolter, K., U. Rabsch, P. Krischker and A.G. Davies (1984), Influence of low concentrations of cadmium, copper and zinc on phytoplankton of natural water samples. Mar.Ecol.Prog.Ser., 19:167-173.

Zarogian, G. E. and G. Morrison (1981), Effect on cadmium body burden in adult Crassostrea virginica on fecundity and viability of larvae. Bull.Environ.Contam.Toxicol., 27:344-348.