



**MEDITERRANEAN ACTION PLAN
MED POL**

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME



FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS

**ASSESSMENT OF THE STATE OF POLLUTION OF THE MEDITERRANEAN SEA
BY CADMIUM AND CADMIUM COMPOUNDS**

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

MAP Technical Reports Series No. 34

In cooperation with



WHO

UNEP
Athens, 1989

Note: The designations employed and the presentation of the material in this document do not imply the expression of any opinion whatsoever on the part of UNEP, FAO or WHO concerning the legal status of any State, Territory, city or area, or of its authorities, or concerning the delimitation of their frontiers or boundaries.

Note: Les appellations employées dans ce document et la présentation des données qui y figurent n'impliquent de la part du PNUE, de la FAO ou de l'OMS aucune prise de position quant au statut juridique des Etats, territoires, villes ou zones ou de leurs autorités, ni quant au tracé de leurs frontières ou limites.

For bibliographic purposes this volume may be cited as:

UNEP/FAO/WHO: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean sea by cadmium and cadmium compounds. MAP Technical Reports Series No. 34. UNEP, Athens, 1989.

Pour des fins bibliographiques, citer le présent volume comme suit:

PNUE/FAO/OMS: Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par le cadmium et les composés de cadmium. MAP Technical Reports Series No. 34. UNEP, Athens, 1989.

This volume is the thirty-fourth issue of the Mediterranean Action Plan Technical Report Series.

This series contains selected reports resulting from the various activities performed within the framework of the components of the Mediterranean Action Plan: Pollution Monitoring and Research Programme (MED POL), Blue Plan, Priority Actions Programme, Specially Protected Areas and Regional Oil Combating Centre.

Ce volume constitue le trente-quatrième numéro de la série des Rapports techniques du Plan d'action pour la Méditerranée.

Cette série comprend certains rapports élaborés au cours de diverses activités menées dans le cadre des composantes du Plan d'action pour la Méditerranée: Programme de surveillance continue et de recherche en matière de pollution (MED POL), Plan Bleu, Programme d'actions prioritaires, Aires spécialement protégées et Centre régional de lutte contre la pollution par les hydrocarbures.

INTRODUCTION

The Mediterranean States meeting in Barcelona in 1975, adopted an Action Plan for the Protection of the Mediterranean Sea against pollution. The legal framework for this co-operative regional programme is the Convention for the Protection of the Mediterranean Sea against pollution (also known as Barcelona Convention) and its related protocols which has been ratified by 17 Mediterranean states and the European Economic Community. So far, four protocols have been adopted and entered into force one of them being the Protocol for the Protection of the Mediterranean Sea against pollution from Land-based Sources (LBS protocol).

The MED POL programme is the scientific/technical component of the Mediterranean Action Plan and is concerned with assessing and evaluating the environmental problems. The environmental assessment undertaken, provides a basis for assisting national policy makers to manage their natural resources in a more effective and sustainable manner.

The specific objectives of the MED POL programme are designed to provide the Contracting Parties to the Barcelona Convention, *inter alia*, with:

- information required for the implementation of the Convention and the protocols;
- indicators and evaluation of the effectiveness of the pollution prevention measures taken under the Convention and the protocols;
- scientific information which may lead to eventual revisions and amendments of the relevant provisions of the Convention and the protocols and for the formulation of additional protocols;
- information which could be used in formulating environmentally sound national, bilateral and multilateral management decisions essential for the continuous socio-economic development of the Mediterranean region on a sustainable basis.

One of the basic components of the MED POL programme is the implementation of the LBS protocol according to which Contracting Parties undertake to eliminate pollution from land-based sources by the substances listed in Annex I to the Protocol. Assessment documents have already been prepared and recommendations adopted for mercury and mercury compounds, cadmium and cadmium compounds, used lubricating oils, organohalogen compounds and organotin compounds. Assessment documents are already under preparation for the remaining groups of substances of Annex I, i.e.:

- organophosphorus compounds
- persistent synthetic materials which may float, sink or remain in suspension
- carcinogenic, teratogenic or mutagenic substances
- radioactive substances

Table of Contents/Table des matières

First part - English version

	<u>Page No</u>
BACKGROUND	1
1. INTRODUCTION	2
I. ASSESSMENT	3
2. GENERAL FACTS ON CADMIUM AND CADMIUM COMPOUNDS RELEVANT TO THE MARINE ENVIRONMENT AND HUMAN HEALTH	3
3. SOURCES AND INPUTS INTO THE MEDITERRANEAN	3
3.1 Natural sources	4
3.2 Anthropogenic sources	5
3.3 Treatment technologies for cadmium containing waste water	14
4. LEVELS IN THE MEDITERRANEAN	17
4.1 Data quality and intercalibration	17
4.2 Air	18
4.3 Sea water	19
4.4 Sediments	25
4.5 Biota	26
4.5.1 Plankton	30
4.5.2 Seaweeds	30
4.5.3 Crustaceans	30
4.5.4 Molluscs	31
4.5.5 Fish	32
4.5.6 Birds and marine mammals	33
4.6 Levels in ecosystems under the influence of anthropogenic sources	33
5. ELEMENTS OF THE BIOGEOCHEMICAL CYCLE OF CADMIUM	37
5.1 Transformation of cadmium species	37
5.2 Uptake and release of cadmium species by biota	38
5.3 Biogeochemical cycle	40
6. EFFECTS ON MARINE ORGANISMS	43
6.1 Algae	44
6.2 Crustaceans	44
6.3 Molluscs	44
6.4 Fish	44

	<u>Page No</u>
7. HUMAN EXPOSURE	46
7.1 Toxicokinetic properties and doses causing health effects	46
7.2 Seafood consumption patterns	47
7.3 Direct and indirect cadmium intake through seafood	47
7.4 Cadmium intake through food of non-marine origin	48
8. RISK ASSESSMENT OF CADMIUM	51
8.1 Risk to marine biota	51
8.2 Risk to humans	51
9. CONCLUSIONS ON THE CADMIUM ASSESSMENT	52
II. CONTROL MEASURES	56
10. EXISTING INTERNATIONAL AND NATIONAL CONTROLS AND MEASURES TO PREVENT CADMIUM POLLUTION	56
10.1 Existing national provisions	56
10.2 Existing international provisions	59
11. SCIENTIFIC RATIONALE FOR ESTABLISHING RESTRICTION AND CONTROL MEASURES	65
11.1 Scientific rationale for establishing intake restrictions and legal limits in seafood for the protection of human health	65
11.2 Scientific rationale for control and measures to prevent risks to marine organisms and ecosystems	65
12. REQUIREMENTS FOR CONTROL AND FOR REDUCTION OF POLLUTION EFFECTS	67
12.1 Marine ecosystems	67
12.2 Human health	67
13. REFERENCES	68

BACKGROUND

The Protocol for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution from Land-based Sources (LBS Protocol) was adopted by the Conference of Plenipotentiaries of the Coastal States of the Mediterranean Region on 17 May 1980, in Athens, Greece. The Protocol has so far been ratified by 13 Contracting Parties to the Barcelona Convention and has entered into force on 17 June 1983.

Article 5 of the LBS protocol stipulates that:

- a) The Parties undertake to eliminate pollution of the Protocol Area from land-based sources by substances listed in annex I to this Protocol.
- b) To this end they shall elaborate and implement, jointly or individually, as appropriate, the necessary programmes and measures.
- c) These programmes and measures shall include, in particular, common emission standards and standards for use.
- d) The standards and the time-tables for the implementation of the programmes and measures aimed at eliminating pollution from land-based sources shall be fixed by the Parties and periodically reviewed, if necessary every two years, for each of the substances listed in annex I, in accordance with the provisions of article 15 of this Protocol.

Article 7 of the same Protocol stipulates that:

- a) The Parties shall progressively formulate and adopt, in cooperation with the competent international organizations, common guidelines and, as appropriate, standards or criteria dealing in particular with:

the quality of seawater used for specific purposes that is necessary for the protection of human health, living resources and ecosystems
- b) Without prejudice to the provisions of article 5 of this Protocol, such common guidelines, standards or criteria shall take into account local ecological, geographical and physical characteristics, the economic capacity of the Parties and their need for development, the level of existing pollution and the real absorptive capacity of the marine environment.

At their Fourth Ordinary meeting (Genoa, 9-13 September 1985), the Contracting Parties to the Convention for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution and its related Protocols agreed that, with regard to the technical implementation of the Protocol for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution from Land-based Sources, the Secretariat would propose an order of priority and a realistic time-table for the development of programmes and measures for at least two substances annually, including common emission standards and standards of use, required for the implementation of the Protocol, and that in preparing such a proposal, substances listed in Annex I to the Protocol should be accorded priority (UNEP/IG.56/5, III, F, 3).

A meeting of experts on the technical implementation of the Protocol for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution from Land-based Sources (Athens, 9-13 December 1985) approved a workplan and time-table for the progressive implementation of the protocol (UNEP/WG.125/10, Annex VII), which included an assessment of the state of pollution of the Mediterranean sea by cadmium and cadmium compounds and proposed measures, as well as guidelines for the elimination of pollution from land-based sources, in terms of Article 5, by substances listed in Annex I to the Protocol (UNEP/WG.125/10, Annex V). The guidelines which were adopted by the Contracting Parties include the preparation of an "assessment document" on which the measures proposed to the Contracting Parties should be based. Such assessment documents should include inter alia chapters on:

- sources, point of entries and amounts of pollution from industrial, municipal and other discharges to the Mediterranean sea
- levels of pollution
- effects of pollution
- present legal, administrative and technical measures at national and international level.

In compliance with the above and in conformity with the guidelines established, the Secretariat prepared document UNEP/WG.160/9 which was submitted to the Fifth Meeting of the Working Group for Scientific and Technical Cooperation for MED POL (Athens, 6-10 April 1987). The Group discussed the document and decided that it should be revised to incorporate information on industries producing cadmium containing discharges and on treatment methodologies. The present document is a revision of document WG.160/9 and includes the required additional information. On the basis of this document a set of recommendations on cadmium and cadmium compounds was adopted by the Sixth Ordinary Meeting of the Contracting Parties to the Convention for the Protection of the Mediterranean Sea against pollution and its related protocols (Athens, 3-6 October, 1989).

1. INTRODUCTION

The present document presents a picture of the state of pollution of the Mediterranean sea by cadmium and cadmium compounds and outlines a scientific rationale for establishing control measures.

Chapter I, which deals with the assesement of the state of pollution, provides information on the inputs in the Mediterranean sea, and describes the nature and distribution of the sources of such inputs. It also reviews the available data on levels in the various compartments of the marine environment (sea water, sediments, biota, etc.), with the emphasis on levels recorded in marine organisms. The chapter also provides information on the effects of cadmium on marine organisms and communities, as well as man.

Chapter II includes available information on existing national and international control measures for the prevention of pollution by cadmium. It also outlines the scientific rationale for the establishment of environmental quality criteria, and other control measures, including emission standards. As a consequence, certain measures are recommended to the Contracting Parties for adoption.

I. ASSESSMENT

2. GENERAL FACTS ON CADMIUM AND CADMIUM COMPOUNDS RELEVANT TO THE MARINE ENVIRONMENT AND HUMAN HEALTH

Cadmium, atomic weight 112.40, belongs to subgroup IIB of the Periodic Table together with zinc and mercury. Cadmium is a rare element and seldom occurs in pure minerals. In nature, it is usually associated with zinc. The cadmium salts of strong acids are easily soluble in water. At low pH cadmium compounds are more soluble than under basic conditions. CdO , CdCO_3 , Cd(OH)_2 , and CdS are relatively insoluble, while CdF_2 , CdCl_2 , CdBr_2 , CdI_2 , $\text{Cd(NO}_3)_2$ and CdSO_4 are relatively soluble; so are cadmium cyanides and cadmium amines. Cadmium forms complexes with halogens and ammonium hydroxide. In nature, the predominate oxidation state of cadmium is Cd^{++} . Cadmium released to the atmosphere is rapidly oxidized to CdO and removed by precipitation or direct dry fallout. In soils, cadmium is not very mobile. It is leached from soils into ground water and rivers. Industrial sources are zinc mining operations and cadmium plating. Municipal wastes can contain significant amounts of cadmium (sewage sludge and fallout from incinerators). In freshwater, cadmium is predominantly associated with colloidal and particulate matter and according to thermodynamic calculations the soluble species of cadmium are mainly free Cd^{++} ions together with small amounts of CdCl_2 and CdSO_4 . Reaching seawater environments, cadmium is partially desorbed from particles and replaced by chelating substances. In the sea, thermodynamic calculations predict that 66% of the soluble cadmium is present as free Cd^{++} , 26% as CdCO_3 , 5% as Cd(OH)_2 , 1% as CdCl_2 and 1% as CdSO_4 (Whitefield *et al.*, 1981). Anodic stripping voltammetry shows likewise that the electroactive species predominate. However, in coastal waters 15 - 20 % and in estuarine waters up to 85 % of the cadmium present is associated with particulate matter and is present as complexes (Phillips, 1980).

Cadmium has no known biological function and in marine biota it should be associated with natural complexes, metallothionein or other metal-binding proteins which are induced by the exposure to cadmium or already present in the marine organisms. Contrary to the reasonably well understood role of cadmium metallothionein in terrestrial mammals regarding toxic effects, the formation and role of the various cadmium binding proteins described in non-mammalian organisms is still largely unknown and may be quite different from that of the mammalian metallothionein (Petering and Fowler, 1986).

3. SOURCES AND INPUTS INTO THE MEDITERRANEAN

No systematic survey of cadmium sources has been carried out in the Mediterranean. Data on natural and anthropogenic sources have come to light only when higher than average cadmium concentrations were observed in sediments and biota.

General data cannot be divided into natural and anthropogenic sources. For example, Arnold *et al.* (1983) estimate the atmospheric fallout of cadmium to about 140 metric tons (MT) year^{-1} per million km^2 . This value refers both to natural and anthropogenic cadmium. The fact that cadmium together with copper, lead and zinc are contained in the smallest particles of the aerosol, suggests that they were injected at high temperatures into the atmosphere where they, in the processes of volatilisation and condensation, form very small particles.

An example of how a city can influence the fallout of heavy metals is illustrated in Naples. Palumbo and Iannibelli (1985) determined the fallout of cadmium in the surroundings of Naples and found near Capri, Ischia and Sorrento levels of 10 to 50 ng m⁻² in a period of 30 days, but near the city of Naples the levels were more elevated: from 130 to 390 ng m⁻² also in a 30-day period. Surveys around other cities will reveal a similar pattern.

Rivers too, carry cadmium both from natural and anthropogenic sources. Sedimentation processes will deposit heavy metals such as cadmium, along with terrigenous and biogenic material on the sea bottom. These sedimentation processes are very important in river deltas but also in areas receiving domestic sewage as well as industrial effluents and solid wastes.

French rivers in the Rhone basin had water concentrations ranging from 1 ug to 7 ug Cd l⁻¹ (Agence du Bassin du Rhône, 1983). Sediment concentrations in the French rivers Tet, Agly, Aude, Orb and Herault also show considerable cadmium levels ranging from 1.9 to 4.1 ug l⁻¹ (Buscaill et al., 1985). The cadmium concentrations in major Italian rivers cover a very narrow range from 0.03 to 0.08 ug Cd l⁻¹, the only exception being the heavily contaminated river Entella where 1.8 ug Cd l⁻¹ was found (Brondi et al., 1986).

El-Rayis and Saad (1985) studied the cadmium concentrations in the Nile waters. In the surface water of 10 stations the authors found 0.39 ug (0.13-0.66) dissolved Cd l⁻¹ and in the bottom water 0.42 (0.16-0.58) dissolved Cd l⁻¹. The overall average was 0.4 ug dissolved Cd l⁻¹. Assuming a discharge of 3.5 billion m³ year⁻¹ the authors estimated that the Nile would introduce 4.6 tons year⁻¹.

Work done by Chesselet et al. (1979) and Buat-Menard et al. (1980) has indicated that heavy metal concentrations in suspended particulates in the open Mediterranean waters could not just be the result of riverine transport of elements solubilized by crystal weathering and particles of planktonic composition. These authors indicated atmospheric inputs as a significant source.

Exchange with the Atlantic ocean may have a certain importance. Statham et al. (1985) found a pronounced negative anomaly in the concentration of dissolved cadmium, associated with the presence of nutrient depleted Mediterranean water (section 4.2). They also found that the profile in the top layer of the Alboran Sea has a higher cadmium/phosphate ratio than that which is characteristic of the deeper profile and the Atlantic. The authors suggest that this is evidence for an input of cadmium to the surface waters of the Mediterranean. On the basis of their data Statham et al. (1985) estimate a net export of 2.6×10^{-6} mol Cd year⁻¹ into the Atlantic, which is almost identical with the value estimated by Spivack et al. (1983).

3.1 Natural sources

Cadmium is one of the rare elements in the earth's crust. The average concentration is about 0.1 mg Cd kg⁻¹. It is widely distributed and is found in shale and igneous rocks, coal, sandstones, limestone, lake and marine sediments, soils, etc.. Typical concentrations in various matrices are shown in Table I (GESAMP, 1984).

Table I

Cadmium concentrations (mg kg^{-1}) in various environmental matrixes (GESAMP, 1984).

Matrix	mean	range
igneous rocks	0.15	0.001 - 1.8
metamorphic rocks		0.04 - 1
sedimentary rocks		0.3 - 11
shales		up to 90
marine clays	0.4	
marine phosphorites		60 - 340
agricultural soil, unpolluted	<1	

Geologic weathering and erosion of the earth's crust release and transport cadmium like other trace metals into the marine environment mainly through rivers and surface runoff. Other natural sources include deep sea volcanism and the atmosphere.

Due to weathering, cadmium may be enriched by 2 to 3 times in sediments. Phosphates contain on the average 15 mg kg^{-1} . Localized and naturally high cadmium concentrations can be found near deposits of sulfide ores such as shalerite, phosphorite, hydrothermally-mineralized rocks and some black shale deposits such as in the U.K. and in California. In similar deposits in the Mediterranean, higher than average cadmium concentrations may also be found. A few very rare cadmium minerals are known, such as Greenockite (CdS), cadmoseite (CdSe), monteponite (CdO), and otavite (CdCO_3), but concentrations of commercial interest are found in the sulphide deposits of zinc, lead and copper. In all these deposits cadmium is present as a minor part of the zinc fraction. In general, the Zn/Cd ratio will be 200 to 1 (Stoepler, 1984).

Natural sources are therefore regions with higher than average zinc, lead or copper concentrations e.g. near mining sites of these metals (Figure 1). Higher than average cadmium concentrations in sediments and biota can be expected in these areas and consequently in the rivers draining them and possibly also in the marine environment adjacent to them. An example is reported for the coastal Lagoon of Mar Menor (Portman) in Spain which is influenced by a lead-zinc mine. De Leon *et al.* (1985) report cadmium concentrations near the shore of about $9 \text{ mg Cd kg}^{-1} \text{ DW}$. We can compare this to the cadmium levels from stations in other transects along the coast from Valencia to Cartagena which reach levels of $0.6 \text{ mg Cd kg}^{-1} \text{ DW}$.

3.2 Anthropogenic sources

The main anthropogenic sources relate to ore mines, metallurgical industries and to the disposal of sewage sludges. Cadmium is also found in sewage (domestic and mixed) in high proportions relative to other trace metals but the reason for this irregularity is not clear. Table II shows the concentration of cadmium in sewage from some Mediterranean cities. The same table indicates the inputs of cadmium into the EEC environment as estimated by Hutton (1982).

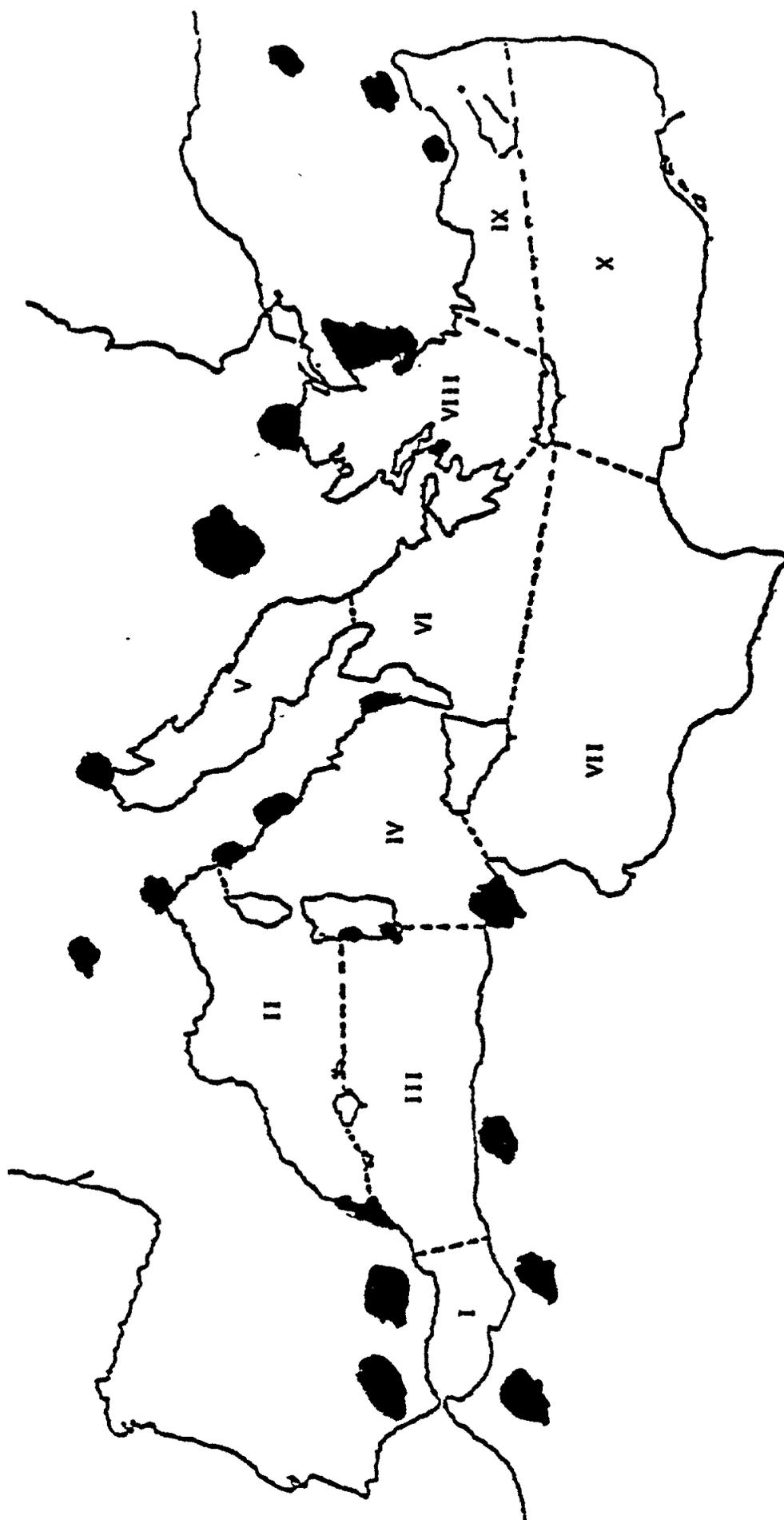


Fig. 1 Mediterranean map showing mining areas of zinc, copper and lead and the MED POL regions

Cadmium is a scarce and fairly expensive metal of low mechanical strength. Its yearly world production is about 18,000 tons. Mediterranean countries account for about 10% of this. Table III indicates the trend in the main uses of cadmium in percentages.

Table II

Summary of cadmium inputs (metric tons year⁻¹)
to the environment of the European Economic Community from
various activities (Hutton, 1982).

	air	land	water
Volcanic action	20	ND	ND
<u>Non-ferrous metal production</u>			
Zn + Cd	20	200	50
Cu	6	15	ND
Pb	7	40	20
Production of cadmium containing materials	3	90	108
Iron and steel production	34	349	ND
<u>Fuel combustion</u>			
coal and lignite	8	390	ND
oil and gas	0.5	14.5	-
Waste disposal	31	1434	ND
Sewage sludge disposal	2	130	33
Phosphate fertilizers	-	346	62
<u>Total (estimate)</u>	<u>132</u>	<u>3009</u>	<u>273</u>

ND: non detected

Cadmium concentrations (ug l⁻¹) in the sewage of some Mediterranean cities:

City	mean	range
Iskenderun	5	0.5 - 8
Mersin	2	ND - 24
Antalya		0.1 - 0.3
Marmaris	0.3	ND - 0.9
Valetta	0.25	

Table III

World trend in main uses of cadmium (Cadmium Association and Swedish Environment Protection Board, 1987).

Use	1965	1970	1977	1984
Electroplating	47	37	34	25
Pigments	25	25	25	22
Stabilizers	9	19	15	17
Batteries	7	8	15	27
Alloys	8	7	8	7
Others	4	4	3	2

Almost all cadmium is obtained as a by-product of zinc, copper and lead ore processing and refining. Therefore, industrial cadmium sources include the mining of cadmium-containing ore, primary metal production of cadmium, zinc, copper and lead, secondary metal production, iron and steel production and use of cadmium in industrial processes.

Potential sources of cadmium containing waste water are among others, the industries for metallurgical alloying, electroplating, manufacture of pigments and mine drainage.

All these processes resulting in cadmium containing discharges are described briefly here below.

Mining

Most sulphide ores are mined using underground mining methods. The ore is first broken, crushed and treated with water and reagents. The concentration process which follows involves flotation and gravity mechanisms. Water from the beneficiation processes are generally treated by lime precipitation or by sedimentation basins. New and old mine tailings and wastes leach cadmium into the environment. The leaching rate is related to the acidity of the soil. Contamination is a long-lasting process that can probably go on for thousands of years if nothing is done. Oxidation leaching and metal leaching process from mine tailings are well known (Södermark, 1983). Future leaching can theoretically decrease by 90% if old depots are properly covered, sealed and screened off from air and water. An estimated cost would be ca. 15 ECU m⁻². Table IV indicates ore production figures for Cu, Zn and Pb in Mediterranean countries.

Primary metal production

When producing zinc, copper and lead, cadmium is obtained in the flue dusts in the exhaust system by the roasting process. Primary metal production involves the following processes; roasting (ca. 1,200°C), sintering and smelting. As the production mainly consists of thermal processes, cadmium emissions are to a large extent airborne.

Cadmium refining

The refining of cadmium collected from the flue gases in the exhaust system begins with a sulphuric acid leach plus the addition of an oxidizing agent. The cadmium is then distilled in the conventional horizontal retort (910°C) and condensed as metallic cadmium. Processes used for cadmium production are both pyro- and hydrometallurgical. Besides the commercial electrolytic cadmium, an impure blister cadmium of varying quality is produced. Refining is performed by distillation in vacuum at a temperature of 480°C. The completed product is in the shape of stalks, plates or pellets. The main producers of cadmium are USSR, Japan, USA, Canada, Germany and Belgium.

Secondary metal and non-ferrous metal production

Secondary metal production (based on scrap) involves the use of recovered cadmium containing materials.

Recovered cadmium is obtained by a pyrometallurgic purifying process and can consist of recovered Ni-Cd batteries and anodal residuals from electroplating scrap.

In copper production a primary feed is scrap (especially recycled automobile radiators) which may contain cadmium.

Iron and steel production

Cadmium from iron and steel production mainly comes from recycled cadmium containing scrap. Steelmaking by the electric arc steelmaking process (EAS) emits larger amounts of cadmium to air compared to the basic oxygen steelmaking (BOS) due to a higher scrap charge loading in the primer process.

The cadmium content of iron ore may differ substantially depending on the origin. Iron ore from the Lorraine region is reported to contain 10 ug g⁻¹ while that used in the U.K., 0.4 ug g⁻¹ (Hutton, 1982).

Cadmium emissions from iron and steelmaking are to a large extent airborne discharged in form of solid waste. By inadequate waste disposal, cadmium can be leached causing environmental contamination.

Electroplating

Cadmium is used in the protection of steels, iron, copper, brass and other alloys from corrosion.

Electroplating is mostly done in alkaline cyanide baths. The piece to be plated serves as the cathode and cadmium metal as the anode. In the electroplating industry cadmium can be efficiently substituted by zinc-coating (galvanizing), sometimes together with chrome- and nickel-plating. Cadmium is superior to other substitutes for certain environments e.g. in marine environments, in places where water is condensed, in the presence of alkalis, ammonia, acetic acid or steaming formalin.

Table IV

Ore production of zinc, lead and copper in Mediterranean countries (in thousand tonnes). Source: Samin.

Country	Zn		Pb		Cu	
	1975	1984	1975	1984	1975	1984
Albania	-	-	-	-	9.8	15.0
Algeria	11.3	14.6	3.2	3.6	0.4	0.2
Cyprus	-	-	-	-	9.9	1.3
France	13.9	36.4	21.7	2.3	0.1	0.2
Greece	14.4	22.6	14.5	22.2	2.5	-
Italy	77.8	42.3	29.5	21.5	0.8	0.9
Morocco	18.8	11.9	69.9	100.6	-	21.8
Spain	84.2	228.0	57.5	95.6	51.6	63.5
Tunisia	6.0	6.7	10.8	4.1	-	-
Turkey	25.6	50.7	6.5	14.6	27.3	27.1
Yugoslavia	103.4	85.8	126.9	113.6	114.9	137.6
Total	355.4	499.0	340.5	378.1	217.3	267.6
Change %	+ 40.4%		+ 11.1%		+ 23.1%	

Of the cadmium purchased for electroplating/metal finishing purposes, only 90% is translocated to the products while 10% is lost in the plating process. High concentrations of cadmium have been reported in plating wastes. Cadmium can be removed from waste waters in the electroplating industry through various types of ion exchange and absorbing resins. Discharges from electroplating industries are either used for scrap steel or disposed in landfills.

Pigments

Cadmium pigments include pure cadmium sulphide, cadmium selenides and mixtures with other metals (e.g. Zn, Hg). Sulphides produce yellow colours and selenides maroon. Mixtures produce the entire scale from yellow, orange, red to maroon. Cadmium pigments are appreciated because of their brilliant colour tone, heat stability (up to 600°C) and good light, weather and alkali resistance.

Approximately 80% of all cadmium pigments are used within the plastic industry. Glass and ceramic glazers use about 10% and the remaining consists of artist's colours, enamels, printing ink etc.

When producing yellow pigments (cadmium sulphide/zinc sulphide) cadmium metal is taken into solution with a mineral acid, and a zinc salt added in quantity dependent on the final pigment shade required. The cadmium is then precipitated as cadmium sulphide, or as a cadmium zinc mixed sulphide, using sodium sulphide solution. In an alternative process, cadmium and zinc are precipitated from solution as the carbonate, which is then reacted with sodium sulphide solution to precipitate the required sulphide pigment; this process relies on the lower solubility product of the sulphide relative to the carbonate to produce a finer grained precipitate. Other colours are made in a similar way. An old process includes heating cadmium oxide with sulphur and calcination of the solid pigments (OECD, 1975).

The main use of cadmium pigment within the plastic industry, is for the production of high-volume plastics (polyethylene, polypropylene, polystyrene, ABS and PVC). In most cases it is possible to replace the cadmium without any deterioration. Approximately 15% of the cadmium pigment is used for engineering plastics (polyamide). These are more difficult to substitute due to higher processing temperature. Cadmium pigments are normally present in concentrations between 0.1 to 1.0% of the weight of the base polymer.

Stabilizers

Cadmium stabilizers are used to protect synthetic materials - almost exclusively polyvinylchloride (PVC) - from decomposing. It is used both in rigid and flexible PVC.

The production of stabilizers take place in a closed system. Cadmium oxide or hydroxide is dissolved in acid (e.g. stearic or lauric acid) and water from the reaction is removed.

Stabilizers can be in a liquid or in a solid form. The cadmium content of a finished PVC article is about 0.05% when liquid stabilizers are used, and 0.2% when solid stabilizers are used (Ernst, 1982).

Cadmium in stabilizers can, to a certain extent, be replaced by zinc, lead or tin. For certain flexible PVC products for outdoor use (PVC film; plastic windows in sails and boat covers) it has not yet been possible to replace cadmium completely without a substantial deterioration in quality. Other examples of products formed in rigid PVC are: plates, pipes, phonograph records and fittings. Flexible indoor products are: electrical cables, tubing, hoses, flooring, woodwork films and car upholstery.

Cadmium discharges from these products are not so large when they are produced; the problem occurs when these products are ultimately disposed of.

Nickel - cadmium batteries

The manufactures of Ni-Cd batteries are the largest industrial users of cadmium. Ni-Cd batteries use nickel oxide as cathode, cadmium as anode, and caustic potash as electrolyte.

There are two types of Ni-Cd batteries; pocket-plate cells and sealed cells (sintered plate). The cadmium amount in an average Ni-Cd accumulator (with pocket plate cells) is appr. 5%. Open Ni-Cd batteries are mainly used industrially and can be recycled. Cadmium in Ni-Cd batteries can be recovered either by dissolution in sulphuric acid followed by separation of the nickel and cadmium on the basis of their formation of amine complexes, or by melting the batteries with a reducing agent and distilling off the cadmium (OECD, 1975). Enclosed Ni-Cd batteries are used in photographic equipment, mini-computers, radio equipment etc.

Alloys

Cadmium in conjunction with other metals (nickel, copper, silver, zinc) has an improved mechanical and the resistance, and is thus used for bearing and blazing alloys. This application is important for aviation, defence and electronic equipment. Copper and cadmium produces a high temperature alloy which is sometimes used in automobile radiators (appr. 0.2% Cd).

Metals such as bismuth, lead and tin in combination with cadmium produce a low melting point alloy with application as safety plugs and fire alarms.

Cadmium-zinc alloys are used particularly for soldering aluminium.

In some crucial aviation and defence equipment cadmium substitution is yet difficult without loss of quality.

The manufacture of alloys is a source of cadmium discharge; recycling of the used products may also constitute a problem.

Miscellaneous

Cadmium is also used in the following industrial various processes:

- rubber industry uses cadmium oxide as an activator in the curing of rubber
- petroleum industry produces motor oils which contain cadmium
- chemical industry uses cadmium in production of golf course fungicides
- nuclear reactors have cadmium in the control rods.

Cadmium is also discharged in the manufacture of the following products: photocells, Weston-cells, antiseptic material, insecticides, photographic films, flashlights (with magnesium), ceramics, television tubes, clock faces, fluorescent X-ray screens and washing detergents produced from raw phosphate.

Fertilizers

Cadmium in phosphate fertilizers come from the raw material, raw phosphate and apatite. The cadmium concentration in raw phosphate rock varies (5-300 ppm) depending on the origin.

The dispersion of cadmium in the terrestrial environment and subsequently into receiving waters via industrial fertilizers has proved to be considerable. Table V shows the contribution into farmland from different sources in Sweden.

Table V

Cadmium brought into farmland from different sources in Sweden.
(Swedish Environment Protection Board, 1987).

Source	Cadmium, kg/year	percent
Phosphate fertilizers	5.000	48
Stable fertilizers	800	8
Sewage sludge	500	5
Lime	100	1
Atmospheric fall out	4.000	38

The original method for making phosphoric acid is to treat phosphate rock with sulfuric acid, thereby precipitating calcium sulphate and releasing phosphoric acid. Nitrophosphates are produced by nitric acidulation of phosphate rock to produce a solution which could be ammoniated. In many instances phosphate rock must be pretreated in some way before it is used for phosphoric acid manufacture, in order to remove some of the impurities. Techniques vary depending on the type of rock, and can include washing, screening, flotation and calcination.

Figure 2 shows a schematic phosphatic fertilizer production.

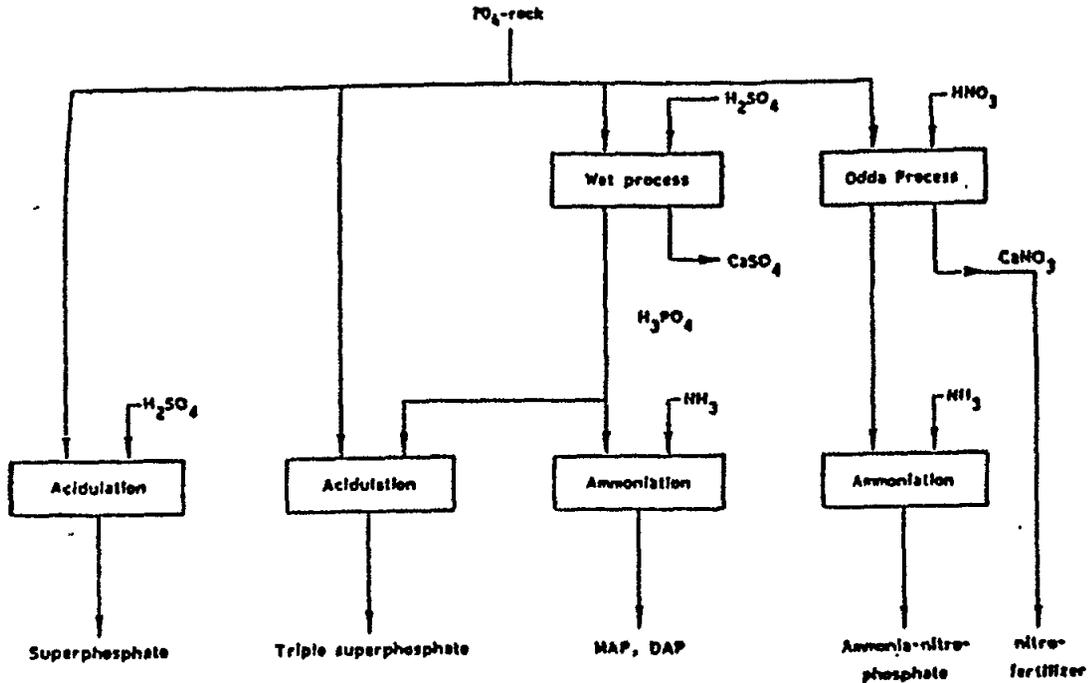


Fig. 2 Schematic figure of phosphatic fertilizer production (From Deroutte and Porta, 1982). MAP = monoammonium phosphate, DAP = diammonium phosphate.

Fertilizer manufacturers can decrease the cadmium concentration in their product by choosing raw phosphate with low cadmium content.

Research for the improvement of the basic process used has led to various fertilizer manufacturing ways. Due to the process used, cadmium may be removed in different stages of the process. A Swedish company (SUPRA) has reached promising results from a pilot test plant, using the liquid-liquid extraction technique (see page 16) to remove cadmium from phosphoric acid. This control technique would only be feasible for nitrogen-phosphorus and nitrogen-phosphorus-potassium fertilizers.

Cadmium releases from the production of fertilizers are dependent on the process. Generally emissions to water are lower in the dry process alternatives. The major part of the cadmium from the phosphate mineral is expected to be in the final product i.e the fertilizer also nitrogen-phosphorus and nitrogen-phosphorus-potassium.

Cadmium content in gypsum is appr. 5-10%. The major disposal route of the gypsum is dumping in coastal waters. Some is, however, recovered and utilized by the construction companies (Hutton, 1982).

3.3 Treatment technologies for cadmium containing waste water

The technology for the removal of cadmium from industrial waste waters is well established. The following factors are important choosing the method to be used: (a) concentration of cadmium in solution, (b) the presence of other heavy metals (c) the fact whether cadmium will be reused.

The principal technologies currently available are all based on physico-chemical methods such as:

Ion exchange;

Reverse osmosis, dialysis and electro dialysis;

Adsorption on activated carbon or other adsorbing materials;

Evaporation;

Electrolytic methods;

Miscellaneous methods such as freezing, ion flotation, liquid-liquid extraction and ultrafiltration.

Precipitation

Precipitation is a conventional water pollution control practice. Due to pH conditions these methods mainly apply to waste water treatment.

Precipitation of cadmium with sodium carbonate (soda ash) will give good levels of removal in a pH range of 9.5 to 10. Sulphide treatment particularly applies when cadmium is complexed with such agents as ammonia. Particulate matter carried in solution can be solubilized in dilute acid and then treated by one of these methods, or removed in settling ponds or thickeners and treated as a solids disposal problem.

Ion exchange resins

Ion exchange is an effective means of removing heavy metals from industrial streams. There are a variety of resins for specific applications with different metals. A number of resins which selectively remove cadmium ions from solutions containing a wide variety of other ions are reported in the literature.

Cadmium is quite frequently removed from waste waters from the electroplating industry by different types of ion exchange and adsorbing resins.

Recovering of cadmium from tailings using strongly acid cation resins has also been reported (Deroutte and Porta, 1982).

For ion exchange resins suitable for selective removal of cadmium compounds from photographic waste with low cadmium content (about 4 ppm) an adsorption efficiency between 85 and 97 percent has been reported (Deroutte and Porta, 1982).

Reverse osmosis and electrodialysis

Reverse osmosis is a treatment system utilizing semi-permeable membranes to produce a clear permeate and a concentrate containing the metal to be recovered. The concentrate which can retain all the residual metallic impurities can be further handled for disposal. The system operates at pressures up to 600 psi and has been utilized effectively in the plating industry.

Ion flotation

Ion flotation is one of the separation techniques which has been the object of research and development. It involves the combining of a surface-active reagent (collector) with a metallic ion to form a surface-active product. By bubbling an inert gas (usually air) through the solution using of a fine gas distributor, a larger air-solution interface is produced (Deroutte and Porta, 1982).

Adsorption on activated carbon

The use of activated carbon for the removal of cadmium ions from solutions has been referred to by a number of workers. Data published in the literature show adsorption capacities onto activated carbon in the order of 5 to 10 mg Cd g⁻¹ of activated carbon for residual concentrations around 1 ppm, in the case of basic solutions, when using some of the best commercially available activated carbons (Deroutte and Porta, 1982).

Electrodeposition

Electrolytic metal removal from acid solutions has been practiced for several years mainly in copper processing plants. The conventional electrodeposition processes are quite ineffective for solutions characterized by low concentrations of the metallic ion to be removed.

Most electrochemical processes are limited by mass transfer rates and in recent years efforts have been made to develop reactors with greater mass transfer capabilities, for example the fluidized bed, the packed bed and other three-dimensional particulate reactors. Nevertheless, it seems that electro-recovery of metal impurities by three dimensional electrodes is technically attractive only in the concentration range of a few g l⁻¹ down to some fifty ppm (Deroutte and Porta, 1982).

The development of a carbon fibre-based reactor by U.S.A. Reactors Limited in Canada using high surface area electrodes in the particular case of cyanide wastes from electroplating (EPA, 1981) appears successful. It has been found that the process can electro-oxidise and destroy cyanides and metal cyanide complexes more effectively than the existing standard alkali-chlorination process. Free cyanides and cyanide complexes of zinc, copper and cadmium can be completely destroyed, such that after treatment, cyanide can not be detected in the effluent. The heavy metals, including cadmium complexes, of various chelating agents can be electro-reduced, and cadmium is recovered in the cathode without involving the problems of sludge handling,

dewatering and disposal. The USA System recovers 99.6 percent of the cadmium dragged out of the plating bath (12 g Cd l⁻¹). The contribution of cadmium to the plant's final effluent from this source is 0.03 ppm (Yost, 1979).

Solvent extraction

Solvent or liquid-liquid extraction is based on the principle that a solute can distribute itself in a certain ratio between two immiscible solvents, one of which is usually water and the other one an organic solvent.

In certain cases the solute can be more or less completely transferred into the organic phase. An extractant is needed (Deroutte and Porta, 1982). This technique may be available for purifying phosphoric acid from cadmium.

Table VI indicates the results obtained using different methods of treatment of wastes containing cadmium, US EPA (1981).

Table VI

Summary of results obtained using different methods of cadmium removal from waste water (Source: US EPA, 1981).

Treatment process	Range of Removal %	Range of effluent conc. ug l ⁻¹
Activated carbon adsorption		
- granular	76 - 95	<1.5-<40
- powdered	NM	<1.5-<10
Chemical oxidation		
- ozone	NM	<2 -250
Chemical precipitation with sedimentation		
- lime	0 ->99	ND - 80
- alum	38 - 88	12 - 47
- polymer/unspecified	0 - 99	5 -100
- FeCl ₃	NM	<2
- sodium carbonate	67 ->99	<1 - <5
- sodium hydroxide	22 ->99	ND -930
- combined precipitants	11 ->99	ND -<80
Chemical precipitation with filtration	0 ->99	ND - 19
Chemical reduction	NM	BDL- <2
Coagulation and flocculation	99	BDL-<10
Filtration	0 ->99	ND - 97
Flotation	0 - 99*	BDL->72
Oil separation	>98	BDL-200
Reverse osmosis	0 - 60	0.5-48
Sedimentation	0 ->99	BDL-200
Ultrafiltration	67 - 93	BDL-200
Activated sludge	0 - 99	BDL- 13
Lagoons		
- aerated		2

BDL= below detection limit; ND= not detected; NM= not meaningful.

4. LEVELS IN THE MEDITERRANEAN

4.1 Data quality and intercalibration

One of the major problems encountered in the determination of cadmium levels in air, sea water, sediment and biota is the uncertainty in the accuracy and precision of chemical measurements (quality control). Recognizing that insufficient analytical quality control may jeopardize the success of the MED POL projects, FAO/UNEP accepted the recommendation of the 1975 Expert Consultation to sponsor an analytical quality control programme (MED POL XI "Intercalibration of analytical techniques and common maintenance service") in collaboration with the IAEA's International Laboratory for Marine Radioactivity at Monaco (FAO/UNEP, 1975). This project prepared and distributed sediment samples and samples prepared from various marine organisms for intercalibration exercises (e.g. Fukai *et al.*, 1978; IAEA, 1978; IAEA, 1985). Unfortunately there are no intercalibration standards which could be used for cadmium analysis at the low levels found in sea water, rainwater and air. This is regrettable since, due to the extremely low cadmium concentrations in sea water, rainwater and air, the uncertainty of the data available is very high.

Intercalibration has two important aspects: participation increases the confidence in the analytical data published and it also improves the analytical technique used, since very often errors in the analytical procedures can only be detected through participation in an intercalibration or a comparison with a certified standard. Topping (1983) describes the experience gained during several intercalibration exercises in the framework of the ICES monitoring programmes. The distribution of standard metal solutions revealed that some analysts used wrong working standards. Adjusting for these differences in standards, reduced the range of submitted means of the intercalibration samples. Comparing the range of means submitted by laboratories which had participated in the first three exercises showed an interlaboratory coefficient of variation (CV) of around 40% at a grand mean of $15.1 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1} \text{ DW}$. However, lower levels of cadmium in the third and fourth intercalibration increased the CV to 75 and 87%. The International Laboratory of Marine Radioactivity (Monaco) distributed four biological intercalibration samples in the framework of the MED POL programme. The CV in the different matrices ranged from 15 to 50% (Fukai *et al.*, 1978; IAEA, 1978; IAEA, 1980). Intercalibration of a mussel homogenate showed that the means of 38 laboratories, some Mediterranean, ranged from 0.260 to $6.225 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ (IAEA, 1985). After excluding the outliers from a statistical point of view a mean of $1.32 \text{ } \mu\text{g g}^{-1} \text{ DW}$ was accepted as the value of the sample.

The results from these intercomparisons show that the data from different authors are not easily comparable since differences in the cadmium concentrations reported may be significant. The uncertainty increases with decreasing cadmium concentrations. This means that the uncertainty of the sea water concentrations, which are in the ng l^{-1} range, is much greater than that of the much higher levels ($\mu\text{g kg}^{-1}$) in sediments and biota. Nevertheless, large errors can also be committed by experienced laboratories on biological samples (Topping, 1983).

New analytical techniques with increasing sensitivity and specificity make it possible to measure trace elements in very low concentrations. Examining for example the sea water values one gets the impression that the older data are much higher (section 4.2). A greater awareness of the analytical limitations of certain methods and of sample contamination risks has increased the accuracy of analytical determinations. Nevertheless, it is not possible to state generally that analyses carried out in recent years are necessarily more accurate than older ones and that the lower trace element levels are necessarily the more accurate.

Unfortunately, despite the availability of the UNEP/IAEA intercalibration service and of the reference standards from other agencies, not all laboratories use these facilities. In reporting their data the authors must state their intercalibration results or give at least the identification number of the UNEP/IAEA exercise.

For a quality control of biological matrices and sediments, reference samples and standards now exist and there is therefore no excuse for not making use of them. For sea water determinations, it is possible at present to carry out only direct comparison of samples exchanged between laboratories conveniently located, so that the samples can be analysed shortly after sampling. For air intercalibrations, in situ comparison seems to be the only possibility at present.

4.2 Air

Some data on cadmium in air from the Mediterranean are available. Over the sea the cadmium levels in air are much lower than over cities such as Marseille and Monaco (Table VII). Mean atmospheric concentrations over the Western Mediterranean are given as $0.45 \text{ ng Cd m}^{-3}$ by Arnold et al. (1983) from data of the Etna 1980 cruise but those summarised by GESAMP (1989) for various cruises and two monitoring sites in Corsica range from 0.86 to 1.9 ng m^{-3} .

Over the sea, concentrations in non-Mediterranean areas ranged from 0.003 to 0.62 ng m^{-3} , with the most typical concentrations in the range of 0.01 to 0.2 ng m^{-3} (GESAMP, 1985).

Total atmospheric deposition for the Western Mediterranean is given by Arnold et al. (1983) as 140 MT year^{-1} for one million km^2 . GESAMP (1985) estimates total deposition to be $10\text{-}50 \text{ ng Cd cm}^{-2} \text{ year}^{-1}$; for the North Atlantic $5 \text{ ng Cd cm}^{-2} \text{ year}^{-1}$, for the Baltic Sea $13\text{-}20 \text{ ng Cd cm}^{-2} \text{ year}^{-1}$ and for the North Sea $20\text{-}85 \text{ ng Cd cm}^{-2} \text{ year}^{-1}$. A more recent estimate made by GESAMP (1989) for the deposition rate of Cd over the Western Mediterranean gives the value of $100 \text{ ng/cm}^2/\text{yr}$ and the total deposition of Cd over the northwestern Mediterranean basin ($5 \times 10^5 \text{ km}^2$) was estimated as 500 t/yr which amounts to 19% of the total European cadmium emissions estimated by Pacyna et al. (1984).

GESAMP (1985) does not give any estimates for cadmium in precipitations in the Mediterranean basin. For the North Sea and the Baltic Sea the estimates range from 0.3 to 1.2 ug Cd l^{-1} . At Bermuda $0.006 \text{ ug Cd l}^{-1}$ were determined and at Enewetak $0.004 \text{ ug Cd l}^{-1}$.

Table VII

Atmospheric concentrations of cadmium (ng m⁻³)
over the Mediterranean (GESAMP, 1985).

Region	n	mean	range	Reference
Tyrrhenian Sea 1979	9	0.4	0.07 - 1.6	Chester <u>et al.</u> , 1984
Centr. + Tyrrh. 1980	19	2.1	0.2 - 6.0	Seghaier, 1984
1982	16	0.9	0.2 - 2.4	Buat-Menard <u>et al.</u> , unpl.
West. Mediterranean				
Phycemed 1 1981	13	1.4	0.1 - 5.5	Seghaier, 1984
Phycemed 2 1983	15	1.6	0.4 - 3.2	Buat-Menard <u>et al.</u> , unpl.
Alboran Sea 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

Over 90% of the total global emission of cadmium originates from point sources (smelters and metal processing plants, incinerators, etc.) (Nriagu, 1980). Assuming that 50% of the anthropogenic releases into the air are exported outside the area of origin and distributed uniformly throughout the Northern hemisphere and that the atmospheric residence time for cadmium aerosols is 10 days, in remote areas one can expect 0.04 ng Cd m⁻³ (Nriagu, 1980). In fact, airborne cadmium concentrations at remote locations range from 0.006 to about 0.4 ng m⁻³. In rural areas, levels around 1 to 4 ng Cd m⁻³ have been measured. As is to be expected, in urban areas the cadmium concentration in air can increase markedly: ranges between 1 and 15 ng m⁻³. Towns with large metal industries can have concentrations of several hundreds ng m⁻³.

4.3 Sea water

Older data on cadmium in sea water must be considered with precaution, since in the majority of cases sampling was not given proper attention and pretreatment was not carried out under clean conditions. During the last ten years researchers have come to the conclusion that cadmium is found in oceanic waters in concentrations that are significantly lower than previously thought, but because no sea water standard exists, it is difficult to compare data given by different authors. Older data on cadmium concentrations in the open Mediterranean waters suggest a range from less than 0.05 up to 0.60 ug l⁻¹ (UNEP, 1978).

Very high concentrations were found on Mt. Etna (Buat-Menard and Arnold, 1978): about 90 ng Cd m⁻³ in the volcanic plume and 30,000 ng Cd m⁻³ above hot vents.

It was also found that cadmium appears in well defined distributions in the world oceans. In his review of trace metals in sea water, Bruland (1983) classifies cadmium as a nutrient-type trace element. A nutrient-type distribution shows a depletion in the surface layer and enrichment due to resolubilization from biological debris at greater depth, showing a correlation with nutrient concentrations in the depth profiles. Similar nutrient-type distribution has also been found in the Alboran Sea and in the adjacent North Atlantic (Fig. 3). In the upper 500 m, the cadmium concentrations increase from about $0.002 \text{ ug Cd l}^{-1}$ at the surface to about $0.02 \text{ ug Cd l}^{-1}$ at 500 m depth. Also Boyle *et al.* (1984) report cadmium concentrations in the sea of Alboran to be 0.004 ug l^{-1} in surface waters with a maximum of 0.012 ug l^{-1} at a depth of 500 m. On the other hand, Copin-Montegut *et al.* (1985) found no cadmium depletion in the 500-m layer in the Eastern basin of the Mediterranean and in the Sicilian channel the vertical cadmium concentrations ranged between 0.005 and $0.01 \text{ ug Cd l}^{-1}$ (circa 50 to 100 pmol l^{-1}). Only in a station in the Strait of Gibraltar and a station in the near Atlantic the concentration in the surface layer down to about a 75 m depth remained within the range of 0.001 to $0.005 \text{ ug Cd l}^{-1}$ while in the Atlantic station the concentration markedly increased to $0.01 \text{ ug Cd l}^{-1}$.

The increase in the Strait of Gibraltar station was not so big (Fig. 4). For comparison, Bruland *et al.* (1978) found a depletion starting at $0.015 \text{ ug Cd l}^{-1}$ in the surface in a northeast Pacific station reaching about 0.1 ug l^{-1} at a depth of approximately 600 m remaining constant at this concentration down to a depth of 2500 m. Other examples are shown in Bruland (1983). The example for the North Atlantic shows that the deeper, almost constant vertical cadmium concentration in the Atlantic is about 5 times lower than the Northeast Pacific cadmium profile.

In Table VIII the more recent data on concentrations of cadmium in Mediterranean open waters are summarized. The analytical methods used by authors are also included since they can influence results. Monitoring data of Yugoslavia show for the years 1979 to 1985 surface cadmium concentrations for the North Adriatic determined with ASV at pH 2 as ranging from 1 to 74 ng Cd l^{-1} and at pH 8 as ranging from 2 to 28 ng Cd l^{-1} .

Heavy metal concentrations, especially in coastal waters, can depend on factors such as input variability, mixing of different water masses, transport and dilution processes and biological activity. Thus, the interpretation and comparison of heavy metal concentrations in sea water is rather difficult. Furthermore, analytical methods usually determine different fractions of the total heavy metal concentration. In comparing heavy metal data, at least the values for total, dissolved and particulate forms have to be considered and it would be better if the chemical species present could also be determined.

Huynh-Ngoc and Fukai (1979) have reported mean concentrations of dissolved cadmium in different Mediterranean regions that range from 0.04 to 0.15 ug l^{-1} and a Mediterranean open water average of $0.13 \pm 0.02 \text{ ug l}^{-1}$. Laumond *et al.* (1983) however have reported much lower values for the Western Mediterranean (0.005 to 0.10 ug l^{-1}). In the Tyrrhenian Sea surface Cd concentrations range from 0.05 to 0.09 ug l^{-1} (Nurenberg, 1977). Also Kremling and Petersen (1981) report lower concentrations suggesting a Mediterranean open water average of $0.017 \pm 0.007 \text{ ug Cd l}^{-1}$.

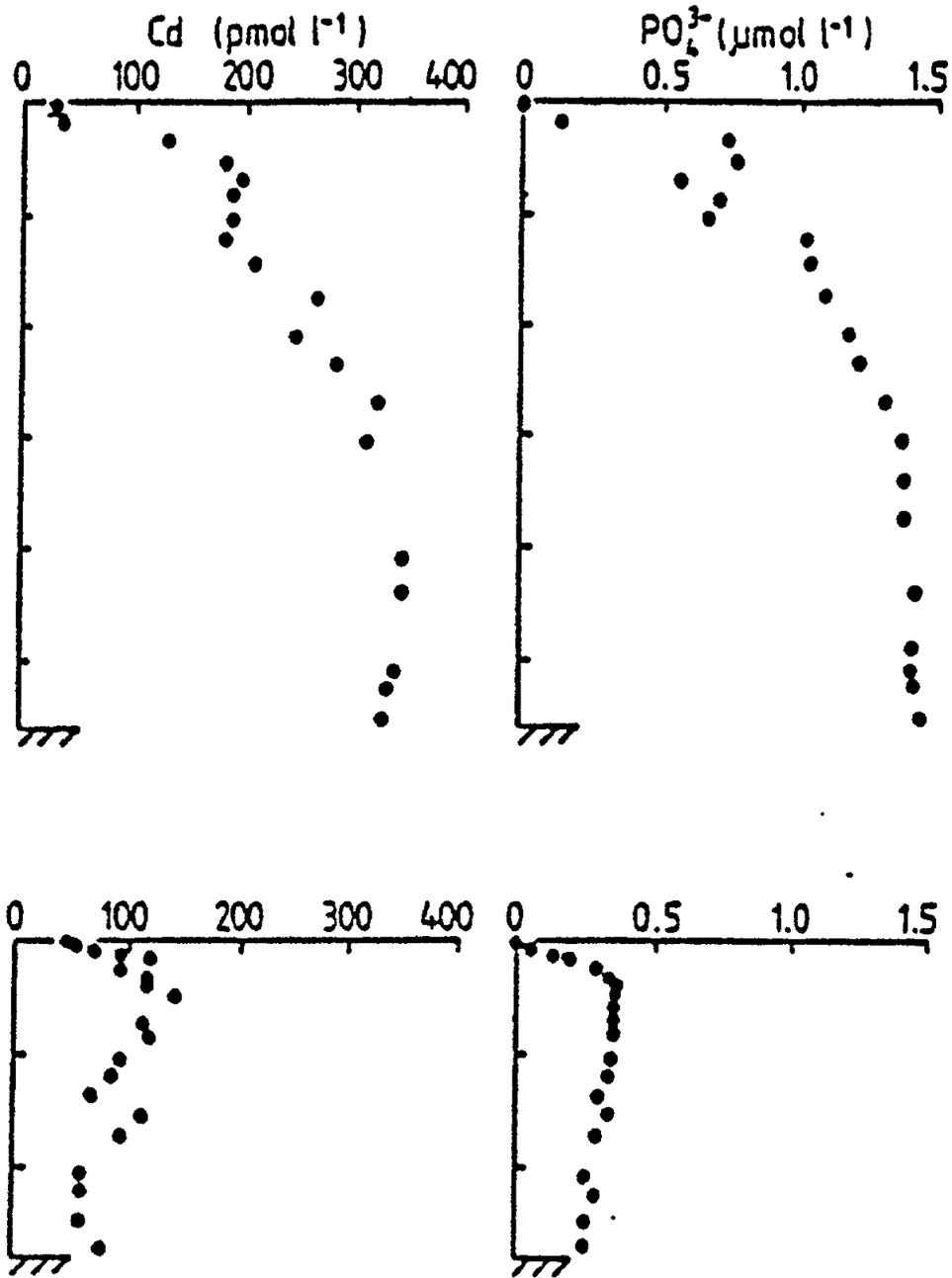


Fig. 3 Vertical profiles of dissolved cadmium and reactive phosphate (Statham et al., 1985) (upper graphs refer to Atlantic stations; lower graphs to Mediterranean stations).

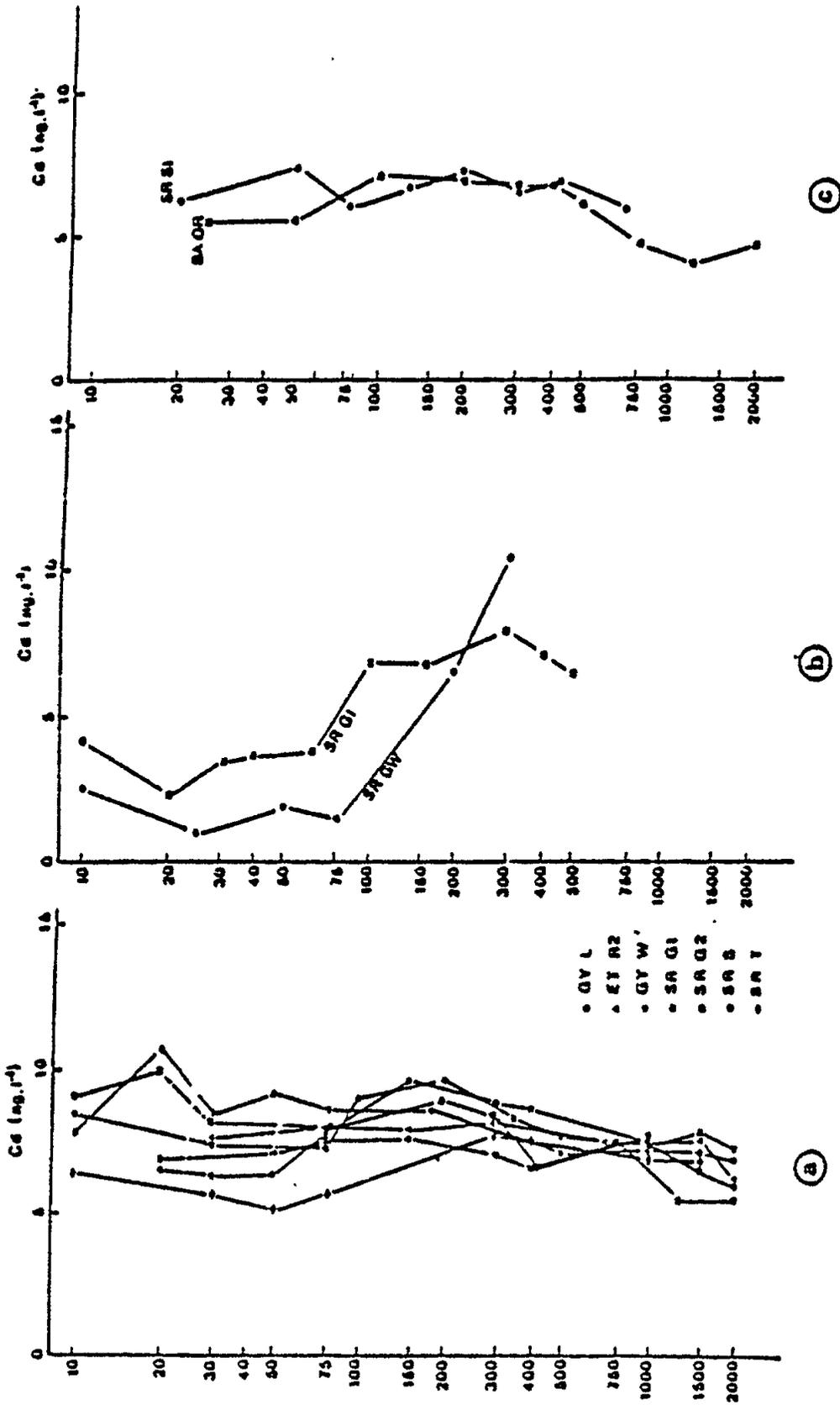


Fig. 4 Vertical distribution of cadmium: (a) in the western basin, (b) in the Strait of Gibraltar (SRG1) and adjacent Atlantic (SRGW, ~30 km north-west off Tanger), (c) in the Sicilian Channel (SRSI) and 120 km south of Siracusa (BAOR) (Copin-Montegut et al., 1985)

Table VIII

Cadmium concentrations in open waters of the Mediterranean ($\mu\text{g l}^{-1}$).

Region	Method	Cd	Reference
II	ASV	0.15	Huynh-Ngoc and Fukai, 1979
	ASV	0.11	Huynh-Ngoc and Fukai, 1979
IV	ASV	0.11	Huynh-Ngoc and Fukai, 1979
	ASV	0.05-0.09	Nurenberg, 1977
V	"ionic" ASV	0.004	Branica <u>et al.</u> , 1985
	"total" ASV	0.007	Branica <u>et al.</u> , 1985
VI-VII	ASV	0.15	Huynh-Ngoc and Fukai, 1979
VIII	ASV	0.07	Huynh-Ngoc and Fukai, 1979
X	ASV	0.04	Huynh-Ngoc and Fukai, 1979
<u>Recent data</u>			
I-II		0.004	Boyle <u>et al.</u> , 1984
V	"ionic" ASV	0.003	Branica <u>et al.</u> , 1985 (Mohorovicic cruise)
	"total" ASV	0.015	Branica <u>et al.</u> , 1985 (Mohorovicic cruise)
	"ionic" ASV	0.01	Branica <u>et al.</u> , 1986 (open sea 1983-86)
	"total" ASV	0.017	Branica <u>et al.</u> , 1986 (open sea 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, dissol.	0.006	Seritti <u>et al.</u> , 1986
		(0.0024-0.012)	
	part.	0.0012	Seritti <u>et al.</u> , 1986
		(0.0005-0.009)	
III	ASV	0.005-0.010	Laumond <u>et al.</u> , 1983
Mediterranean	Freon extraction AAS or ASVO	0.017±0.007	Kremling and Petersen, 1981

For regions see Figure 1

ICES (1980) has reported a range of 0.001 to 0.10 $\mu\text{g l}^{-1}$ in oceanic waters. These values are very close to Mediterranean concentrations.

In coastal waters cadmium concentrations are reported to be as high as 1.4 ug l⁻¹, considerably increased compared to recent open Mediterranean values of 0.004 to 0.017 ug l⁻¹ (Table IX). At present, without an intercalibration for cadmium it is difficult to decide whether these high concentrations are real or a result of contamination during sampling and analysis. However it seems that certain coastal areas of Spain and Italy have cadmium concentrations higher than those for the open-sea (see Table IX).

Table IX

Cadmium concentrations in Mediterranean coastal waters (ug l⁻¹).

Region	Method	Cd	Reference
I			
-Quadalhorce river mouth, Malaga	AAS	0.14-0.27	Aviles <u>et al.</u> , 1986
II			
-Coastal waters	ASV	0.01-0.8	Fukai and Huynh-Ngoc, 1976
-Ligurian Sea	Dowex A-1/AAS	0.03	Frache <u>et al.</u> , 1980
-Var lagoon, France	APDC extraction/AAS	0.9	Chabert and Vicente, 1981
-Italian estuaries	Filtration/ASV	0.004-0.029	Breder <u>et al.</u> , 1981
-Lagoons, Spain	Freon Tf extraction/AAS	0.040-0.09	De Leon <u>et al.</u> , 1983
-Ligurian coasts, Italy	Filtration/Dowex A-1/AAS		
	Dissolved	<0.002-1.4	Baffi <u>et al.</u> , 1983; 1984
	Particulate	0.06	Baffi <u>et al.</u> , 1983; 1984
IV			
-River Tiber mouth	AAS	0.1-0.6	Pettine <u>et al.</u> , 1982
V			
-Adriatic Sea	NAA	1-36	Grancini <u>et al.</u> , 1976
-Limski Canal	"ionic" ASV	0.003	Branica <u>et al.</u> , 1985
	"total" ASV	0.015	Branica <u>et al.</u> , 1985
-coastal 1983-86	"ionic" ASV	0.01	Branica <u>et al.</u> , 1986
	"total" ASV	0.017	Branica <u>et al.</u> , 1986
VI			
-Sicilian coasts	Dissolved	0.01-0.47	Alpha <u>et al.</u> , 1982
	Particulate	0.02-0.13	Alpha <u>et al.</u> , 1982
VIII			
-Saronikos Gulf, Greece	ASV	0.15-0.70	Huynh-Ngoc and Zafiroopoulos, 1981
-Northern Greece	APDC-MIBK	0.16-0.52	Fytianos and Vasilikiotis, 1983
-Izmir Bay, Turkey	Extraction/AAS	0.01-0.03	Gücer and Yaramaz, 1980

For regions see Figure 1

Breder et al. (1981) have found small increases in cadmium concentrations when moving towards the mouth of several Italian estuaries. Background concentrations of 0.004 to 0.008 $\mu\text{g l}^{-1}$ increased to 0.016-0.029 $\mu\text{g l}^{-1}$ inside the estuaries. On the other hand, Fukai and Huynh-Ngoc (1976) while studying the cadmium concentrations in coastal and offshore waters in area II did not observe any significant differences except in areas with high anthropogenic inputs. In coastal and offshore waters of the Ligurian sea no systematic differences in cadmium concentrations have been found, although some stations close to input sources showed considerably higher concentrations (Frache et al., 1980, Baffi et al., 1983; 1984). Grancini et al. (1976) observed high cadmium concentrations in the Adriatic Sea. Their results need to be confirmed.

Aboul Dahab et al. (1985) report on the influence of the release of cadmium from an agriculture drain. The inshore concentrations for dissolved cadmium ranged from 160-190 ng l^{-1} , while that for colloidal cadmium was 17 ng l^{-1} and that of particulate cadmium 36 to 42 ng l^{-1} . Offshore concentrations gave the following pattern: 70-110 $\text{ng dissolved Cd l}^{-1}$, 16 $\text{ng colloidal Cd l}^{-1}$ and 18-23 $\text{ng particulate Cd l}^{-1}$.

4.4 Sediments

Levels of cadmium in Mediterranean coastal sediments have been studied much more extensively than in open Mediterranean. The concentrations of cadmium in sediments will depend not only on pollution inputs but also on factors such as organic carbon content, mineralogical characteristics, grain size and sedimentation rates.

The analytical determination of heavy metals in sediments involves as a first step the solubilization of the sample. A wide variety of reagents, usually acids, are used by different investigators, ranging from total solubilization by $\text{HF-HClO}_4\text{-HNO}_3$ to simple extraction by dilute HCl. Some investigators analyzed the whole sediment sample, others a fraction of less than 200, 63 or 5.5 μm . It is obvious that because of different methodologies used, data on cadmium in sediments are not easily comparable.

Distribution of heavy metal concentrations determined on the whole sediment is only a first approach to the identification of areas contaminated by industrial or urban activities. Donazzolo et al. (1984a and b) studying heavy metal concentrations in North Adriatic sediments found that these depend on sediment fine fraction composition, specific surface area and accumulation level in the less than 63 μm fraction (pelite). They report that 74-86% of the total concentration of cadmium is bound in the pelite fraction. Another difficulty in comparing heavy metal concentration in sediments is defining what the natural background values are for a certain area. These natural background values will depend on factors such as grain size, organic carbon content and mineralogical characteristics.

Early publications have reported cadmium concentrations in Mediterranean marine sediments to range between 0.1 and 2.3 $\mu\text{g g}^{-1}$ (UNEP, 1978). Data reported since 1978 are summarized in Table X. Minimum concentrations reported range from 0.1 to 10 $\mu\text{g g}^{-1}$. Donazzolo et al. (1984a) report a probable background cadmium concentration, as calculated from core samples, of 1.2 $\mu\text{g g}^{-1}$. Frignani and Giordani (1983) report concentrations of 0.5-2.5 $\mu\text{g g}^{-1}$ in offshore sediments, whereas Voutsinou-Taliadouri (1983) a value of 0.4 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Aegean sea

sediments. A probable background cadmium concentration should be in the range of 0.1 to 2.5 $\mu\text{g g}^{-1}$. Recently, Whitehead et al. (1985) tried to estimate the cadmium background concentration. Their data base consisted of data from Donazzolo et al. (1984b) (samples leached with nitric acid) and Voutsinou-Taliadouri (1983) who found only levels 0.4 $\mu\text{g Cd g}^{-1}$ DW. Whitehead et al. (1985) suggested a background concentration of 0.15 $\mu\text{g Cd g}^{-1}$ DW of sediment.

The results of the Calypso cruise around the Mediterranean coastline give a mean of 0.13 $\mu\text{g Cd g}^{-1}$ DW (range: 0.035 to 0.56 $\mu\text{g Cd g}^{-1}$ DW) (Whitehead et al., 1985). On one occasion it was possible to compare the data from the Calypso cruise with those of Donazzolo et al. (1981). The 7 samples of Donazzolo et al. (1981) taken in 1981 around the sampling station of the Calypso in 1977 had cadmium concentrations about ten times higher than the sample of the Calypso cruise in 1977. The different pretreatment used could not be the cause of this large difference. From Donazzolo et al. (1984b) it is evident that higher cadmium concentrations are found in sediments located in front of the outflows of Venice.

In other cases where samples were taken from areas close to source inputs, industrial or urban, cadmium concentrations have been reported to range from 0.3 to 10 $\mu\text{g g}^{-1}$. Badie et al. (1983) contoured the cadmium concentrations round the mouth of the river Rhone (Figure 5). Similar distribution patterns, are to be expected from other river mouths and industrial outfalls. The various lagoons along the French coast of the Gulf of Lyon are also heavily polluted with cadmium (Table X). Voutsinou-Taliadouri (1983) and Voutsinou-Taliadouri and Varnavas (1986) found high levels near pollution sources and lower levels in unpolluted areas (Table X). From the data it is evident that the Axios river is the main source of cadmium. Very high concentrations (32-64 $\mu\text{g g}^{-1}$) have been reported in sediments of Spanish lagoons (De Leon et al., 1983), in Izmir Bay (Uysal and Tuncer, 1985) and in the harbour of Alexandria (Saad et al., 1981).

It is evident that cadmium concentrations in coastal sediments from areas receiving industrial effluents, solid wastes and domestic sewage, as well as in river deltas and estuaries are considerably higher than Mediterranean background values. The concentrations reported by researchers depend not only on the actual degree of heavy metal pollution in the area, but also on the extraction technique used, as well as on the proximity of stations to source inputs. Evidently in some cases the very high values reported are not representative of the whole areas studied.

4.5 Biota

Cadmium concentrations in an organism depend on environmental factors such as the concentration of cadmium in sea water, on its food-chain position and, in particular, on the chemical species of cadmium to which the organism is exposed (see section 5.2). Various biological species may have different cadmium concentrations. Furthermore different biological tissues of the same species can have different cadmium concentrations. This means that for a comparison of cadmium concentrations in biota from different locations the same tissue of the same biological species must be compared. In fact, Lafaurie et al. (1981) found that in Mullus barbatus the cadmium concentration in the muscle tissue ranged from non detected to about 40 $\mu\text{g Cd kg}^{-1}$ DW, in the gonads from about 20 to 130 $\mu\text{g Cd kg}^{-1}$ DW, in the kidney from 50 to 280 $\mu\text{g Cd kg}^{-1}$ DW and in the liver from 500 to 1200 $\mu\text{g Cd kg}^{-1}$ DW. The muscle has the lowest concentration and the liver the highest. The authors also found that the cadmium concentration varied during the year.

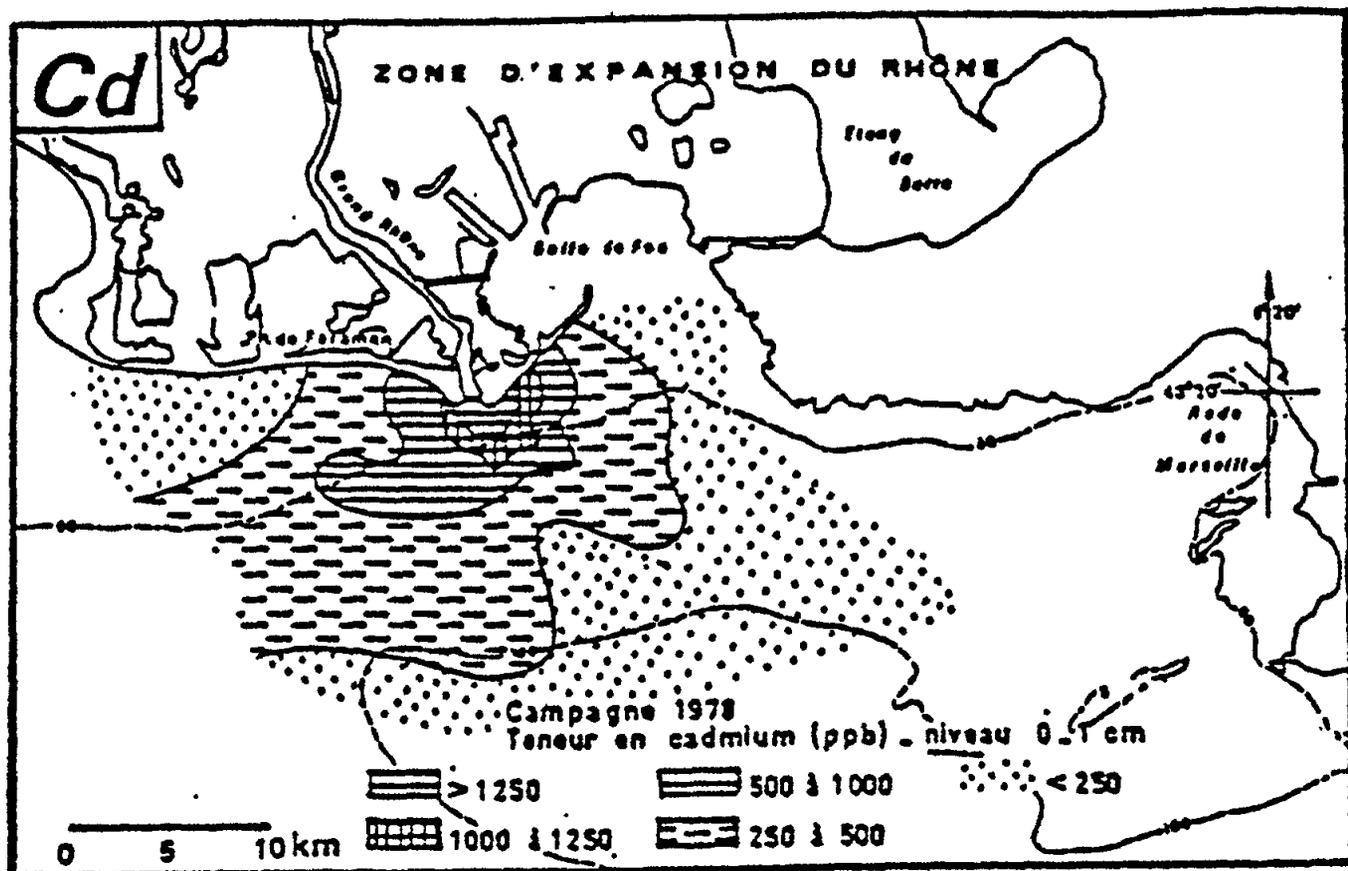


Fig. 5 Horizontal cadmium distribution off the Rhone delta (Badie et al. 1983)

Table X

Cadmium concentrations in Mediterranean sediments ($\mu\text{g g}^{-1}$ DW).

Region	Method	Cd conc.	Reference
II			
-Var lagoon, France	HF-HClO ₄ -HNO ₃	3.7	Chabert and Vicente, 1981
-Coastal lagoon,	<63 μm	10-32	De Leon et al., 1983
-Spanish coast	Conc. HNO ₃	0.1-0.3	Peiro et al., 1983
-River Ebro Delta	HNO ₃	0.12-0.37	Obiols et Peiro, 1981
-River Ebro Delta	HNO ₃	0.04-2.1	Obiols et al., 1985
-Etang Salses-Leucate	<63 μm	>5.5	Buscail et al., 1985
-Etang Bages-Sigean	<63 μm	>6	Buscail et al., 1985
-Etang de Thau	<63 μm	>4	Buscail et al., 1985
-River Rhone Delta	HNO ₃ -HClO ₄	0.25-5	Added et al., 1981;
-River Rhone Delta		0.3->0.5	Span et al., 1985
-Marseille	<200 μm HCl-HNO ₃	1.8-3	Arnoux et al., 1981
-Cannes	<63 μm HNO ₃ - H ₃ PO ₄ -HCl	1.8-7	Ringot, 1983

Table X (cont.)

Region	Method	Cd conc.	Reference
-Gulf of Nice	HNO ₃ -HCl	0.7-2.4	Flatau <u>et al.</u> , 1983
-Italian Estuaries	HNO ₃ -HCl	0.21-0.55	Breder <u>et al.</u> , 1981
	HNO ₃	0.7-1.7	Frignani and Giordani, 1983
III			
-Portman	HNO ₃ -H-peroxide	up to 10.4	De Leon <u>et al.</u> , 1985
-Castellon-Guardamar	"	ND-0.5	"
IV			
-Offshore sediments	HNO ₃	0.5-2.5	Frignani and Giordani, 1983
V			
-River Po delta	HNO ₃	0.16-1.7	Fascardi <u>et al.</u> , 1984
-Gulf of Trieste		0.3-5.3	Majori <u>et al.</u> , 1979
-Gulf of Venice	HNO ₃	0.1-3.1	Angela <u>et al.</u> , 1981
-Bay Mali Ston, Yugoslavia		0.1-0.2	Vukadin <u>et al.</u> , 1985
-Northern Adriatic	-	0.05-5.6	Donazzolo <u>et al.</u> , 1984a, 1984b
-Offshore sediments	HNO ₃	0.80-1.2	Frignani and Giordani, 1983
VI			
-Patraikos Gulf, Greece	HF-HNO ₃ HClO ₄	-	Varnavas and Ferentinos, 1983
-Gulf of Catania	HNO ₃	2.2-4.6	Castagna <u>et al.</u> , 1982
-Offshore sediments	HNO ₃	0.6-1.1	Frignani and Giordani, 1983
VIII			
-Thermaikos-Kavala, Greece	63um HNO ₃	0.6-1.1	Fytianos and Vasilikiotis, 1983
-Thermaikos Gulf, Greece	45um HNO ₃	0.40-2.5	Voutsinou-Taliadouri, 1983
Industry	0.55	(0.45-1.15)	Voutsinou-Taliadouri
Axios river (1983)	2.5	(0.45-8.5)	and Varnavas 1986
Axios river (1985)	3.7		
Aliakmon river	<0.4		
-Pagassitikos Gulf, Greece	45um HNO ₃	<0.4	Voutsinou-Taliadouri and Varnavas 1986
-East Aegean offshore	45um HNO ₃	0.4	Voutsinou-Taliadouri, 1983
-Izmir Bay	HCl-HNO ₃	0.2-40	Uysal and Tuncer, 1985
-Guelbahce Bay	HCl-HNO ₃	1.4-14	Uysal and Tuncer, 1985
X			
-Haifa Bay	<250um	<0.4-2.5	Krumholz and Fleischer, 1985
-Alexandria		2.8	El Sökkary, 1979
-Abu Kir Bay, Egypt	HNO ₃	2	Saad <u>et al.</u> , 1981
-Damietta estuary, Egypt	HNO ₃	0.16-2	Saad and Fahmy, 1985
-Western Harbor, Alexandria	HNO ₃ -HClO ₄	7-64	Saad <u>et al.</u> , 1981
XIII			
-Black Sea, Nearshore	HNO ₃	1.3-4.8	Pecheanu, 1983
Offshore		2.8	Pecheanu, 1983
Mediterranean		0.1-2.3	UNEP, 1978

Reviewing the cadmium concentrations in non-Mediterranean organisms of different trophic levels Bernhard and Andreae (1984) found that cadmium is one of the trace elements in which the concentration remains about constant or decreases slightly with the size of the specimen. The cadmium concentrations increase starting from plankton and reaching a maximum with crustaceans, and then decrease again in carnivorous fishes. For Mediterranean species few studies on the relation between size and cadmium concentration exist. Hornung and Oren (1981) report an inverse relationship between cadmium (and also copper, lead and zinc) concentrations in Donax trunculus and size of the specimens collected in Israel. Also Majori et al. (1979) reported that cadmium concentrations in Mytilus galloprovincialis are sometimes negatively correlated with size.

In order to assess risk in human seafood consumers the most important tissue to be analysed is the muscle tissue (fillet) in fishes and the edible parts in other seafood.

The largest uniform data base on cadmium-T concentrations in the Mediterranean was collected in the framework of the UNEP/FAO pilot project on baseline studies and monitoring of metals, particularly mercury and cadmium, in marine organisms (MED POL II) (MAP Tech.Rep.Ser. 2 and 9). The participants in this project were aware that certain criteria had to be established in order to make the survey efficient. First of all, all participants had to intercalibrate with the reference materials distributed by IAEA (see section 4.1). Since different species and specimens of the same species of different size cannot be compared and also different tissues of the same specimen may have different cadmium concentrations, the results of the monitoring exercise can only be comparable if the size range and the tissues to be analyzed were specified. Wide distribution in the Mediterranean of the species to be monitored and edible tissue were the characteristics for selecting the species to be monitored:

Mussels (Mytilus galloprovincialis): shell length 4-5 cm; soft parts of individual or a composite sample of 10 mussels without palleal fluid and

Striped Mullet (Mullus barbatus): fork length 10-15 cm; fillets of individual specimens or a composite sample of the fillets of 6 specimens

Since high mercury concentration had been reported for tuna and swordfish it was recommended to analyse specimens of the bluefin tuna (Thunnus thynnus) also for cadmium whenever available and regardless of size. The present assessment is mainly based on data reported by participating institutes as far as cadmium concentrations in marine organisms are concerned. The results of the intercalibration exercise were taken into consideration and certain data were excluded from the statistical analysis. It should be pointed out that average concentrations reported should not be interpreted as representative mean values for a given region, or the whole Mediterranean. Most samples of mussels were collected from coastal areas which may have received industrial effluents or domestic sewage and may, therefore, have higher cadmium concentrations than organisms living in the same area but not exposed to high local cadmium sea water concentrations. There is a considerable variability of concentrations reported. Standard deviations are sometimes higher than the respective arithmetic means.

4.5.1 Plankton

Only a few data have been published on cadmium in plankton. Fowler (1985) reporting on the various data obtained for mixed plankton caught with various plankton nets of different pore size (60 - 500 μm) in cruises from 1975 and 1977 found in pelagic areas means ranging from 1.8 to 2.9 $\mu\text{g Cd g}^{-1}$ DW and ranges of individual determinations from 0.4 to 4.6 $\mu\text{g Cd g}^{-1}$ DW. In coastal areas the means ranged from 0.6 to 2.5 with a range of the individual concentrations from 0.3 to 11 $\mu\text{g Cd g}^{-1}$ DW. Euphausiids ranged from 0.4 to 0.66 $\mu\text{g Cd g}^{-1}$ DW. Policarpov et al. (1979) determined in males of Anomalocera patersoni 1.4 $\mu\text{g Cd g}^{-1}$ DW and in females 1.6 $\mu\text{g Cd g}^{-1}$ DW.

Haerstedt-Romeo and Laumond (1980) and Haerstedt-Romeo (1982) found in off-shore plankton (pore size 200 μm) sampled in the Liguro-Provencal Basin (n = 18) a mean of 1.7 $\mu\text{g Cd g}^{-1}$ DW (range: 0.5-3.4 $\mu\text{g Cd g}^{-1}$ DW) and in nearshore areas subject to pollution from sewage and other sources of pollution in the Bays of Nice and Cannes (n = 29) a mean of 2.4 $\mu\text{g Cd g}^{-1}$ DW (range: 1-4.9 $\mu\text{g Cd g}^{-1}$ DW).

4.5.2 Seaweeds

No data seem to be available on seaweeds since no species had to be monitored.

4.5.3 Crustaceans

Only a few data exist for crustaceans (Table XI). Bezar et al. (1985) analyzed the decapod Calocaris macandreae. The cadmium concentration in the abdomen varied from 210 to 490 $\mu\text{g Cd kg}^{-1}$ FW. Uysal and Tuncer (1983) report two concentrations for Penaeus kerathurus: 180 and 210 $\mu\text{g Cd kg}^{-1}$ FW. Capelli et al. (1983) found in Nephrops norvegicus a mean of 140 $\mu\text{g Cd kg}^{-1}$ FW with a range from 90 to 200 $\mu\text{g Cd kg}^{-1}$ FW.

Some samples from the ICES areas have considerably higher cadmium levels than Mediterranean crustaceans (Table XII).

Table XI

Cadmium concentrations in crustaceans ($\mu\text{g Cd kg}^{-1}$ FW) (UNEP/FAO, 1986).

	No. of samples	Mean	Stand. Deviat.
<u>Nephrops norvegicus</u>	61	50	39
<u>Parapenaeus longirostris</u>	27	46	55

Table XII

Cadmium ($\mu\text{g kg}^{-1}$ FW) in crustacean species (whole body)
from ICES areas (data from ICES 1974, 1977, 1980).

	Median of and range of means	Location and year
feed on invertebrates		
brown shrimp	640 < 500-1000	North Sea, 1974
brown shrimp	100 20-280	North Sea, 1977
brown shrimp	60 < 20-230	North Sea, 1980
"typical"	100	
deep sea prawn	300 < 200-950	W. Greenland, 1977

4.5.4 Molluscs

Mytilus galloprovincialis was an obligatory species in the monitoring programme.

The concentrations in mussels are difficult to compare from samples taken in different seasons and locations because the concentrations can vary widely since the mussels were subject to local pollution influences. Fowler and Oregioni (1976) studying the variation of heavy metals, in Mytilus galloprovincialis reported maximum concentrations in spring samples. They suggest that this is probably a result of the reproductive state of the mussels but also of high particulate metal loads in the sea water caused by increased winter runoff. Majori *et al.* (1979) report significant variations of Cd concentrations in Mytilus galloprovincialis.

Cadmium concentrations in Mytilus galloprovincialis range from 5 to more than 2000 $\mu\text{g kg}^{-1}$ FW (Tables XIII and XVI). From the regions studied, region VI has the lowest average ($38 \pm 6 \mu\text{g kg}^{-1}$). Most values are below 250 $\mu\text{g kg}^{-1}$ and the average over the regions for which data exist (excluding 5% of higher values) is $120 \pm 80 \mu\text{g kg}^{-1}$, but very high levels are reported from Monaco and the Yugoslavian coast south of Trieste. It is also probable that in other polluted areas high cadmium levels will also be found.

Furthermore Asso (1985) found high mean cadmium concentrations in the mussel Perna perna collected around Algiers ranging from 880 to 1800 $\mu\text{g Cd kg}^{-1}$ DW or about 175 to 360 $\mu\text{g kg}^{-1}$ FW. Earlier, Asso (1981) found concentration, ranging from 75 to 260 $\mu\text{g Cd kg}^{-1}$ FW.

For comparison, in the North Sea, mean values reported for Mytilus edulis ranged from 5 - 1060 ug kg⁻¹ (ICES, 1974, 1977a and b). In the ICES North Atlantic baseline study, values reported were between 90 and 330 ug kg⁻¹ (ICES, 1980). In the Oslo Commission area (1983) cadmium concentrations in Mytilus edulis have been reported to range between 43 and 12600 ug Cd kg⁻¹ FW with a mean of 1040 ug Cd kg⁻¹ FW. These data show that in other non-Mediterranean areas high Cd concentrations in mussels have also been observed.

Table XIII

Cadmium concentrations in molluscs (ug kg⁻¹ FW) (UNEP/FAO, 1986).

Region	No. of samples	Mean	Range 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>				
All regions	265	120 ± 83		

For the location of regions see Fig. 1

4.5.5 Fish

Some seasonal variations of cadmium in the liver and gonads of Mullus barbatus appear to be related to the sexual physiology of this fish (Lafaurie et al., 1981). No such influence was evident for muscle tissue. Similarly, Uysal and Tuncer (1983) found small differences in the concentrations of cadmium in Mullus barbatus, Mullus surmuletus and Sardina pilchardus according to length and season. However, it is not clear whether the differences are statistically significant.

Average cadmium concentrations in Mullus barbatus and other fishes from the Mediterranean are summarized in Tables XIV and XV. In Mullus barbatus cadmium average regional values range from 17 to 50 ug kg⁻¹ FW. In view of the considerable variability of data there seem to be no significant differences between regional means. The overall Mediterranean average (335 samples) is 46 ug kg⁻¹ with a standard deviation of 67. Most data however are below 60 ug kg⁻¹.

Table XIV

Cadmium concentrations in Mullus barbatus ($\mu\text{g kg}^{-1}$ FW) (UNEP/FAO, 1986).

Region	No. of samples	Mean	Range	
			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

For location of the regions see Fig. 1

Cadmium concentrations in Thunnus thynnus were reported in samples from area II. The mean concentration was $38 \pm 43 \mu\text{g kg}^{-1}$. In Thunnus alalunga the mean of reported concentrations was $23 \pm 6.5 \mu\text{g kg}^{-1}$.

Average cadmium concentrations in other Mediterranean marine organisms are summarized in Tables XV and XVI. The highest mean was reported in Mullus surmuletus ($140 \mu\text{g kg}^{-1}$) which has a value more than twice that of other fishes. Surprisingly, it is much higher than the concentration in the closely related M. barbatus. Whether this difference is real and whether it is due to different food habits needs to be established. Furthermore, one tuna sample had a high cadmium level, but this level needs confirmation as well.

A comparison with another large data base from the ICES areas shows that the Mediterranean fishes have similar concentrations to those from the ICES areas (Table XVII).

4.5.6 Birds and marine mammals

High levels of cadmium were found in the liver and kidney of marine birds and marine mammals from non-Mediterranean areas (Bull et al., 1977, Falconer et al., 1983). Liver levels between 10 and 50 mg Cd kg^{-1} DW (2 to 10 mg Cd kg^{-1} FW) and kidney concentrations from 15 to $230 \text{ mg Cd kg}^{-1}$ DW (3 to 40 mg Cd kg^{-1} FW) seem to be common in birds and these levels are thought to be predominantly of natural origin since Bull et al. (1977) found that marine insects living in remote locations likewise have high Cd levels (up to $200 \text{ mg Cd kg}^{-1}$ DW).

4.6 Levels in ecosystems under the influence of anthropogenic sources

The influence on sea water and sediments of cadmium released through rivers and industries in lagoons has been discussed in section 4. There follow some examples where the pollution source has been identified.

Table XV

Average cadmium concentrations in Mediterranean marine organisms $\mu\text{g kg}^{-1}$ FW (UNEP/FAO, 1986).

Species	No. of samples	Mean	Standard Deviation
<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

Table XVI

Recent data on cadmium concentrations ($\mu\text{g Cd kg}^{-1}$ FW) in selected seafood species from the Mediterranean.

Species	date	mean	S.D	location	reference
<u>M. gallopr.</u>	Aug. 1984	770	+ 120*		Veglia & Vaissière, 1986
	Dec. 1984	730	+ 150*		
	Apr. 1985	1900	+ 230*		
	July 1985	710	+ 360*		Tusnik & Planinc, 1986
	1983/1985	1160	+ 650*	Koper St.5	
		1390	+ 400*	Piran St.23	
		1310	+ 310*	Piran St.27	
July/Nov 1985	1390	+ 430*	Piran St.35	Valencia/Cast. Aegean	Hernandez et al., 1986 Uysal and Tuncer, 1985
	70				
<u>Corbula gibba</u>	1984/85	210	+ 45		Nat. Co-ord. Yugoslavia, 1986
<u>Alcyonium palmatum</u>		200	+ 30		
<u>Haliclona</u>		30	+ 40		
<u>Pecten jacobaeus</u>		1015	+ 60		
<u>Ostrea edulis</u>		730	+ 40		
<u>Chlamys opercularis</u>		1180	+ 60		

Table XVI (cont.)

Species	date	mean	S.D	location	reference
<u>Ostrea edulis</u>		100			Nat. Co-ord. Tunisia, 1986
<u>Mullus barbatus</u>		140			
<u>Pagellus erythrinus</u>		115			
<u>Trachurus trachurus</u>		135			
<u>Palaemon serratus</u>	July/Nov 1985	70		Valencia/Cast.	Hernandez <u>et al.</u> , 1986
	M	81			
	F	42.5			
<u>S. pilchardus</u>		46		Valencia/Cast.	Hernandez <u>et al.</u> , 1986
	1985	120 +	90	Aegean	Uysal and Tuncer, 1985
<u>M. barbatus</u>	M	16.6		Valencia/Cast.	Hernandez <u>et al.</u> , 1986
	F	17.9			
<u>M. surmuletus</u>	M	8.4		Valencia/Cast.	Hernandez <u>et al.</u> , 1986
	F	18.8			
<u>S. scomber</u>	1985	130 +	110	Aegean	Uysal and Tuncer, 1985
<u>T. thynnus</u>	F	280		Valencia/Cast.	Hernandez <u>et al.</u> , 1986

* dry weight

Table XVII

Cadmium ($\mu\text{g kg}^{-1}\text{FW}$) in some fish (muscle)
species from ICES areas
(data from ICES 1974, 1977a, 1977b, 1980).

Median of and range of means		Location and year	
<u>Plankton feeder</u>			
herring	< 30	30-700	North Sea, 1974
herring	20	< 20-20	North Atlantic, 1977
herring	20	ND-80	Irish coast, 1980
"typical"	20		
sardine	60	9-60	North Atlantic, 1977
sprat	75	60-90	Irish coast, 1980
capelin	< 70	10-30	North Atlantic, 1977
feed on invertebrates			

Table XVII (cont.)

Median of and range of means			Location and year
cod	<30	20-500	North Sea, 1974
cod	10	<1-30	North Sea, 1977
cod	-	100-900	North Atlantic, 1977
cod	25	2-40	Irish coast, 1977
cod	40	27-53	NW-Atlantic, 1977
cod	6	6-7	NW-Atlantic, 1980
<hr/>			
"typical"	20		
feed on crustaceans and fish			
<hr/>			
hake	40	20-60	North Atlantic, 1977
haddock	40	ND-130	Irish coast, 1980
haddock	4		NW Atlantic, 1980
whiting	10	ND-150	Irish coast, 1977
Greenland halibut	<200		North Atlantic, 1977
<hr/>			
plaice	350	<20-600	North Sea, 1974
plaice	4	3-4	North Atlantic, 1977
plaice	25	ND-80	Irish coast, 1980
<hr/>			
"typical"	25		
sole	20	<10-50	North Atlantic, 1977

ND = non detected

De Leon et al. (1985) investigated the cadmium concentrations along the Spanish coast from Castellon to Cartagena. With the exception of Portman where a lead-zinc mine is polluting the coastal sediments, cadmium levels range from about 0.05 to 0.5 ug Cd g⁻¹ DW. Near Portman and the adjacent Cartagena area the pollution from the mine is evident in the sediments; the station nearest to the coastline had 10.4 ug Cd g⁻¹ DW and a near-shore station still had about 1.6 ug Cd g⁻¹ DW. The examination of cadmium content in marine organisms from this coastal area shows that the cadmium concentrations in a benthic fish are not influenced by the cadmium pollution, but the cadmium concentrations in some of the molluscs follow the cadmium concentrations in the sediments (Table XVIII). The fact that cadmium concentration in M. barbatus was elevated near the major source of Portman may also be due to the fact that M. barbatus was caught much farther from the shore-line where the sediment concentration was highest.

The results from a non-Mediterranean area are interesting. Lobsters caught near a lead smelter were highly contaminated while at a distance of about 20 km from the release point the cadmium concentrations in lobsters return to background (Ray et al., 1981).

Table XVIII

Cadmium concentrations in sediments ($\mu\text{g g}^{-1}$ DW) and in marine organisms ($\mu\text{g/kg}^{-1}$ FW) along the Spanish coast from Castellon to Cartagena (data from De Leon et al., 1985).

Location	sediment range	<u>M. gallopr.</u> m. range	<u>D. trunc.</u> m. range	<u>M. barbatus</u> m. range
Castellon	0.5 - 0.4	67 38-100	8 5 - 11	5 1 - 13
Sagunta	ND - 0.16	-	12	7 1 - 14
Valencia	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		
Cartagena	0.2 - 1.6	400 160-650		7 1 - 23

M = mean

The influence of the cadmium discharges of a tannery in the Gulf of Geras Mytilini, Greece (effluent concentration $0.7 \mu\text{g Cd l}^{-1}$) had a notable effect on the body levels of several marine organisms. The mollusc Eledone moschata collected at a distance of about 2 km from the outfall had a concentration of six times ($5.8 \text{ mg Cd kg}^{-1}$ FW) higher than specimens collected at distances of more than 4 km from the outfall. Samples of the sea urchin P. lividus had cadmium concentrations, in the polluted area, about 3 times higher than specimens collected in unpolluted areas, but for other organisms the evidence was not so clear (Catsiki and Florou, 1985).

Voutsinou-Taliadouri and Satsmadjis (1982) investigated whether the discharge of sewage and other wastes had an influence on the body levels of cadmium in M. barbatus. Although considerable higher levels of chlorinated hydrocarbons were found in the fish the cadmium concentrations were only slightly higher than background.

5. ELEMENTS OF THE BIOGEOCHEMICAL CYCLE OF CADMIUM

5.1 Transformation of cadmium species

In sea water the inorganic cadmium species are mainly present as chloro-complexes (section 2). However, at least in coastal waters a large part of the cadmium may be associated with particulate matter. Organic matter which had chelated (humic and fulvic substances) cadmium in the freshwater

environment may release it in the estuaries following encounter with the sea water. In anaerobic sediments, cadmium occurs as cadmium carbonates and cadmium sulphides which are much less soluble. Cadmium discharged with organic wastes e.g. sewage sludge, is partly present as carbonates and sulphides and partly as complex organic combinations (GESAMP, 1984). In biota, cadmium is bound to various cadmium binding proteins some of them similar to metallothionein. In mammals, cadmium thionein is induced by cadmium and other trace metals. On the other hand, thionein is relatively easily biodegradable. As the cadmium thionein degrades, the cadmium released induces a new production of thionein and this leads to a steady state in the synthesis of new thionein and its degradation. Since cadmium thionein has a very high apparent stability constant, it competes successfully with cadmium bound to other ligands, with the result that most of the cadmium is bound to metallothionein and thus not toxic. At present, although many different cadmium binding proteins have been identified in non-mammalian marine organisms, not enough information is available to establish whether a similar mechanism works also in non-mammalian organisms (Petering and Fowler, 1986). More details can be obtained from the Proceedings of a recent conference on high affinity metal-binding proteins in non-mammalian species (Fowler, 1986).

5.2 Uptake and release of cadmium species by biota

The cadmium species to which the organisms are exposed has a great influence on the amount of cadmium taken up. There are several papers which show that it is the ionic species of cadmium which is taken up by the organisms. In fact, cadmium uptake by the diatom Phaeodactylum tricorutum is negligible when the cadmium is complexed with EDTA. Cadmium contaminated P. tricorutum cells lose nearly all previously accumulated cadmium when transferred into a medium containing 21 mM cysteine (Cossa, 1976). Also in higher organisms a reduction of cadmium tissue levels was observed in the presence of chelating agents. For example, the cadmium uptake is decreased in the barnacle Semibalanus balanoides in the presence of humate, alginate and EDTA (Rainbow et al., 1980) and in the clam Macoma balthica in the presence of EDTA (McLeese and Ray, 1984). When the marine worm Nereis virens or the marine shrimp Pandalus montagui were exposed to cadmium and EDTA the cadmium levels were reduced by 40% and 20 % respectively (Ray et al., 1979). In the American oyster (Crassostrea virginica) cadmium complexed with EDTA, NTA or humic acid was accumulated by as much as 70 % less than inorganic cadmium present at the same concentration (Hung, 1982). Similar observations were made by Foster and Morel (1982) who found that EDTA (10 to 100 μ M) reduced the cadmium toxicity to another diatom Thalassiosira weissflogii of otherwise toxic concentrations. However, it was not possible to reverse the cadmium toxicity only by increasing the EDTA concentration (to 100 μ M); the iron concentration had to be increased as well. The authors suggest that the interaction between cadmium and iron does not occur in the medium but is due to a physiological interaction within the cell. Experimenting with the grass shrimp Palaemonetes pugio, Sunda et al. (1978) showed that the calculated free cadmium ion is responsible for the observed cadmium toxicity. Only George and Coombs (1977) found that chelating agents (EDTA, alginate, humus and pectin) would double the increase of cadmium uptake by mussels with respect to the uptake from unchelated cadmium (900 nM). However, further experiments have cast doubts on the enhancement of cadmium uptake in the presence of EDTA observed earlier, since the uptake of $^{115}\text{-CdCl}_2$ (the reference in this study) varied between experiments. This is thought to have been caused by the use of different ages of stock isotopes (George, pers. comm., 1984). Furthermore, unpublished experiments with isolated gills by the same author

showed that the rate of Cd-109 influx was very much lower when EDTA was present. These recent observations are now in accordance with other authors who found a decrease in the cadmium tissue levels in the presence of EDTA.

The foregoing discussion shows how important the chemical species is and how difficult it will be to extrapolate results obtained in laboratory experiments to field conditions, in which cadmium containing wastes have been released, because in most cases the cadmium in the waste will not be in ionic form but associated with particles and organic matter. For example, Fisher and Fround (1980) found that the uptake of cadmium added to natural sea water rich in dissolved organic matter was less than that present in sea water low in dissolved organic matter.

Plankton: Wolter et al. (1984) studied the uptake of cadmium by natural plankton. They found that the cadmium enrichment factor decreased with increasing exposure concentration up to 4 ug Cd l^{-1} and then remained constant. This means that up to 4 ug Cd l^{-1} the cadmium concentration in the plankton increases slower than the exposure concentrations, but at higher than 4 ug Cd l^{-1} the cadmium concentration increases proportionally to the external cadmium concentration. Since the carbon fixation rate decreases at 4 ug Cd l^{-1} to about 80 % of the controls, this experience seems to indicate that up to 4 ug Cd l^{-1} the plankton can control to some extent its internal concentration, but it cannot do the same at higher concentrations. Also Fisher et al. (1984) found that at concentrations higher than 10 ug Cd l^{-1} the degree of association of cadmium with the phytoplankton cells was directly proportional to the external exposure concentrations. Similar observations were made in culture experiments (Kayser and Sperling (1980).

Crustaceans: Crustaceans are also able to control the cadmium uptake at low concentrations. Shrimps and lobsters do not accumulate appreciable amounts from sea water at concentrations below 2 ug Cd l^{-1} (McLeese, 1980). Fowler and Benayoun (1974) using radioactive labelled sea water in studying the uptake and loss of cadmium by the benthic shrimp Lysmata seticaudata found that the concentration factor (organism/water) did not reach a steady state after 2 months of exposure and that the concentration factor based on radiotracer data was several times lower than the concentration factor of stable cadmium observed in specimens collected in the environment. This indicates that under natural conditions the shrimp obtained most of its cadmium through the food. The elimination rate was estimated as a biological half-time of about 380 days. Interesting are the results of a comparison of lobsters exposed near a lead smelter (Ray et al., 1981) with lobsters from an unpolluted site. In both sites the highest cadmium concentrations were found in the hepatopancreas, the green gland (an excretory organ). The hepatopancreas which constitutes only 5% of the total wet weight contained more than 90% of the total body burden. The cadmium concentration in the hepatopancreas of the lobsters from the exposed site was 15 to 20 times higher than the cadmium concentrations in the hepatopancreas of animals from the unpolluted site. On the other hand, Turnberg et al. (1977) did not observe any cadmium increase in the hepatopancreas of lobsters exposed in the laboratory to 3 and 6 ug Cd l^{-1} in water for 60 days. Probably the concentrations below 6 ug Cd l^{-1} allow the lobster to control its internal cadmium concentration when exposed only to the cadmium in water. In the natural environment, food presents an additional route of entry and hence higher exposure to cadmium.

Molluscs: Since the quantity of food available affects both the filtration rate and the food intake (e.g. Schulte, 1975), Poulsen et al. (1982) found that the uptake from water is linearly related to the cadmium concentration in the sea water until a concentration of 800 ug Cd l^{-1} . Borchardt (1983) studied the relative influence of cadmium uptake from water and food (unicellular algae) in Mytilus edulis with double labelled cadmium radioisotopes. Both the uptake from food and from sea water depended on the amount of food available. The cadmium uptake efficiency was high at low food supplies. Fed mussels had a 50% higher cadmium uptake than starved mussels (Jansen and Scholz, 1979). On the other hand Bryan (1980) observed low cadmium body burdens in mussels from areas with high primary production. Assimilation efficiency from food varied between 30 and 60% and from water between 10 to 20%. The half-time of elimination of cadmium taken up from food and from water varied from about 100 to 190 days (Borchardt, 1983). For M. galloprovincialis, Fowler and Benayoun (1974) observed an elimination rate of 300 to 1250 days. However, uptake from food under natural conditions was estimated by Borchardt (1983) at only 0.2 to 0.5% of the total water and food uptake.

Fish: Exposing marine organisms to high concentrations of heavy metals such as cadmium can easily result in artefacts as can be seen from Fig. 6. Comparing the body levels with the concentrations of exposure to cadmium showed that up to a certain concentration the internal body concentration of cadmium remains constant. At concentrations higher than about $1000 \text{ ug Cd l}^{-1}$ the cadmium concentrations in the fish increase proportionally to the exposure concentration. Note that the LC-50s of various time periods are all in the "proportional range". Interestingly the LC-50s for less developed oysters and shrimps are at the level where the fish begins to lose control of its internal concentrations. At lower, more realistic concentrations, no appreciable amounts of cadmium were taken up in the muscle tissue of plaice and only the liver concentrations increased after an exposure of 70 days to 5 ug Cd l^{-1} (Von Westerhagen et al., 1978). Similar results were obtained by Pentreath (1977) on plaice and by von Westernhagen et al. (1980). Furthermore, Eisler (1974) found that exposing Fundulus heteroclitus (mummichog or killifish) to radioactive cadmium it was only in the viscera that the radioactivity increased with time. 90% of the whole body activity was lost during 180 days. However, in interpreting the loss data one must keep in mind that uptake from water only often results in a distribution pattern of the metal different from that observed in nature. Pentreath (1977) found that 4 days after feeding plaice with cadmium labelled Nereis about 5% of the radioactivity was associated with the gut walls and none could be detected in the internal organs. The half-time of the cadmium taken up was 100 to 200 days.

5.3 Biogeochemical cycle

Due to a lack of sufficient data, to the uncertainties of many concentrations reported and, most of all, to the lack of data on fluxes it is only possible to come up with a very general qualitative description of the biogeochemical cycles. Nriagu (1980) attempted the description of a global cycle of cadmium (Fig. 7). This figure may however give an idea about relative amounts in sinks and of the fluxes between compartments. The most important inputs come from rivers followed by atmosphere. Atmospheric deposition has been estimated at 140 MT per year per 1 million km^2 of the Western Mediterranean (section 3). Assuming a total world ocean surface of 360 million km^2 Nriagu estimated the atmospheric flux to the world oceans to

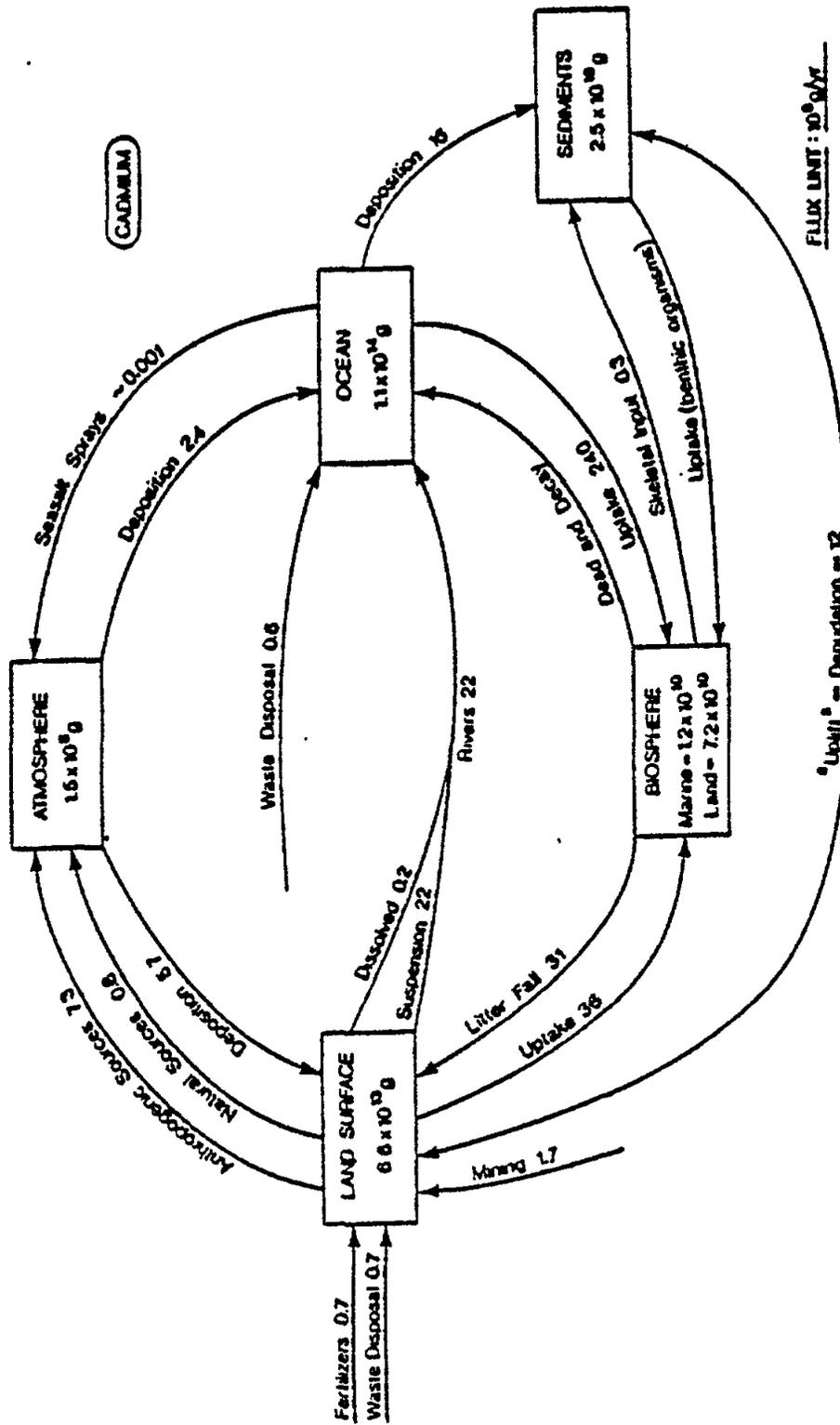


Fig. 7 The global cycle of cadmium (Nriagu, 1980)

6. EFFECTS ON MARINE ORGANISMS

From the point of view of fishery management, the effects of pollutants on marine organisms and their habitat must allow for an acceptable level of productivity. From the point of view of environmental protection, major alterations of the marine environment cannot be accepted. What is required is not mere survival of important organisms, but the maintenance of truly viable populations and this can only be guaranteed if successful reproduction can be achieved (Perkins, 1979). This means that in order to assess the effects of pollutants, information on their effects not only on adult survival but also on reproduction, development and growth rates is needed. Many biological effects of pollution may not show up in the short-term bioassay test for acute toxicity, since the effects are slow to develop or slow to produce a general debility that interferes with some of the normal life functions of the organism instead of killing it directly during the short-term exposure. The fact that organisms that have survived the short-term exposure die later, after being transferred into clean non-toxic water, is also indicative of the short-comings of short-term exposures for estimating water quality. Long-term exposure to sublethal concentrations is necessary in order to estimate the reproductive success, growth rate, alterations in the life span, adaptations to environmental stresses, feeding habits, migration pattern, changes in physiological and biochemical functions, predisposition to diseases etc. (Water Quality Criteria, 1972; Perkins, 1979). The practice of using short term acute exposure (LD-50 bioassay) and an application factor for estimating long-term effects, is also questionable. Moreover, in LD-50 bioassays the organism is exposed only to one route of entry, namely the direct pathway from water and the effects of pollutants through the organism's food are completely neglected. However, even if appropriate data are available in single species reactions to pollutants during a life cycle, their effects on ecosystems cannot be easily predicted. Natural changes of ecosystems are not understood well enough in order to distinguish between the effects of specific pollutants and changes occurring naturally. Only under certain circumstances, changes on natural ecosystems due to specific pollutant effects can be identified. The effects on large enclosed ecosystems can help to understand the possible effects of pollutants, but their application has so far been restricted to pelagic environments. At present, there seem to be no adequate data available to assess the general risk of cadmium on marine biota and ecosystems.

Evidence presented in section 5.2 shows that the uptake of cadmium in marine organisms depends both on the chemical species of cadmium and on the route of entry into the organism. Organisms which belong to the first trophic level, such as algae and aquatic plants, take up inorganic cadmium directly from the surrounding sea water. Since the first trophic level enriches cadmium by a concentration factor of about 5000 over the concentration in sea water, the uptake of higher trophic levels should occur primarily through the foodchain.

The majority of older data on the toxicity of cadmium deals with its acute toxicity. In order to produce meaningful water quality criteria an application factor was introduced in order to reduce the concentrations at which acute toxicity was observed to the so-called "minimum risk concentrations". In general an application factor of 0.01 was used, but the arbitrariness of this procedure is now recognized generally (Phillips, 1980). In fact, cadmium is slowly accumulated at low concentrations in sea water and therefore, only long-term chronic exposures can be used to estimate the

toxicity of this metal (see also discussion on exposure concentration versus body levels in section 5.2). This explains why only very high concentrations in the range of 10 to 50 mg Cd l⁻¹ show any effect in short-term exposure experiments (Phillips, 1980). In fact, long-term effects are noted at less than one thousandth of this concentration in fish. However, even the results of sublethal exposures are often difficult to interpret and comparisons with body levels in bioassays and in organisms living in contaminated environments are needed in order to extrapolate laboratory results to actual situations.

6.1 Algae

The data in Table XIX show that algae have lower cadmium sensitivity than organisms belonging to higher trophic levels because their dominant entry route is from the surrounding water. In unicellular algae effects are observed at the level of 1 ug l⁻¹, but some can withstand concentrations as high as 25 ug Cd l⁻¹ without apparent effects. Laboratory cultures can become Cd-tolerable. However, it should be noted that these are effects due to cadmium salts and that in the natural environment most of the cadmium is likely to be associated with organic ligands or particulate matter. As was seen from the discussion in section 5.2 there now exists well confirmed evidence that the ionic species is taken up and that it is the concentration of ionic cadmium that is important in establishing the toxic concentration. If only the total cadmium concentrations are determined, they can be considerably higher than the ionic effective concentrations.

6.2 Crustaceans

Crustaceans can withstand cadmium concentrations between 5 and 10 ug Cd l⁻¹ (Table XIX). Different developmental stages can have different cadmium sensitivities. In the crab Eurypassopeus depressus the development up to the megalopa stage was not affected by concentrations of 10 ug Cd l⁻¹, but the following development was delayed and the mortality increased. Experimenting with cadmium additions to an enclosed mesocosm, Kuiper (1981) observed that the copepod population increased; this was due to a reduction in predation by ctenophores when exposed to 5 ug (ionic) Cd l⁻¹. When exposed to 50 ug Cd l⁻¹ the number of copepods decreased.

6.3 Molluscs

The range of effective cadmium concentrations on molluscs is reported to be similar to those affecting crustaceans (Table XIX). Establier and Pascal (1983) found that 400 ug Cd l⁻¹ were needed in order to reduce the hatching in the cuttlefish (Sepia officinalis). Mihnea and Munteanu (1986) fed Chlamydomonas grown in 0.5 ug Cd l⁻¹ to mussels (M. galloprovincialis). They found that the mussels had accumulated 19 to 35% more cadmium than the controls. The highest concentration (1.9 ug Cd g⁻¹ FW) was reached by mussels of 4.5 to 7 cm in length.

6.4 Fish

Various influences on development were noted at concentrations as low as 5 ug Cd l⁻¹ (Table XIX). Mortality, as well as enzyme and fin regeneration inhibitions were noted at concentrations higher than 10 ug Cd l⁻¹.

Table XIX

Long-term effects of cadmium on marine biota.

Conc. ug l ⁻¹	species	effect	reference
<u>ALGAE</u>			
1	<u>Isochrysis galbana</u>	growth inhibition	(1)
1.2	<u>Prorocentrum micans</u>	growth inhibition	(2)
2	<u>Scrippsiella faeroense</u>	no growth inhibition	(3)
5	<u>Prorocentrum micans</u>	growth inhibition	(4)
>10	<u>Prorocentrum micans</u>	increased vacuolation and number lysosomes	(5)
10	<u>Scrippsiella faeroense</u>	growth inhibition	(3)
10	4 phytoplankters	growth inhibition	(6)
25	4 diatoms	no growth inhibition	(7)
25	<u>Skeletonema costatum</u>	growth reduction *	(8)
<u>CRUSTACEANS</u>			
4.8	<u>Mysidopsis bahia</u> (mysid)	no effect	(9)
5	<u>Mysidopsis bahia</u>	no effect	(10)
6.4	<u>Mysidopsis bahia</u>	reduced reproduction	(9)
10	<u>Eurypassopens depressus</u> (crab)	increased mortality	(11)
10	<u>Mysidopsis bahia</u>	reduced reproduction	(10)
<u>MOLLUSCS</u>			
5	<u>Crassostrea virginica</u> (oyster)	larvae, delayed develop.	(12)
10	<u>Crassostrea margarita</u> (oyster)	larvae, reduced growth	(13)
5	<u>Mytilus edulis</u> (mussel)	no effect	(14)
10	<u>Mytilus edulis</u>	reduced growth	(14)
400	<u>Sepia officinalis</u> (cuttlefish)	50% reduced hatching	(15)
<u>FISH</u>			
5	Baltic herring	larvae hatch earlier hatched smaller larvae	(16)
5	<u>Pleuronectes platessa</u> (plaice)	reduced feeding and growth rate	(17)
5	<u>Platichthys flesus</u> (flounder)	reduction in potassium and calcium level in blood	(18)
10	<u>Fundulus heteroclitus</u> (killfish)	inhibition of fin regeneration	(19)
50	<u>Limanda limanda</u> (dab)	30% mortality	(20)

* medium contains TRIS

(1) Li, 1980; (2) Kayser and Sperling, 1980; (3) Kayser, 1982; (4) Prevot, 1980; (5) Soyer and Prevot, 1981; (6) Fisher et al., 1984; (7) Fisher and Fround, 1980; (8) Berland et al., 1977; (9) Nimmo et al., 1978; (10) Gentile et al., 1982; (11) Mirkes et al., 1978; (12) Zarogian and Morrison, 1981; (13) Watling, 1982; (14) Stromgren, 1982; (15) Establier and Pascual, 1983; (16) Ojaveer et al., 1980; (17) Von Westernhagen et al., 1978; (18) Larsson et al., 1981; (19) Weis and Weis, 1976; (20) Von Westernhagen et al., 1980

7. HUMAN EXPOSURE

7.1 Toxicokinetic properties and doses causing health effects

Humans are exposed to cadmium from ambient air, drinking water, tobacco and food. On an average, approximately 5% of ingested cadmium is absorbed, but people suffering from anaemia or those on a Ca-deficient or protein-deficient diet may absorb cadmium at a much higher rate. Cadmium is transported via blood to other parts of the body. In blood, cadmium is bound to metallothionein which is mainly present in the red blood cells. The cortex of the kidney is the critical organ (see below) and it has in general a cadmium concentration 25% higher than the average in the whole kidney. The kidney contains about 30% of the entire cadmium body burden. Another organ with high cadmium concentration is the liver. Following a long-term low-level exposure to cadmium, about 50% of the cadmium body burden is found in the kidney and the liver. In the muscle tissues only low concentrations of cadmium are detected. The placenta is an effective barrier against cadmium uptake by the foetus and hence at birth the total cadmium body burden is only about 1 ug. Due to the continuous uptake of cadmium and the long biological half-time, humans accumulate cadmium during their life time so that at 50 years the total body burden is 10 to 30 mg. The cortex of the kidney has at that time a concentration of about 15 to 50 mg Cd kg⁻¹ FW. The biological half-time of cadmium in the kidney is about 20 years and that in the blood is about 2 to 3 months. The cadmium concentration in the blood of non-smokers is below 1 ug Cd l⁻¹, but it reaches several ug Cd l⁻¹ in smokers. Excretion takes place via faeces and urine and comprises only 0.005 to 0.1% per day of the total body burden (GESAMP, 1984; Stoeppler, 1984).

The kidney cortex is the critical organ, i.e. the organ in which the first signs of adverse effects to chronic cadmium intoxication occur. One major sign of this effect is the increased urinary excretion of low molecular weight proteins, such as beta-microglobin and retinol-binding proteins. At the same time, the cadmium concentration in the urine increases markedly. In 1972 a Joint FAO/WHO Expert Committee had recommended a Provisional Tolerable Weekly Intake (PTWI) of 400 to 500 ug Cd per adult person (70 kg weight) (FAO/WHO, 1972). There is still a relative lack of information on epidemiological data and data on dose-response relationship due to intake of cadmium from various sources (WHO, 1976) which explains why WHO has not yet issued health criteria for cadmium. Using a one-compartment model and assuming a 5% absorption of cadmium from food over 50 years, with 30% of the cadmium distributed to the kidney and a release half-time of 20 years, the intake of about 200 to 400 ug Cd day⁻¹ (a 1400 to 2800 ug Cd week⁻¹) is estimated by a WHO Task Group (1980) to reach the likely critical concentration in the kidney cortex of 200 ug Cd g⁻¹ FW. Applying a safety factor of only 5, this would result in a tolerable intake of 40 to 80 ug Cd day⁻¹ or 280 to 560 ug Cd week⁻¹. A "typical" limit of about 400 ug Cd per week is double the average intake (section 7.4). Recently, Piscator (1985) estimated that an intake of 20 to 130 ug Cd per week is needed for 0.1% of a population to exceed critical renal concentrations. The estimate made by Piscator is only twice the highest average intake observed in Sweden. Consequently Piscator considers the safety margin between average intake and tolerable intake as small.

In a marine context, it may be worthwhile noting that in New Zealand persons consuming large amounts of oysters leading to a daily intake of 200 to 500 ug Cd had disproportionately low blood cadmium levels (McKenzie *et al.*, 1982). Since it has been shown that cadmium in these oysters is bound to metallothionein or similar proteins, this seems to indicate that cadmium bound to metallothionein is distributed differently from unbound cadmium or cadmium associated with other ligands and may not be as toxic as inorganic cadmium.

7.2 Seafood consumption patterns

Unlike the case of mercury, where the main source of intake by man is through the consumption of contaminated seafood, data on the total amount of seafood consumed by Mediterranean populations have a lesser significance, from the practical point of view, in the case of cadmium, as the main sources of intake are food of terrestrial origin and tobacco. An exception to this general statement could be made in the case of mussels and other species recorded as having relatively high levels of cadmium. Based on seafood supply data (considering landings, exports and imports), national averages and percentages of seafood of Mediterranean origin can be estimated (Table XX), but these data are insufficient for an estimate of the risk of cadmium intake, not only because they do not show the actual pattern of consumption at individual level but also because, with the exception of a few species, the concentrations of cadmium encountered are very similar to those in food of terrestrial origin.

In the case of cadmium therefore, it is the overall food consumption pattern (rather than that of seafood alone) combined with other habits (such as smoking) which add to the cadmium intake, which would assume significance.

7.3 Direct and indirect cadmium intake through seafood

Direct data in the form of measurements on the amount of cadmium ingested by non-occupationally exposed humans in Mediterranean countries have not been published. The uptake of cadmium through seafood is linked to the cadmium concentrations in the various edible species, and the amount of seafood consumed. In this context, data on the seafood consumption of critical groups in the Mediterranean are relatively sparse. The epidemiological studies conducted on sample populations identified as relatively heavy seafood consumers (Paccagnella *et al.*, 1973; Nauen *et al.*, 1980), were designed for calculation of mercury intake. Similarly, the dietary surveys being conducted in Greece, Italy and Yugoslavia as part of the WHO/FAO/UNEP methylmercury project afford some data on species consumed, but would be meaningless unless correlated to cadmium concentrations in these species.

Indirect uptake of cadmium by human populations can occur through the cadmium contained in fish meal which is used as an additive to farm animal fodder and produced in considerable amounts in certain countries (Table XX), but the amount of cadmium which is introduced through this route should be negligible because of the low cadmium concentration in the marine species used to prepare fish meal.

Table XX

Estimated average national consumption of fish, fishery products and non-food uses for the years 1979-1981 in Mediterranean and other selected countries (data from FAO 1983 and UNEP/FAO/WHO 1983).

Country	weekly consumption in grams live weight per caput		non-food uses in 1000 MT
	total	% of Mediterranean origin live weight	
Algeria	20	100	-
Cyprus	80	30	-
Egypt	45	10	-
France	230	4	2.4
Greece	155	60	-
Israel	160	8	-
Italy	120	55	3.4
Lebanon	55	25	-
Libya	75	30	-
Malta	200	20	-
Morocco	55	10	103
Spain	300	10	175
Syria	15	10	-
Tunisia	75	100	1.1
Turkey	60	10	101
Yugoslavia	30	45	0.1

World	115	-	19088
Faeroe Island	950	-	100
Iceland	855	-	810
Japan	800	-	1812
USA	155	-	1229
USSR	245	-	2237

Note: Consumption is estimated to be 50 % of the supply taking into consideration export and import. About 90% of the "non-food uses" is estimated to be fish meal.

7.4 Cadmium intake through food of non-marine origin

Man is exposed to cadmium from ambient air, drinking water, tobacco and food. The major source of cadmium for non-occupationally exposed individuals is food to which must be added inhalation of cadmium from cigarette smoking (Stoeppler 1984; GESAMP, 1985). Food contributes from 80 to 90% of cadmium intake for the non-smoker.

Cadmium concentrations in foodstuffs from uncontaminated environments will vary from 1 to 50 ug kg⁻¹ for meat, fish and fruit (Table XXI). However, cadmium concentration in the liver and kidney of adult animals ranges from 10 to 1000 ug Cd kg⁻¹ with high concentrations reaching even 100 mg Cd kg⁻¹ in horses' liver.

The average mean dietary intake of non-occupationally exposed smokers and non-smokers in developed countries (Belgium, New Zealand, Sweden, USA) range from 20 to 130 ug week⁻¹. In Japan the intakes are higher: 175 to 400 ug week⁻¹ (GESAMP, 1985). Estimates on the weekly intake vary widely from 40 to 660 ug Cd week⁻¹ person⁻¹. In his review on cadmium, Stoeppler (1984) considers about 140 ug cadmium per week per person as a typical intake. In areas where the general intake through food is low, smoking can be a significant source of cadmium (Fig. 8). Cigarettes contribute 0.1 to 0.2 ug per cigarette to the cadmium intake and in a heavy smoker may contribute an amount of cadmium equal to that taken in with food (Piscator, 1985). The intake from drinking water (<0.02 ug Cd l⁻¹) with 7 to 15 ug week⁻¹ (Piscator, 1985) and from air (25 ng m⁻³) is insignificant.

Table XXI

Typical cadmium concentrations in food according to recent analyses (Stoeppler, 1984, GESAMP, 1984).

Cd in ug kg ⁻¹ FW	items	comments
<=200	kidneys and liver of beef, pork and horse, mushrooms	Cd levels in adult animals and mushrooms up to 1 mg kg ⁻¹
<= 40	wheat, wheat-bread rice, roots and leafy vegetables	Cd levels in rice vary widely, Cd levels in Japanese rice can be as high as 500 ug kg ⁻¹
<= 20	Rye, rye-bread, beans, tomatoes, fruit, eggs freshwater fishes	freshwater fishes and fruit often up to 10 ug kg ⁻¹
<= 5	flesh of poultry, pork, beef, marine fishes, wine, beer, fruit juices	
<= 1	milk and milk products, drinking water	Zinc-plated waterpipes can increase Cd levels in drinking water

Note: 0.1 to 0.2 ug Cd is inhaled by smoking one cigarette

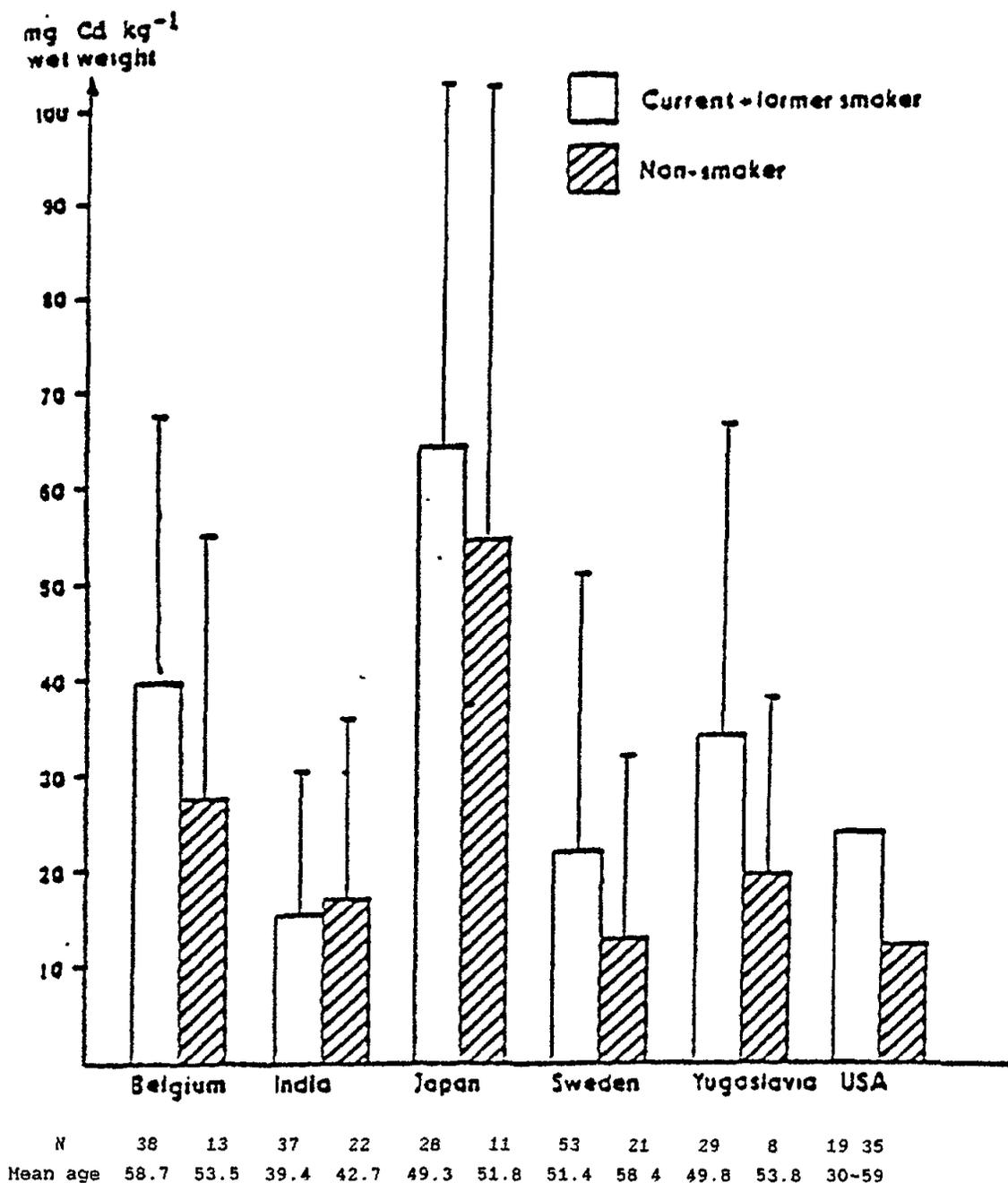


Fig. 8 Concentration of Cd in the kidney cortex (geometric mean values with 1.28 times the geometric standard deviation indicated) in relation to smoking habits among the subjects (30-69 years of age) studied in Belgium, India, Japan, Yugoslavia. Number of smokers (including former smokers) and non-smokers, as well as mean age of subjects in each subgroup are indicated under the bars (GESAMP, 1984).

8. RISK ASSESSMENT OF CADMIUM

8.1 Risk to marine biota

Data given in the summaries by Taylor (1981) and IRPTC (1981) indicate that cadmium is not very toxic within short exposure periods, and the 96-h LC₅₀s for a wide range of species are usually in excess of 1 mg Cd l⁻¹. Similarly, chronic effects usually become apparent at concentrations greater than 50 ug Cd l⁻¹ (GESAMP, 1984).

However, some species have been reported to be affected at cadmium concentrations less than 15 ug l⁻¹ and usually after prolonged exposure under laboratory conditions. These data are included in Table XIX. Results from long-term bioassays show that marine algae are the most sensitive organisms in the marine environment. However, such results are difficult to interpret and comparisons with body levels in bioassays and in organisms living in contaminated environments are needed in order to extrapolate laboratory results to real environmental conditions.

Cadmium concentrations as high as 1.4 ug l⁻¹ were reported for Mediterranean coastal waters (Table IX) but these samples were collected near Genova and cannot be representative of the area. Having in mind the values in Tables IX and XIX it can be considered that a value of 0.5 ug Cd l⁻¹ should be safe for marine life.

8.2 Risk to humans

The Provisional Tolerable Weekly Intake (PTWI) of 400 to 500 ug cadmium per week per person proposed in 1972 is generally accepted by the international scientific community. Two US regulatory agencies have encouraged FAO and WHO to reassess the PTWI for adults, which they consider as highly conservative and to develop a PTWI for infants and children due to the cumulative nature of cadmium in the body, the greater absorption of cadmium by the young and the protracted period of time for the development of cadmium-induced renal damage. On the other hand, although some experts consider the PTWI too high (section 7.1) and suggest that a more conservative intake level would be slightly lower at about 300 ug Cd per week per person.

Table XXII shows the weekly intake of cadmium that could be reached by different combinations of fish consumption and cadmium concentration in different seafood species. The conclusions drawn from this table are that persons who are low seafood consumers (1 to 2 meals per week) would appear to run no risk of exceeding the PTWI, even considering that the main sources are not of marine origin, provided they do not eat the highly-contaminated species on a regular basis. For high seafood consumers the situation changes. Assuming a person consumes, over long-term periods, 14 meals of seafood per week, the seafood should not contain more than about 50 ug Cd kg⁻¹ FW. This concentration is typical for the majority of the marine fishes from the Mediterranean, but is exceeded by mussels from polluted areas (see Tables XV and XVI). Persons habitually consuming large amounts of mussels from cadmium contaminated areas may easily exceed the PTWI, especially in view of the other important sources of intake. For example, smoking 20 cigarettes per day would contribute about 20 ug cadmium per week (Stoeppler, 1984). Thus a heavy smoker (>40 cigarettes day⁻¹) will obtain about the same amount of cadmium from smoking as the heavy seafood consumer from consumption of marine fish. In conclusion, terrestrial food and cigarettes constitute a very important source of cadmium, but heavy seafood eaters, especially if they eat large amounts of mussels and are also heavy smokers can easily exceed the PTWI.

Table XXII

Estimate of effective human exposure to cadmium
from consumption of seafood.

Cd level in seafoods ug Cd kg ⁻¹ FW	1	2	3	4	5	6	7	14 no. of meals 2100 g of seafood consumed
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 ON THE CADMIUM ASSESSMENT

The analytical uncertainty of many measurements is great, especially in air and sea water but also in sediments, because reference materials and reference standards at the levels at which cadmium occurs in the marine environment are only available for biota and sediments.

Although many data have been collected, the different areas of the Mediterranean have been surveyed very unevenly. A few "typical" concentrations have been compiled in Table XXIII.

Air: the data available up to now are limited to the western Mediterranean. The data indicate that the cadmium levels of open sea areas are lower than overland. Near cities, due to anthropogenic air pollution, air has markedly higher cadmium concentrations than rural air.

Sea water: The lack of proper quality control of the sea-water measurements makes it very difficult to compare data from different authors. Some concentrations are very high and need confirmation. Some authors have observed a vertical "nutrient-type" distribution of cadmium, i.e. a depletion in the upper layer, but others found that the cadmium concentration remains about constant with depth. The cadmium concentration in coastal waters is not always higher than in open-sea areas, but in some polluted water extremely high cadmium concentrations have been determined. This needs to be confirmed.

Sediments: cadmium background concentration has been estimated at about 0.15 mg Cd kg⁻¹ DW. Much higher concentrations have been found in lagoons polluted by industrial outfalls, at river mouths and near cities. Sediments can be a good pollution indicator, if the mineralogical composition of the sediment is also considered.

Biota: A considerable amount of data on seafood has been obtained for certain areas during the MED POL projects. For some areas, the data base available is still very limited. In general, the concentrations found in seafood from the Mediterranean are not different from those observed in the North-West Atlantic. Mussels, probably due to anthropogenic inputs, have the highest cadmium levels followed by crustaceans. This pattern is similar in the Mediterranean and the Atlantic. As in humans where the kidney is the critical organ, also in marine organisms, the excretory organs (hepatopancreas, kidneys etc.) have the highest cadmium concentrations.

Natural sources: Areas with higher than average cadmium concentrations (mining areas and their surroundings) should also influence the cadmium concentration in the biota living in the adjacent coastal areas. There is evidence from non-Mediterranean pelagic marine organisms that high cadmium body levels can be observed in organisms far remote from any anthropogenic pollution source.

Anthropogenic sources: The release of cadmium from industrial complexes shows that cadmium is highly enriched in sediments and cadmium concentrations in sediments may serve as indicators for cadmium pollution.

Effect on biota: The toxicity is only determined by adding cadmium salts to sea water. The toxicity of cadmium in food has not been tested. Since cadmium is most probably bound to metallothionein-like proteins in the food of marine organisms, its toxicity is difficult to assess. When in sea water, ionic cadmium is the effective toxic cadmium species. If complexing agents such as EDTA are present, the toxicity of cadmium is reduced since only ionic cadmium is effective. The lowest apparent concentration which caused an effect is given as approximately 1 ug ionic Cd l⁻¹. Marine algae are the most sensitive species tested. However 5 times higher concentrations are effective in interfering with reproduction and the embryonal development of species belonging to higher taxonomic groups. The influence of cadmium release on marine ecosystems cannot be evaluated due to lack of relevant data. Future studies on the effective toxic concentrations should be accompanied by data on the actual levels to which the organisms are exposed in the bioassay. The test organisms should not only be exposed to dissolved cadmium in water, but the intake routes through which food must be investigated. This means that the cadmium concentrations and the chemical species which are effective must be determined by chemical analysis of the sea water, in the food and in the body tissues of the organisms and in their target organs, because these data may be used to compare body levels observed in the laboratory with body levels of organisms living in polluted areas.

Risk to humans: Food is the main source of cadmium for humans who are non-occupationally exposed, and the intake from terrestrial food is generally much more important than that from seafood even for high seafood consumers. An important cadmium source is smoking. A heavy smoker (>40 cigarettes day⁻¹) will receive as much cadmium from cigarettes as a person eating 12 meals of marine fish a week. Obviously, heavy smokers and heavy seafood

Table XXIII

Some cadmium levels in the Mediterranean and in other selected areas which with the present state of knowledge may be considered typical.

<u>Mediterranean:</u>		
Air:	open sea	0.4 - 2 ng Cd m ⁻³
	cities	30 - 200 ng Cd m ⁻³
	total deposition	10 - 50 ng Cd cm ⁻² year ⁻¹
Sea water:	open-sea	5 - 150 ng Cd l ⁻¹
	coastal	up to 2000 ng Cd l ⁻¹
Sediments:	background	0.15 ug Cd kg ⁻¹ DW
	polluted lagoon	up to 50 ug Cd kg ⁻¹ DW
Plankton:	open-sea	2000 ug Cd kg ⁻¹ DW (> 400 ug Cd kg ⁻¹ FW)
	coastal	10000 ug Cd kg ⁻¹ DW (> 2000 ug Cd kg ⁻¹ FW)
Crustaceans:		50 ug Cd kg ⁻¹ FW
Molluscs:	<u>Mytilus</u> (coastal)	40-2000 ug Cd kg ⁻¹ FW
Fish:	<u>Mullus barbatus</u>	20-50 ug Cd kg ⁻¹ FW
	<u>M. surmuletus</u>	150 ug Cd kg ⁻¹ FW
<u>Non-Mediterranean:</u>		
Air:	open sea	0.02 - 2.5 ng Cd m ⁻³
	precipitation	0.004- 1.2 ng Cd l ⁻¹
	total deposition	
	open ocean	5 ng Cd cm ⁻² year ⁻¹
	North Sea	20 - 85 ng Cd cm ⁻² year ⁻¹
	Baltic Sea	13 - 20 ng Cd cm ⁻² year ⁻¹
Sea water:	open sea	10 - 70 ng Cd l ⁻¹
Crustaceans:	ICES area	20 - 1000 ug Cd kg ⁻¹ FW
Molluscs:	<u>Mytilus</u> , ICES area	5 - 1060 ug Cd kg ⁻¹ FW
Fish:	ICES area	20 - 60 ug Cd kg ⁻¹ FW
	Oslo Commission	1000 ug Cd kg ⁻¹ FW

eaters are specially exposed; another risk group comprises of persons having a preference for the kidneys and liver of farm animals. The Provisionally Tolerable Weekly Intake (PTWI) was estimated in 1972 by an FAO/WHO Expert Committee at 400 to 500 ug cadmium per person per week. Recent estimates suggest that these limits may be too high. In any case, the limits are close to the average intake of persons not exposed occupationally. There exists a scarcity of data on cadmium levels in humans and the influence of cadmium exposure on non-occupationally exposed persons and cadmium concentration in their diet. Since the average cadmium intake from mainly terrestrial food (and from cigarettes) is only slightly lower than the tolerable intake, every effort should be made to reduce the cadmium intake in general, including that through marine food. National surveys are urgently needed in order to identify persons who ingest high amounts of cadmium, mainly from terrestrial food but also from seafood and as a result, to enable appropriate action to be taken to safeguard their health (see section 7.4).

II. CONTROL MEASURES

10. EXISTING INTERNATIONAL AND NATIONAL CONTROLS AND MEASURES TO PREVENT CADMIUM POLLUTION

The information on existing national provisions in the Mediterranean has been received from the national focal points. The only international provisions covering also Mediterranean countries are those of the European Economic Community and appear in section 10.2.

10.1 Existing national provisions

Table XXIV summarizes the information provided by the MED POL national coordinators on maximum permissible levels of cadmium in seafood applying in the various countries. Table XXV lists the information received on water quality criteria and effluent standards in force.

Table XXIV

Maximum limits of permissible cadmium levels in seafood in Mediterranean countries.

	Year of enactment	Maximum permissible concentration	Comments
Albania	*	*	
Algeria	*	*	
Cyprus	-	No	
European Community	-	No	
Egypt	*	*	
France	*	*	
Greece	*	*	
Israel			
Italy	*	2 mg kg ⁻¹	indicative for cephalopods
Lebanon	*	*	
Libya	*	*	
Malta	-	No	
Monaco	*	*	

Table XXIV (cont.)

	Year of enactment	Maximum permissible concentration	Comments
Morocco	*	*	
Spain	*	*	
Syria	*	*	
Tunisia	*	*	
Turkey	-	No	
Yugoslavia	1983	0.1 mg Cd-T kg ⁻¹ 1.0 mg Cd-T kg ⁻¹ 0.15mg Cd-T kg ⁻¹ 1.5 mg Cd-T kg ⁻¹	fresh fish fresh tuna, shells and crabs canned fish canned tuna, shells and crabs

* = no information available
 - = not applicable
 No = no criteria or standards

Table XXV

Water quality criteria and effluent standards in force in Mediterranean countries according to information received from the National Co-ordinators for MED-POL.

	Year of enactment	Maximal Cd conc. in ug Cd l ⁻¹		Remarks
		Water Quality Criteria	Effluent Standard	
Albania	*	*	*	
Algeria	*	*	*	
Cyprus	-	No	No	
Egypt	*	*	*	
France				the limits of the European Community apply
Greece				the limits of the European Community apply

Table XXV (cont.)

	Year of enactment	Maximal Cd conc. in ug Cd l ⁻¹		Remarks
		Water Quality Criteria	Effluent Standard	
Israel				
Italy			20	the limits of the European Community apply
Lebanon	*	*	*	
Libya	*	*	*	
Malta	*	No	10	
Monaco				the limits of the European Community apply
Morocco	*	*	*	
Spain				the limits of the European Community apply
Syria	*	*	*	
Tunisia	*	*	*	
Turkey	*	10 ug Cd l ⁻¹	2000	Only set for discharges into sewage systems with complete treatment or discharge into deep waters
			100	Metal industry (ceramics and other raw materials production
			150	Raw material for dye production
			120	Petrochemical industry
			100	Miscellaneous industries
			600	Domestic wastewaters
Yugoslavia	1984	2 ug l ⁻¹ 5 ug l ⁻¹	No No	For categories I to II For categories III to IV of effluents

* = no information available
 - = not applicable
 No = no criteria or standards

10.2 Existing international provisions

The European Economic Community has issued in 1983 a Council directive on limit values and quality objectives for cadmium discharges (83/513/EEC) in the framework of Directive 76/464/EEC which concerns pollution caused by certain dangerous substances discharged into the aquatic environment. Annexes I-IV of this directive appear in Table XXVI. In Annex I there are specific limit values for each type of industry which must be applied by the Member States unless they opt to employ the quality objectives of Annex II. The directive does not specify any limit values for industries manufacturing phosphoric acid and/or phosphatic fertilizers from phosphatic rock but this fact does not release the countries from their obligation to fix emission standards for these discharges.

Table XXVI

Annex I to IV of Council Directive 83/513/EEC of 26 September 1983 on limit values and quality objectives for cadmium discharges (O.J. L291 of 24/10/83).

Annex I

Limit values, time limits and verification frequencies and procedures for discharges of cadmium.

1. Limit values and time limits

Industrial sector (1)	Unit of measurement	Limit values which must be complied with as from	
		1.1.1986	1.1.1989(2)
1. Zinc mining, lead and zinc refining, cadmium metal and non-ferrous metal industry	Milligrams of cadmium per litre of discharge	0.3(3)	0.2(3)

(1) Limit values for industrial sectors not mentioned in this table will, if necessary, be fixed by the Council at a later stage. In the meantime the Member States will fix emission standards for cadmium discharges autonomously in accordance with Directive 76/464/EEC. Such standards must take into account the best technical means available and must not be less stringent than the most nearly comparable limit value in this Annex.

(2) On the basis of experience gained in implementing this Directive, the Commission will, pursuant to Article 5 (3), submit in due course to the Council proposals for fixing more restrictive limit values with a view to their coming into force by 1992.

(3) Monthly flow-weighted average concentration of total cadmium

Table XXVI (cont.)

Industrial sector (1)	Unit of measurement	Limit values which must be complied with as from	
		1.1.1986	1.1.1989(2)
2. Manufacture of cadmium compounds	Milligrams of cadmium per litre of discharge	0.5(3)	0.2(3)
	Grams of cadmium discharged per kilogram of cadmium handled	0.5(4)	(5)
3. Manufacture of pigments	Milligrams of cadmium per litre of discharge	0.5(3)	0.2(3)
	Grams of cadmium discharged per kilogram of cadmium handled	0.3(4)	(5)
4. Manufacture of stabilizers	Milligrams of cadmium per litre of discharge	0.5(3)	0.2(3)
	Grams of cadmium discharged per kilogram of cadmium handled	0.5(4)	(5)
5. Manufacture of primary and secondary batteries	Milligrams of cadmium per litre of discharge	0.5(3)	0.2(3)
	Grams of cadmium discharged per kilogram of cadmium handled	1.5(4)	(5)
6. Electroplating (6)	Milligrams of cadmium per litre of discharge	0.5(3)	0.2(3)
	Grams of cadmium discharged per kilogram of cadmium handled	0.3(4)	(5)
7. Manufacture of phosphoric acid and/or phosphatic fertilizer from phosphatic rock(7)		-	-

(4) Monthly average

(5) It is impossible for the moment to fix limit values expressed as load. If need be, these values will be fixed by the Council in accordance with Article 5 (3) of this Directive. If the Council does not fix any limit values, the values expressed as load given in column "1.1.1986" will be kept.

Table XXVI (cont.)

- (6) Member States may suspend application of the limit values until 1 January 1989 in the case of plants which discharge less than 10 kg of cadmium a year and in which the total volume of the electroplating tanks is less than 1.5 m³, if technical or administrative considerations make such a step absolutely necessary.
- (7) At present there are no economically feasible technical methods for systematically extracting cadmium from discharges arising from the production of phosphoric acid and/or phosphatic fertilizers from phosphatic rock. No limit values have therefore been fixed for such discharges. The absence of such limit values does not release the Member States from their obligation under Directive 76/464/EEC to fix emission standards for these discharges.

2. Limit values expressed as concentrations which in principle must not be exceeded are given in the above table for the industrial sectors 2, 3, 4, 5 and 6. In no instance may limit values expressed as maximum concentrations be greater than those expressed as maximum quantities divided by water requirements per kilogram of cadmium handled. However, because the concentration of cadmium in effluents depends on the volume of water involved, which differs for different processes and plants, the limit values, expressed in terms of the quantity of cadmium discharged in relation to the quantity of cadmium handled, in the above table must be complied with in all cases.

3. The daily average limit values are twice the corresponding monthly average limit values given in the above table.

4. A monitoring procedure must be instituted to check whether the discharges comply with the emission standards which have been fixed in accordance with the limit values laid down in this Annex.

This procedure must provide for the taking and analysis of samples and for measurement of the flow of the discharge and the quantity of cadmium handled.

Should the quantity of cadmium handled be impossible to determine, the monitoring procedure may be based on the quantity of cadmium that may be used in the light of the production capacity on which the authorization was based.

5. A sample representative of the discharge over a period of 24 hours will be taken. The quantity of cadmium discharged over a month must be calculated on the basis of the daily quantities of cadmium discharged.

However, a simplified monitoring procedure may be instituted in the case of industrial plants which do not discharge more than 10 kg of cadmium per annum. In the case of industrial electroplating plants, a simplified monitoring procedure may only be instituted if the total volume of the electroplating tanks is less than 1.5 m³.

Table XXVI (cont.)

Annex II

Quality objectives

For those Member States which apply the exception referred to in Article 6 (3) of Directive 76/464/EEC, the emission standards which Member States must establish and ensure are applied, pursuant to Article 5 of that Directive, will be fixed so that the appropriate quality objective or objectives from among those listed below is or are complied with in the area affected by discharges of cadmium. The competent authority shall determine the area affected in each case and shall select from among the quality objectives listed in paragraph 1 the objective or objectives that it deems appropriate having regard to the intended use of the area affected, while taking account of the fact that the purpose of this Directive is to eliminate all pollution.

1. The following quality objectives ⁽¹⁾, which will be measured sufficiently close to the point of discharge, are fixed, with the object of eliminating pollution within the meaning of Directive 76/464/EEC and pursuant to Article 2 of that Directive ⁽²⁾:
 - 1.1. The total cadmium concentration in inland surface waters affected by discharges must not exceed 5 ug/litre.
 - 1.2. The concentration of dissolved cadmium in estuary waters affected by discharges must not exceed 5 ug/litre.
 - 1.3. The concentration of dissolved cadmium in territorial waters and in internal coastal waters other than estuary waters affected by discharges must not exceed 2.5 ug/litre.
 - 1.4. In the case of waters used for the abstraction of drinking water, the cadmium content must conform to the requirements of Directive 75/440/EEC ⁽³⁾.
2. In addition to the above requirements, cadmium concentrations must be determined by the national network referred to in Article 5 and the results compared with the following concentrations ⁽²⁾:
 - 2.1. In the case of inland surface waters, a total cadmium concentration of 1 ug/litre.

(1) The cadmium concentrations indicated in 1.1, 1.2 and 1.3 are the minimum requirements necessary to protect aquatic life.

(2) With the exception of quality objective 1.4, all concentrations relate to the arithmetic mean of the results obtained over one year.

(3) Directive 75/440/EEC concerns the quality required of surface water intended for the abstraction of drinking water in the Member States (OJ No L 194, 25.7.1975, p.26). It provides for a mandatory cadmium value of 5 ug/litre on the basis of 95% of the samples taken.

Table XXVI (cont.)

- 2.2. In the case of estuary waters, a dissolved cadmium concentration of 1 ug/litre.
- 2.3. In the case of territorial and internal coastal waters, other than estuary waters, a dissolved cadmium concentration of 0.5 ug/litre.

If these concentrations are not complied with at any one of the points on the national network, the reasons must be reported to the Commission.

3. The concentration of cadmium in sediments and/or shellfish, if possible of the species Mytilus edulis, must not increase significantly with time.
4. Where several quality objectives are supplied to waters in an area, the quality of the waters must be sufficient to comply with each of those objectives.

Annex III

Reference methods of measurement

1. The reference method of analysis used for determining the cadmium content of waters, sediments and shellfish is atomic absorption spectrophotometry after preservation and suitable treatment of the sample.

The limits of detection ⁽¹⁾ must be such that the cadmium concentration can be measured to an accuracy ⁽¹⁾ of ± 30% and a precision ⁽¹⁾ of ± 30% at the following concentrations:

- in the case of discharges, one-tenth of the maximum permitted concentration of cadmium specified in the authorization,
- in the case of surface water, 0.1 ug/litre or one-tenth of the cadmium concentration specified in the quality objective, whichever is the greater,
- in the case of shellfish, 0.1 mg/kg, wet weight,
- in the case of sediments, one-tenth of the cadmium concentration in the sample or 0.1 mg/kg, dry weight, with drying being carried out between 105 and 110°C at constant weight, whichever value is the greater.

2. Flow measurements must be carried out to an accuracy of ± 20%.

⁽¹⁾ The definitions of these terms are given in Council Directive 79/869/EEC of 9 October 1979 concerning the methods of measurement and frequencies of sampling and analysis of surface water intended for the abstraction of drinking water in the Member States (OJ No L. 271, 29.10.1979, p.44).

Table XXVI (cont.)

Annex IV

Monitoring procedure for quality objectives

1. For each authorization granted in pursuance of this Directive, the competent authority will specify the restrictions, monitoring procedure and time limits for ensuring compliance with the quality objective(s) concerned.
 2. In accordance with Article 6 (3) of Directive 76/464/EEC, the Member State will, for each quality objective chosen and applied, report to the Commission, on:
 - the points of discharge and the means of dispersal,
 - the area in which the quality objective is applied,
 - the location of sampling points,
 - the frequency of sampling,
 - the methods of sampling and measurement,
 - the results obtained.
 3. Samples must be sufficiently representative of the quality of the aquatic environment in the area affected by the discharges, and the frequency of sampling must be sufficient to show any changes in the aquatic environment, taking into account, in particular, natural variations in the hydrological regime.
-

11. SCIENTIFIC RATIONALE FOR ESTABLISHING RESTRICTION AND CONTROL MEASURES

11.1 Scientific rationale for establishing intake restrictions and legal limits in seafood for the protection of human health

The enforcement of legal limits on the permissible concentration of any substance in seafood is normally practised when seafood constitutes the main source of human intake of such substance or, when this is not the case, such limit is usually combined with complementary limits on the permissible concentration of the substance in other sources. Such limits are, for obvious reasons, intended to protect the general public, and are based on a combination of the toxicity of the substance (as expressed by a recognized acceptable intake value) and the average amount consumed, with a built-in safety factor. It is not, and cannot feasibly be, designed to guarantee freedom from adverse health effects to those individuals or population-sectors, who consume amounts significantly exceeding calculated average values. Separate measures have to be taken with regard to these population-sectors.

In the case of cadmium (a) the main source of human intake is not seafood, and (b) relatively high levels are found mainly in a few species of seafood, which are not normally consumed in gross amounts. Such relatively high levels are, more often than not, associated with the discharge of cadmium containing effluents in the vicinity. In this case, therefore, a limitation on the amount of cadmium discharged into the marine environment will alleviate the general position, as long as the alternative means of disposal employed does not result in a proportionate increase in the concentration of cadmium in other sources of intake.

The only Mediterranean country which is reported to have a legal limit for cadmium in seafood is Yugoslavia (ranging from 0.1 to 1.5 mg cadmium kg^{-1} of seafood, depending on the type). Italy has an indicative limit of 2 mg kg^{-1} for cephalopods. Other Mediterranean countries may very well find it advisable to impose similar restrictions, particularly in the case of those species of seafood showing relatively high cadmium concentrations. However, such restrictions would be determined entirely by local circumstances, considering also the relative amounts taken in from other sources.

There is therefore a sound scientific basis for imposing an upper limit on cadmium concentrations in those seafood species the uncontrolled intake of which, either alone or in combination with that from terrestrial sources, would present a general hazard to human health (particularly when control of exposure to non-seafood sources is not feasible). Such imposition would be justifiable at national or local, rather than regional level. Even more important, it should be recognized that, with respect to intake from seafood cadmium presents a sectorial rather than a general hazard, necessitating the protection of specific individuals and population groups. The main measures taken, therefore, would by their very nature, have to be recommendatory rather than statutory.

11.2 Scientific rationale for control and measures to prevent risks to marine organisms and ecosystems

In order to reduce the level of a pollutant in sea water to a concentration that is not harmful to marine organisms and ecosystems, it is necessary to limit the release of pollutants into the marine environment both

in quantity per unit time discharged and as concentration of the pollutant in the liquid effluent. This requires that the concentration in the marine environment (environmental quality criteria) must be below a concentration which will not cause significant harm ("minimum risk concentration").

In section 8.1 this value has been estimated to be 0.5 ug (as total Cd) l⁻¹.

Taking into account the dilution factor and the fact that jet diffusers are employed in effluent disposal, a maximum concentration of 0.2 mg Cd l⁻¹ in such effluent can be tolerated.

Since it is not possible to predict with sufficient precision the distribution of cadmium and its chemical species in the marine environment, the effectiveness of the control measures must be checked. This is achieved by regular monitoring of the effluent concentration and the concentration outside the mixing zone (at 500 m distance from the outfall of the pipeline). Further monitoring is required to establish the trend of Cd-T in the tissue of sessile or non-migratory biota which should not increase more than 50% above the background concentration. Since cadmium concentrations may change with the size of the organisms and different concentrations are found in different tissues of different biological species, the trend of the Cd-T concentration must be determined in the same tissue of specimens of the same species.

Little experience on the release of cadmium from the cadmium handling industry has been reported, but it has been shown that lobsters caught near a lead smelter were highly contaminated while at a distance of about 20 km from the release point the cadmium concentrations in lobsters returned to background (section 4.5). Any additional cadmium releases into the same marine environment in a range of 10 km should be considered in the total amounts to be released per unit time.

No experience has been reported on changes in cadmium levels following the limitation of cadmium releases in to a previously cadmium-polluted marine ecosystem, although a reduction of cadmium levels in the environment should be expected. Monitoring the compliance with limitations on cadmium discharges by existing plants should result in a trend of decreasing cadmium concentrations in sediments and biota. Tentatively it is suggested that what should be achieved is a decrease to half the cadmium concentration in sediment and in biota every 5 years until levels are reached which do not exceed background levels by more than 50%.

Special attention should be paid to the food habits of those fishermen and their families who obtain all or large amounts of their seafood from heavily contaminated areas. A special survey to identify these consumers should be carried out in order to guarantee that they do not exceed the PTWI considerably. Limiting fishing activities in such areas could be considered until "safe" levels have been reached. In this regard, any action taken should be based on a calculation of cadmium intake from other sources, in order to ensure that any additional intake through seafood would not result in exceeding tolerable limits.

12. REQUIREMENTS FOR CONTROL AND FOR REDUCTION OF POLLUTION EFFECTS

12.1 Marine ecosystems

In order to achieve the water quality objective specified in section 11.2:

- (a) an effluent concentration of 0.2 mg total cadmium l⁻¹ would have to be set as a limit value.
- (b) the discharge of the outfall would have to be placed and its configuration adapted in such a way as to guarantee maximum dilution in the mixing zone adjacent to the outfall.
- (c) the cadmium concentration in sediments and resident biota in an area at a radius of 5 km from the outfall structures should not increase more than 50% above background levels which are to be determined before the waste discharges from the new plant begins. In the case of an existing plant, concentration of total cadmium in sediments and biota should decrease with a half-time of 5 years until levels less than 50% above background are reached. The background levels should be determined in an unpolluted, ecologically similar area.
- (d) the effectiveness of the control measures should be checked:
 - by monitoring the concentration of the effluent; the limit values established in paragraph (a) should not be exceeded by the arithmetic mean of determinations obtained over a year with a monthly frequency. The monthly sample must be representative of the discharge effected over 24 hours.
 - by monitoring the cadmium concentration in the sea water outside the mixing zone at monthly intervals to ensure concentrations below 0.5 ug Cd l⁻¹.
 - by monitoring the cadmium concentrations in the sediments outside the mixing zone at monthly intervals. These concentrations must be less than 50% above background levels or decrease with a half-time of 5 years as specified in paragraph (c).
 - by monitoring the cadmium concentration in the representative resident biological species outside the mixing zone at monthly intervals. In the case of new installations their concentrations should not exceed background levels by 50% or in the case of an existing plant decrease with a half-time of 5 years as specified in paragraph (c).

12.2 Human health

The overall criterion for the protection of human health from excessive cadmium intake should be based on the Provisional Tolerable Weekly intake discussed in section 10.2, and should take all sources of intake of cadmium into account. Ideally, this problem should be tackled globally, with seafood as one of its components. In so far as seafood alone is concerned, however, the following measures would be necessary, in addition to the measures described in section 12.1 above (which would contribute to amelioration of the position by reducing the overall amount of cadmium in the marine environment).

- (a) the monitoring of species of seafood to determine their cadmium content;
- (b) the identification of areas where the current concentrations of cadmium in edible species of seafood would pose a health problem, taking into account cadmium intake from other sources;
- (c) the imposition of legal limits on the cadmium content of seafood in such areas, or any other restrictions considered appropriate under prevailing conditions, should the local situation so demand;
- (d) the formulation and implementation of advisory and recomandatory measures to regulate the type and amount of seafood consumed by high-risk groups, if it is considered that such groups are not sufficiently protected by local measures of a more general nature.

13. 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 region 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), Determination de la part qui revient à la contamination dans l'apport en métaux par le Rhône. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):65-72.
- Baffi, 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 Skeletonema 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. Chopnich, 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. Stoeppler (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. Gragnani (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 Brusç, 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.
- Deroutte, J.J. and A. Porta (1982), Final report related to the study on the technical and economic feasibility of reducing the cadmium content of phosphorous fertilizers marketed in Sweden. Report SNV PM 1582, National Swedish Environmental Protection Board.
- 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.
- Ernst, H. (1982), Cadmium-containing stabilizers. Report on Seminar, Brussels, March 1982. Published by Cadmium Association, London.

- 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. 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.
- 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.
- 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. Stessa, 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
- GESAMP (1989), The atmospheric input of trace species to the World Ocean. Rep.Stud.GESAMP, (in press).
- 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).
- Haerdstedt-Romeo, M. (1982), Some aspects of the chemical composition of plankton from the North-Western Mediterranean Sea. Mar.Biol., 70:229-236.
- Haerdstedt-Romeo, M. and F. Laumond (1980), Zinc, copper and cadmium in zooplankton from the N.W. Mediterranean. Mar.Pollut.Bull., 11:133-138.

- Haag, M. and I. Jedvall (1985), Cadmium in plastics, possibilities of substitution. Report 3067, National Swedish Environmental Protection Board.
- 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 - A prospective assessment of sources, human exposure and environmental. MARC Report No. 26. For the Commission of the European Communities.
- Huyng-Ngoc, L. and R. Fukai (1979), Levels of trace metals in open Mediterranean surface waters - a summary report. Journ. Etud. Pollut. CIESM, 4(1978):171-175.
- Huyng-Ngoc, L. and D. Zafiroopoulos (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.
- IAEA (1978), Trace element measurements on sea plant (SP-M-1) and copepod (MA-A-1) (Supplement). Progr. Rep. no. 19 Intercalibration on analytical methods on marine environmental samples. Monaco: Intern. Lab. Marine Radioactivity (mimeographed).
- 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/R1/126)
- 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.
- IRPTC (1981), Data profile on cadmium in the marine and estuarine environment, Geneva, IRPTC (UNEP).
- 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, Platichthys 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.
- 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).
- 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.
- 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.
- OECD (1975), Cadmium and the Environment: Toxicity, economy, control, Environment Directorate, Organization for Economic Co-operation and Development, Paris.
- 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.
- Pacyna, J.M., A. Semb and J.E. Hanssen (1984), Emission and long-range transport of trace elements in Europe. Tellus, 36B, 163-174.

- 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, 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.
- 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.
- 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.
- Södermark, B. (1983), Projekt Falu Grauva, Measures to prevent metal leakage from mining deposits, SNV PM 1835, National Swedish Environmental Protection Board, In Swedish.
- 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.
- Supra AB, Landskrona, Sweden.
- Swedish Environment Protection Board (1987), Environmental programme for cadmium, SNV Informes (in Swedish).

- Taylor, D. (1981), A summary of the data on the toxicity of various materials to aquatic life. II. Cadmium, 2nd ed., Brixham, Devon, UK. ICI Ltd, 50 pp.
- Topping, G. (1983), The analysis of trace metals in biological reference materials: a discussion of the results of the intercomparison studies conducted by the Internal 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 Trieste. 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/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.
- US EPA (1981), Treatability Manual, vol. 1, EPA-600/2-82-001.
- 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. (1983), Metal concentration in polluted and unpolluted Greek sediments: a comparative study. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):245-259.
- 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. 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 (1976), Environmental health criteria for cadmium. Interim report. WHO, Geneva, document EHE/EHC/79.20.
- 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.
- Yost, K.J. (1979), Some aspects of cadmium flow in the U.S. Environmental Health Perspective, vol. 28, pp.5-16.
- 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.

PUBLICATIONS OF THE MAP TECHNICAL REPORTS SERIES

- No. 1 UNEP/IOC/WMO: Baseline studies and monitoring of oil and petroleum hydrocarbons in marine waters (MED POL I). MAP Technical Reports Series No. 1. UNEP, Athens 1986 (96 pages) (parts in English, French or Spanish only).
- No. 2 UNEP/FAO: Baseline studies and monitoring of metals, particularly mercury and cadmium, in marine organisms (MED POL II). MAP Technical Reports Series No. 2. UNEP, Athens 1986 (220 pages) (parts in English, French or Spanish only).
- No. 3 UNEP/FAO: Baseline studies and monitoring of DDT, PCBs and other chlorinated hydrocarbons in marine organisms (MED POL III). MAP Technical Reports Series No. 3. UNEP, Athens 1986 (128 pages) (parts in English, French or Spanish only).
- No. 4 UNEP/FAO: Research on the effects of pollutants on marine organisms and their populations (MED POL IV). MAP Technical Reports Series No. 4. UNEP, Athens 1986 (118 pages) (parts in English, French or Spanish only).
- No. 5 UNEP/FAO: Research on the effects of pollutants on marine communities and ecosystems (MED POL V). MAP Technical Reports Series No. 5. UNEP, Athens 1986 (146 pages) (parts in English or French only).
- No. 6 UNEP/IOC: Problems of coastal transport of pollutants (MED POL VI). MAP Technical Reports Series No. 6. UNEP, Athens 1986 (100 pages) (English only).
- No. 7 UNEP/WHO: Coastal water quality control (MED POL VII). MAP Technical Reports Series No. 7. UNEP, Athens 1986 (426 pages) (parts in English or French only).
- No. 8 UNEP/IAEA/IOC: Biogeochemical studies of selected pollutants in the open waters of the Mediterranean (MED POL VIII). MAP Technical Reports Series No. 8. UNEP, Athens 1986 (42 pages) (parts in English or French only).
- No. 8 UNEP: Biogeochemical studies of selected pollutants in the Add. open waters of the Mediterranean (MED POL VIII). Addendum, Greek Oceanographic Cruise 1980. MAP Technical Reports Series No. 8, Addendum. UNEP, Athens 1986 (66 pages) (English only).
- No. 9 UNEP: Co-ordinated Mediterranean pollution monitoring and research programme (MED POL - PHASE I). Final report. 1975- 1980. MAP Technical Reports Series No. 9. UNEP, Athens 1986 (276 pages) (English only).
- No. 10 UNEP: Research on the toxicity, persistence, bioaccumulation, carcinogenicity and mutagenicity of selected substances (Activity G). Final reports on projects dealing with toxicity (1983-85). MAP Technical Reports Series No. 10. UNEP, Athens 1987 (118 pages) (English only).

- No. 11 UNEP: Rehabilitation and reconstruction of Mediterranean historic settlements. Documents produced in the first stage of the Priority Action (1984-1985). MAP Technical Reports Series No. 11. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1986 (158 pages) (parts in English or French only).
- No. 12 UNEP: Water resources development of small Mediterranean islands and isolated coastal areas. Documents produced in the first stage of the Priority Action (1984-1985). MAP Technical Reports Series No. 12. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (162 pages) (parts in English or French only).
- No. 13 UNEP: Specific topics related to water resources development of large Mediterranean islands. Documents produced in the second phase of the Priority Action (1985-1986). MAP Technical Reports Series No. 13. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (162 pages) (parts in English or French only).
- No. 14 UNEP: Experience of Mediterranean historic towns in the integrated process of rehabilitation of urban and architectural heritage. Documents produced in the second phase of the Priority Action (1986). MAP Technical Reports Series No. 14. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (500 pages) (parts in English or French only).
- No. 15 UNEP: Environmental aspects of aquaculture development in the Mediterranean region. Documents produced in the period 1985- 1987. MAP Technical Reports Series No. 15. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (101 pages) (English only).
- No. 16 UNEP: Promotion of soil protection as an essential component of environmental protection in Mediterranean coastal zones. Selected documents (1985-1987). MAP Technical Reports Series No. 16. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (424 pages) (parts in English or French only).
- No. 17 UNEP: Seismic risk reduction in the Mediterranean region. Selected studies and documents (1985-1987). MAP Technical Reports Series No. 17. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (247 pages) (parts in English or French only).
- No. 18 UNEP/FAO/WHO: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by mercury and mercury compounds. MAP Technical Reports Series No. 18. UNEP, Athens 1987 (354 pages) (English and French).
- No. 19 UNEP/IOC: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by petroleum hydrocarbons. MAP Technical Reports Series No. 19. UNEP, Athens 1988 (130 pages) (English and French).

- No. 20 UNEP/WHO: Epidemiological studies related to Environmental Quality Criteria for bathing waters, shellfish-growing waters and edible marine organisms (Activity D). Final report on project on relationship between microbial quality of coastal seawater and health effects (1983-86). MAP Technical Reports Series No. 20. UNEP, Athens 1988 (156 pages) (English only).
- No. 21 UNEP/UNESCO/FAO: Eutrophication in the Mediterranean Sea: Receiving Capacity and Monitoring of Long term Effects. MAP Technical Reports Series No. 21. UNEP, Athens 1988 (200 pages) (parts in English or French only).
- No. 22 UNEP/FAO: Study of ecosystem modifications in areas influenced by pollutants (Activity I). MAP Technical Reports Series No. 22. UNEP, Athens 1988 (146 pages) (parts in English or French only).
- No. 23 UNEP: National Monitoring programme of Yugoslavia, Report for 1983-1986. MAP Technical Reports Series No. 23. UNEP, Athens 1988 (223 pages) (English only).
- No. 24 UNEP/FAO: Toxicity, persistence and bioaccumulation of selected substances to marine organisms (Activity G). MAP Technical Reports Series No. 24. UNEP, Athens 1988 (122 pages) (parts in English or French only).
- No. 25 UNEP: The Mediterranean Action plan in a Functional Perspective: A Quest for Law and Policy. MAP Technical Reports Series No. 25. UNEP, Athens 1988 (105 pages) (English only).
- No. 26 UNEP/IUCN: Directory of Marine and Coastal Protected Areas in the Mediterranean Region - part I Sites of biological and ecological value. MAP Technical Reports Series No. 26. UNEP, Athens 1989 (195 pages) (English only).
- No. 27 UNEP: Implications of Expected Climate Changes in the Mediterranean Region: An Overview. MAP Technical Reports Series No. 27. UNEP, Athens 1989 (52 pages) (English only).
- No. 28 UNEP: State of the Mediterranean Marine Environment. MAP Technical Reports Series No. 28. UNEP, Athens 1989 (221 pages) (English only).
- No. 29 UNEP: Bibliography on Effects of Climatic Change and related topics. MAP Technical Reports Series No. 29. UNEP, Athens 1989 (143 pages) (English only).
- No. 30 UNEP: Meteorological and Climatological Data from Surface and Upper Measurements for the Assessment of Atmospheric Transport and Deposition of Pollutants in the Mediterranean Basin: A Review. MAP Technical Reports Series No. 30. UNEP, Athens, 1989 (137 pages) (English only).
- No. 31 UNEP/WMO: Airborne Pollution of the Mediterranean Sea. Report and Proceedings of a WMO/UNEP Workshop. MAP Technical Reports Series No. 31. UNEP, Athens 1989 (243 pages) (parts in English or French only).

- No. 32 UNEP/FAO: Biogeochemical cycles of specific pollutants (Activity K). MAP Technical Reports Series No. 32. UNEP, Athens, 1989 (139 pages) (parts in English or French only).
- No. 33 UNEP/FAO/WHO/IAEA: Assessment of organotin compounds as marine pollutants in the Mediterranean. MAP Technical Reports Series No. 33. UNEP, Athens, 1989 (185 pages) (English and French).

**MEDITERRANEAN ACTION PLAN
MED POL**

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS

**ASSESSMENT OF THE STATE OF POLLUTION OF THE MEDITERRANEAN SEA
BY CADMIUM AND CADMIUM COMPOUNDS**

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

MAP Technical Reports Series No.34

In cooperation with WHO

UNEP
Athens, 1989

Note: The designations employed and the presentation of the material in this document do not imply the expression of any opinion whatsoever on the part of UNEP, FAO or WHO concerning the legal status of any State, Territory, city or area, or of its authorities, or concerning the delimitation of their frontiers or boundaries.

Note: Les appellations employées dans ce document et la présentation des données qui y figurent n'impliquent de la part du PNUE, de la FAO ou de l'OMS aucune prise de position quant au statut juridique des Etats, territoires, villes ou zones ou de leurs autorités, ni quant au tracé de leurs frontières ou limites.

or bibliographic purposes this volume may be cited as:

UNEP/FAO/WHO: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean sea by cadmium and cadmium compounds. MAP Technical Reports Series No. 34. UNEP, Athens, 1989.

Pour des fins bibliographiques, citer le présent volume comme suit:

PNUE/FAO/OMS: Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par le cadmium et les composés de cadmium. MAP Technical Reports Series No. 34. UNEP, Athens, 1989.

This volume is the thirty-fourth issue of the Mediterranean Action Plan Technical Report Series.

This series contains selected reports resulting from the various activities performed within the framework of the components of the Mediterranean Action Plan: Pollution Monitoring and Research Programme (MED POL), Blue Plan, Priority Actions Programme, Specially Protected Areas and Regional Oil Combating Centre.

Ce volume constitue le trente-quatrième numéro de la série des Rapports techniques du Plan d'action pour la Méditerranée.

Cette série comprend certains rapports élaborés au cours de diverses activités menées dans le cadre des composantes du Plan d'action pour la Méditerranée: Programme de surveillance continue et de recherche en matière de pollution (MED POL), Plan Bleu, Programme d'actions prioritaires, Aires spécialement protégées et Centre régional de lutte contre la pollution par les hydrocarbures.

La réunion d'Etats méditerranéens tenue à Barcelone en 1975 a adopté un Plan d'action pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution. Le cadre juridique de ce programme de coopération régionale consiste en la Convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution (connue également comme Convention de Barcelone) avec les protocoles y relatifs qui a été ratifiée par 17 Etats méditerranéens et la Communauté économique européenne. Jusqu'à ce jour, quatre protocoles ont été adoptés et sont entrés en vigueur; l'un d'eux est le protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique.

Le programme MED POL est la composante scientifique/technique du Plan d'action pour la Méditerranée et vise à évaluer les problèmes de l'environnement. L'évaluation de l'environnement qui est entreprise fournit une base permettant d'aider les décideurs nationaux à gérer leurs ressources nationales d'une manière plus efficace et judicieuse.

Les objectifs spécifiques du programme MED POL sont destinés à procurer notamment aux Parties contractantes à la Convention de Barcelone:

- les renseignements nécessaires pour l'application de la Convention et de ses protocoles;
- des indicateurs et une évaluation de l'efficacité des mesures de protection prises en vertu de la Convention et de ses protocoles;
- des renseignements scientifiques susceptibles d'aboutir à des révisions et modifications des dispositions concernées de la Convention et des protocoles et de permettre la formulation de protocoles supplémentaires;
- des renseignements pouvant servir à formuler des décisions de gestion au niveau national, bilatéral et multilatéral qui soient respectueuses de l'environnement et essentielles à la poursuite du développement socio-économique de la région méditerranéenne sur une base judicieuse.

L'une des composantes fondamentales du programme MED POL consiste en l'application du Protocole tellurique conformément auquel les Parties contractantes s'engagent à éliminer la pollution d'origine tellurique par les substances énumérées à l'annexe I au dit Protocole. Des documents d'évaluation ont déjà été établis et des recommandations adoptées pour le mercure et les composés de mercure, pour le cadmium et les composés de cadmium, pour les huiles lubrifiantes usées, pour les composés organohalogénés et pour les composés organostanniques. Des documents d'évaluation sont déjà en cour d'élaboration pour les groupes restants de substances de l'annexe I, à savoir:

- les composés organophosphorés
- matières synthétiques persistantes qui peuvent flotter, couler ou rester en suspension
- substances cancérigènes, tératogènes ou mutagènes
- substances radioactives

- v -

Table of Contents/Table des matières

First part - English version

Page No

BACKGROUND

HISTORIQUE	85
1. INTRODUCTION	86
I. EVALUATION	87
2. DONNEES GENERALES SUR LE CADMIUM ET LES COMPOSES DE CADMIUM AYANT TRAIT AU MILIEU MARIN ET A LA SANTE HUMAINE	87
3. SOURCES ET APPORTS EN MEDITERRANEE	87
3.1 Sources naturelles	89
3.2 Sources anthropogènes	90
3.3 Techniques d'épuration des eaux usées contenant du cadmium	98
4. NIVEAUX DE CADMIUM EN MEDITERRANEE	101
4.1 Qualité des données et inter-étalonnage	101
4.2 Air	104
4.3 Eau de mer	104
4.4 Sédiments	110
4.5 Biotes	112
4.5.1 Plancton	116
4.5.2 Algues marines	116
4.5.3 Crustacés	116
4.5.4 Mollusques	117
4.5.5 Poisson	118
4.5.6 Oiseaux et mammifères marins	119
4.6 Niveaux dans les écosystèmes soumis aux effets de sources anthropogènes	119
5. ELEMENTS DU CYCLE BIOGEOCHIMIQUE DU CADMIUM	123
5.1 Transformation des formes physico-chimiques de cadmium	123
5.2 Fixation et libération de formes de cadmium par les biotes	124
5.3 Cycle biogéochimique	126
6. EFFETS SUR LES ORGANISMES MARINS	129
6.1 Algues	130
6.2 Crustacés	130
6.3 Mollusques	130
6.4 Poisson	131

	<u>Page No</u>
7. EXPOSITION HUMAINE	131
7.1 Propriétés toxicocinétiques et doses occasionnant des effets sur la santé	131
7.2 Profils de consommation de produits de la mer	133
7.3 Apport direct et indirect de cadmium par les produits de la mer	133
7.4 Apport de cadmium par les aliments d'origine autre que marine	134
8. EVALUATION DU RISQUE IMPUTABLE AU CADMIUM	136
8.1 Risque pour les biotes marins	136
8.2 Risque pour l'homme	137
9. CONCLUSIONS SUR L'EVALUATION DU CADMIUM	139
II. MESURES ANTIPOLLUTION	143
10. MESURES ET CONTROLES EXISTANT AU NIVEAU NATIONAL ET INTERNATIONAL AFIN DE PREVENIR LA POLLUTION PAR LE CADMIUM	143
10.1 Dispositions existant au niveau national	143
10.2 Dispositions existant au niveau international	146
11. JUSTIFICATION SCIENTIFIQUE DE L'ADOPTION DE RESTRICTIONS ET MESURES ANTIPOLLUTION	152
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	152
11.2 Justification scientifique des mesures visant à prévenir les risques pour les organismes marins et les écosystèmes marins	153
12. CONDITIONS REQUISES POUR LA MAITRISE ET LA REDUCTION DES EFFETS POLLUANTS	154
12.1 Ecosystèmes marins	154
12.2 Santé humaine	155
13. REFERENCES	155

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 V). Les lignes directrices qui ont été adoptées par les Parties contractantes portent notamment sur l'élaboration d'un "document d'évaluation" sur lequel devraient reposer les mesures proposées aux Parties. Des documents d'évaluation de cet ordre devraient comporter, entre autres, des chapitres consacrés aux questions suivantes:

- sources, points d'entrée et quantités de polluants provenant des rejets industriels, municipaux et autres atteignant la mer Méditerranée;
- niveaux de pollution;
- effets de la pollution;
- mesures juridiques, administratives et techniques actuelles aux niveaux national et international.

Conformément à ce qui précède ainsi qu'aux lignes directrices établies, le secrétariat a rédigé le document UNEP/WG.160/9 qui a été soumis à la cinquième réunion du Groupe de travail sur la coopération scientifique et technique pour le MED POL (Athènes, 6-10 avril 1987). Le Groupe a examiné le document et a décidé qu'il serait révisé afin qu'il y soient incluses les informations sur les industries qui émettent des rejets contenant du cadmium ainsi que sur les méthodes d'épuration. Le présent document constitue une version du document WG.160/9 et il comprend les renseignements supplémentaires requis. Sur la base de ce document, un ensemble de recommandations sur le cadmium et les composés de cadmium ont été adoptées par la Sixième réunion ordinaire des Parties contractantes à la Convention pour la protection de la Méditerranée contre la pollution et aux Protocoles y relatifs (Athènes, 3-6 octobre 1989).

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 et il esquisse la justification scientifique de l'instauration de mesures antipollution.

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 les 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 mercure. 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 , $\text{Cd(NO}_3)_2$ 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 et, 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 66% du cadmium soluble est présent sous forme de Cd^{++} libre, 26% sous forme de Cd(OH)_2 , 1% 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 et se présente sous forme de complexes (Phillips, 1980).

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 demeurent encore très peu connus et pourrait être fort différents de ceux 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

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. Les phosphates en contiennent 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 (CdCo₃), 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 (Stoeppler, 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 mg kg⁻¹ PS.

3.2. Sources anthropogènes

Les principales sources anthropogènes sont liées aux mines métalliques, aux industries métallurgiques et à l'élimination des boues d'égout. Le cadmium est également décelé dans les eaux usées (domestiques et mixtes) en des proportions élevées comparativement aux autres métaux en traces, mais la raison de cette disparité n'apparaît pas clairement. Le tableau II indique les concentrations de cadmium relevées dans les eaux usées de quelques villes méditerranéennes. Le même tableau présente les apports de cadmium à l'environnement de la Communauté européenne, selon les estimations de Hutton (1982).

Le cadmium est un métal rare et assez coûteux d'une faible résistance mécanique. Sa production mondiale annuelle est de l'ordre de 18.000 tonnes; les pays méditerranéens représentent environ 10% de ce montant. Le tableau III indique, en pourcentages, la tendance des principales utilisations du cadmium.

La quasi totalité du cadmium est obtenue comme sous-produit du traitement et de l'affinage des minerais de zinc, de cuivre et de plomb. Par conséquent, les sources industrielles de cadmium comprennent l'extraction des minerais renfermant ce métal, la production de métaux primaires de cadmium, de zinc, de cuivre et de plomb, la production de métaux secondaires, la production sidérurgique et l'utilisation du cadmium dans certains procédés industriels.

Les sources potentielles d'eaux usées contenant du cadmium comprennent notamment les industries de fabrication métallurgique d'alliages, les industries de galvanoplastie, de fabrication de pigments et le drainage des exploitations minières.

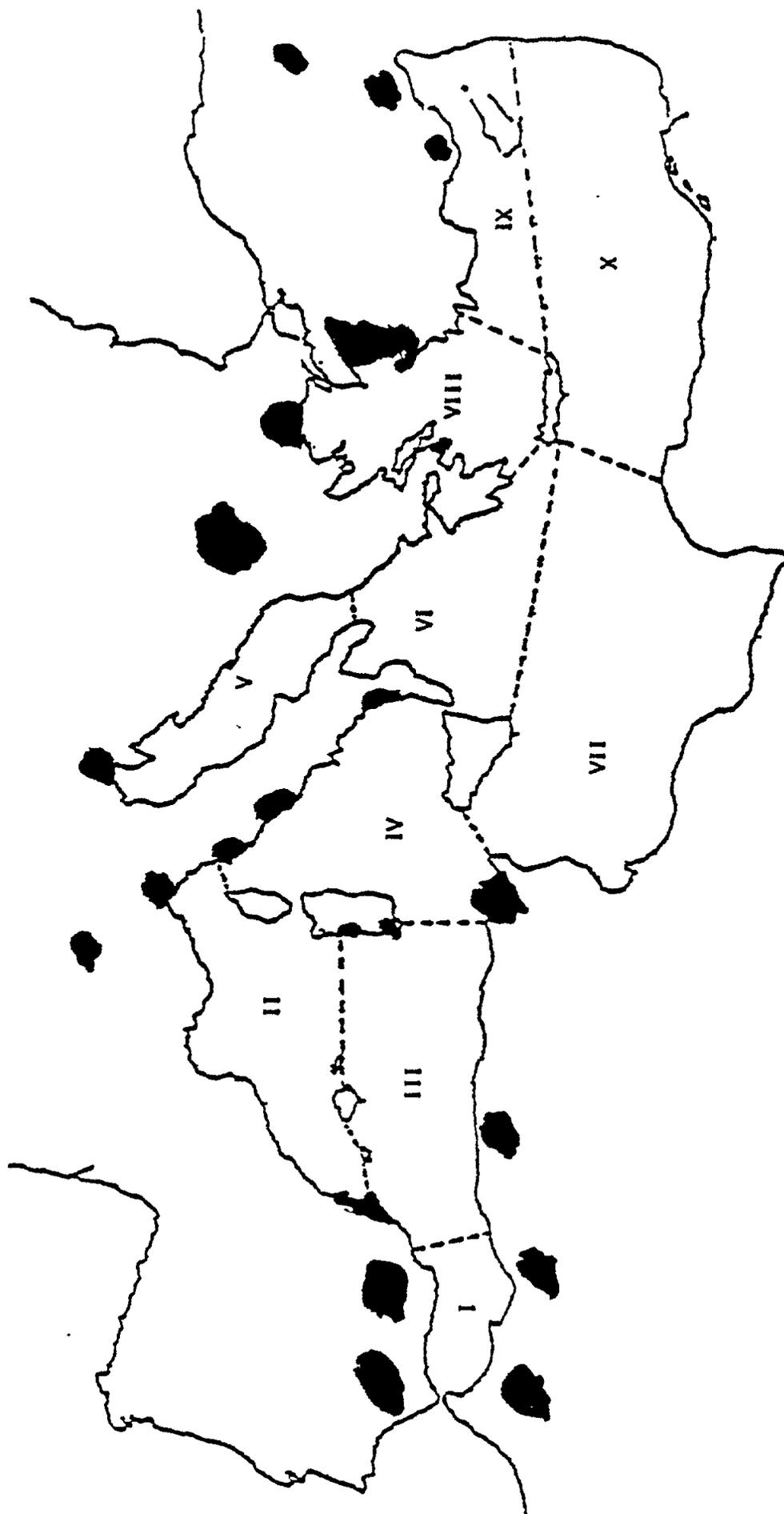


Fig. 1 Carte de la Méditerranée indiquant les sites d'extraction minière du zinc, du cuivre et du plomb ainsi que les régions MED POL

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 -
Élimination des déchets	31	1435	ND
Élimination des boues d'égout	2	130	33
Engrais phosphatés	-	345	62
Total	132	3010	275

ND: non décelé

Concentrations de cadmium (ug l⁻¹) dans les eaux usées de quelques villes méditerranéennes:

Ville	moyenne	intervalle de variation
Iskenderun	5	0,5 - 8
Mersin	2	ND - 24
Antalya		0,1 - 0,3
Marmaris	0,3	ND - 0,9
La Valette	0,25	

Tous ces procédés entraînant des rejets à teneur en cadmium sont brièvement décrits ci-après.

Tableau III

Tendance mondiale des principales utilisations du cadmium
(Association du cadmium et Comité suédois pour la
protection de l'environnement, 1987).

Utilisation	1965	1970	1977	1984
Galvanoplastie	47	37	34	25
Pigments	25	25	25	22
Stabilisants	9	19	15	17
Accumulateurs/ piles	7	8	15	27
Alliages	8	7	8	7
Divers	4	4	3	2

Industries extractives

La plupart des minerais sulfurifères sont exploités au moyen de méthodes d'extraction souterraine. Le minerai est d'abord taillé, concassé et traité par l'eau et des réactifs. Le processus de concentration qui suit comporte la flottation et des opérations faisant intervenir la gravité. Les eaux résultant des procédés d'enrichissement sont généralement traitées par précipitation linéaire ou en bassins de décantation. Les résidus et déchets d'extraction récents et anciens libèrent du cadmium dans l'environnement par lixiviation. Le taux de lixiviation est fonction de l'acidité du sol. La contamination est un processus durable qui peut probablement s'étendre sur des millénaires si aucune mesure n'est prise. Les processus de lixiviation par oxydation minière sont bien connus (Södermark, 1983). La lixiviation à venir peut être théoriquement réduite de 90% si les anciens dépôts sont correctement couverts, scellés et mis à l'abri de l'air et de l'ordre de 15 ECU m⁻². Le tableau IV récapitule les chiffres de production de Cu, Zn et Pb dans les pays méditerranéens.

Production de métaux primaires

Lors de la production du zinc, du cuivre et du plomb, le cadmium est obtenu dans les cendres de charbon du système d'évacuation par le procédé du grillage. La production de métaux primaires comporte les procédés suivants: grillage (environ 1200°C), frittage et fusion. Comme la production consiste principalement en procédés thermiques, les émissions de cadmium sont, dans une grande mesure, véhiculées par l'atmosphère.

Affinage du cadmium

L'affinage du cadmium recueilli à partir des gaz de combustion dans le système d'évacuation commence par une lixiviation à l'acide sulfurique avec addition d'un agent oxydant. Le cadmium est alors distillé en cornue horizontale classique (910°C) et condensé sous forme de cadmium métallique. Les procédés utilisés pour la production du cadmium sont pyrométallurgiques et hydrométallurgiques. En dehors du cadmium électrolytique commercial, on produit aussi un cadmium ampoulé impur de qualité variable. L'affinage est réalisé par distillation sous vide à une température de 480°C; le produit fini se présente sous forme de tiges, de plaques ou de boulettes. Les principaux producteurs de cadmium sont l'URSS, les USA, le Canada, l'Allemagne et la Belgique.

Table IV

Production de minerais de zinc, de plomb et de cuivre dans les pays méditerranéens (en milliers de tonnes) (Source: Samin).

Pays	Zn		Pb		Cu	
	1975	1984	1975	1984	1975	1984
Albanie	-	-	-	-	9,8	15,0
Algérie	11,3	14,6	3,2	3,6	0,4	0,2
Chypre	-	-	-	-	9,9	1,3
France	13,9	36,4	21,7	2,3	0,1	0,2
Grèce	14,4	22,6	14,5	22,2	2,5	-
Italie	77,8	42,3	29,5	21,5	0,8	0,9
Maroc	18,8	11,9	69,9	100,6	-	21,8
Espagne	84,2	228,0	57,5	95,6	51,6	63,5
Tunisie	6,0	6,7	10,8	4,1	-	-
Turquie	25,6	50,7	6,5	14,6	27,3	27,1
Yougoslavie	103,4	85,8	126,9	113,6	114,9	137,6
Total	355,4	499,0	340,5	378,1	217,3	267,6
Variation de %	+ 40,4%		+ 11,1%		+ 23,1%	

Production de métaux secondaires et de métaux non ferreux

La production de métaux secondaires (à partir de déchets) comporte l'utilisation de matériel récupéré renfermant du cadmium.

Le cadmium récupéré est obtenu par un procédé de purification pyrométallurgique et peut consister en accumulateurs Ni-Cd et en résidu anodiques de déchets de galvanoplastie.

Dans la production du cuivre, les déchets métalliques constituent un élément de charge primaire (notamment les radiateurs auto recyclés) qui peut contenir du cadmium.

Production sidérurgique

Dans la production du fer et de l'acier, le cadmium provient principalement de la ferraille recyclée qui en contient. Le procédé de fabrication de l'acier à l'arc électrique émet des quantités plus importantes de cadmium dans l'air que le procédé du four basique en raison de la charge plus élevée de ferraille dans le premier cas.

La teneur en cadmium du minerai de fer peut être très variable en fonction de l'origine de celui-ci. On relève que le minerai de fer de Lorraine contient 10 ug Cd g⁻¹ de minerai, contre 0,4 ug g⁻¹ pour le minerai anglais (Hutton, 1982).

Les émissions de cadmium produites par la fabrication du fer et de l'acier sont en grande partie véhiculées par l'atmosphère et rejetées sous forme de déchets solides. En raison d'une élimination déficiente, le cadmium peut, par lixiviation, occasionner une contamination de l'environnement.

Galvanoplastie

Le cadmium est utilisé pour la protection anticorrosion des aciers, du fer, du cuivre, du laiton et d'autres alliages.

La galvanoplastie s'effectue surtout dans des bains de cyanure alcalin. La pièce à galvaniser sert de cathode et le cadmium d'anode. Dans l'industrie galvanoplastique, le cadmium peut efficacement être remplacé par le revêtement en zinc (galvanisation), parfois en association avec le chromage et le nickelage. Le cadmium est supérieur à d'autres substituts, dans certains environnements, par exemple les milieux marins, aux endroits où l'eau est condensée, en présence d'alcalins, d'ammoniaque, d'acide acétique ou de formol fumant.

Sur le cadmium acheté aux fins de galvanoplastie/ finition des métaux, seulement 90% se retrouvent dans les produits et 10% sont donc perdus au cours du processus de galvanisation. On a signalé des concentrations élevées de cadmium dans les déchets de galvanisation. Le cadmium peut, dans l'industrie galvanoplastique, être ôté des eaux usées grâce à diverses sortes de résines échangeuses d'ions et absorbantes. Les rejets de l'industrie galvanoplastique servent pour l'acier récupéré ou bien sont éliminés dans des remblais sanitaires.

Pigments

Les pigments cadmiques comprennent le sulfure de cadmium, les sélénures de cadmium et des mélanges avec d'autres métaux (comme Zn, Hg, etc.). Les sulfures donnent des colorants jaunes et les sélénures des colorants marron. Les mélanges donnent toute la gamme de colorants, du jaune au marron en passant par l'orange et le rouge. Les pigments cadmiques sont appréciés en raison de leur brillance et de leur stabilité à la chaleur (jusqu'à 600°C) et de leur bonne résistance à la lumière, aux intempéries et aux alcalins.

Lors de la production de pigments jaunes (sulfure de cadmium/sulfure de zinc), le cadmium métallique est mis en solution avec un acide minéral, on y ajoute un sel de zinc à une quantité qui est fonction de la nuance désirée. Le cadmium est alors précipité sous forme de sulfure de cadmium, ou d'un mélange de sulfure de zinc/sulfure de cadmium, en utilisant une solution de sulfure de sodium. Un autre procédé consiste à précipiter le cadmium et le zinc en solution sous forme de carbonate, lequel est alors mis à réagir avec le sulfure de sodium afin d'obtenir un précipité de pigment sulfuré requis, ce procédé reposant sur le produit de plus faible solubilité du sulfure par rapport au carbonate afin d'obtenir un précipité plus finement granuleux. D'autres colorants sont fabriqués d'une manière analogue. Un ancien procédé comporte le chauffage d'oxyde de cadmium avec du sulfure et la calcination des pigments solides (OECD, 1975).

La principale utilisation des pigments cadmiques dans l'industrie des matières plastiques concerne la production de plastiques de volume important (polyéthylène, polypropylène, polystyrène, ABS et CPV). Dans la plupart des cas, il est possible de remplacer le cadmium sans aucun préjudice. Environ 15% des pigments cadmiques sont utilisés dans l'ingénierie des plastiques (polyamides). Ceux-ci sont plus difficiles à remplacer en raison de la température plus élevée de traitement. Les pigments cadmiques sont normalement présents à des concentrations comprises entre 0,1 et 1,0% du poids de la base polymère.

Stabilisants

Les stabilisants cadmiques servent à protéger les matières synthétiques - presque exclusivement les chlorures de polyvinyle - contre la dégradation. Ils sont utilisés dans les CPV tant rigides que flexibles.

La production de stabilisants s'effectue en système clos. L'oxyde ou l'hydroxyde de cadmium est dissous dans un acide (par exemple, l'acide stéarique ou laurique) et l'eau formée par la réaction est ôtée.

Les stabilisants peuvent se présenter sous une forme solide ou liquide. La teneur en cadmium d'un article fini en CPV est d'environ 0,5% quand on a recours à des stabilisants liquides, et de 0,2% quand on a recours à des stabilisants solides (Ernst, 1982).

Dans les stabilisants, le cadmium peut, jusqu'à un certain point, être remplacé par le zinc, le plomb ou l'étain. Pour certains produits constitués de CPV flexible à usage extérieur (film de CPV; glaces et revêtements en plastique dans la navigation), il n'a pas encore été possible de remplacer le cadmium sans occasionner une baisse importante de la qualité. D'autres exemples de produits constitués de CPV rigides comprennent: plaques, canalisations, disques et raccords. Parmi les produits flexibles à usage intérieur, on citera: câbles électriques, tuyaux, revêtements de sol, film protecteur en menuiserie, garnissage intérieur des automobiles.

Les rejets cadmiques imputables à ces produits ne surviennent pas tellement au moment de la fabrication mais le problème se pose lors de l'élimination finale de ces produits.

Piles/accumulateurs nickel-cadmium

La production d'accumulateurs nickel-cadmium est le secteur industriel qui consomme le plus de cadmium. Les accumulateurs Ni-Cd comportent une cathode en oxyde de nickel et une anode en cadmium, et ils ont pour électrolyte de la potasse caustique.

Il y a deux types d'accumulateurs Ni-Cd: à éléments plaques-alvéoles et à éléments scellés (plaques frittées). La quantité de cadmium d'un accumulateur Ni-Cd moyen (à éléments plaques-alvéoles) est approximativement de 5%. Les accumulateurs Ni-Cd ouverts sont principalement utilisés dans l'industrie et ils peuvent être recyclés. Le cadmium des accumulateurs Ni-Cd peut être récupéré soit par dissolution dans l'acide sulfurique suivie de la séparation du nickel et du cadmium sur la base de leur formation de complexes amines, soit par fusion des accumulateurs avec un agent réducteur puis distillation du cadmium (OECD, 1975). Les piles Ni-Cd étanches sont utilisées dans le matériel photo, les mini-ordinateurs, le matériel radio.

Alliages

Le cadmium associé à d'autres métaux (nickel, cuivre, argent, zinc) a une résistance mécanique et thermique meilleure et il est de ce fait utilisé pour les alliages de renforcement et soumis à des températures très élevées, d'où son application dans le matériel aéronautique, militaire et électronique. Le cuivre et le cadmium produisent un alliage à haute température qui est parfois utilisé dans les radiateurs auto (approximativement 0,2% de Cd).

Les métaux comme le bismuth, le plomb et l'étain, combinés avec le cadmium, produisent un alliage à faible point de fusion qui est utilisé dans les bouchons de sécurité et les avertisseurs d'incendie.

Les alliages cadmium-zinc sont particulièrement utilisés pour souder l'aluminium.

Dans certains matériels aéronautiques et militaires névralgiques il est jusqu'à présent difficile de remplacer le cadmium sans avoir une perte de la qualité.

La fabrication d'alliages est une source de rejets de cadmium; le recyclage des produits usagés peut également poser un problème.

Utilisations diverses

Le cadmium est également utilisé dans diverses industries; on citera notamment:

- l'industrie du caoutchouc où l'on utilise l'oxyde de cadmium comme activateur dans le séchage du caoutchouc;
- l'industrie pétrochimique qui produit des huiles moteur à teneur en cadmium;
- l'industrie chimique, pour la production de fongicides destinés aux terrains de golf;
- les réacteurs nucléaires dont les barres de contrôle contiennent du cadmium.

La fabrication des produits suivants entraîne également des rejets de cadmium: cellules photo-électriques, piles étalons Weston, produits antiseptiques, insecticides, films photographiques, flashes au magnésium, céramique, tubes de télévision, cadrans de réveil, écrans fluorescents aux rayons X, détergents à base de phosphate.

Engrais

Dans les engrais phosphatés, le cadmium provient de la matière première, phosphate brut et apatite. La concentration de cadmium dans la roche de phosphate varie de 5 à 300 ppm selon l'origine de celle-ci.

La dispersion du cadmium dans l'environnement terrestre, puis dans les eaux réceptrices par le biais des engrais industriels, s'est avérée être considérable. Le tableau V indique l'apport aux terres agricoles à partir de diverses sources, en Suède.

La première méthode d'obtention de l'acide phosphorique consiste à traiter la roche phosphatée par l'acide sulfurique, ce qui amène une précipitation de sulfate de calcium avec libération d'acide phosphorique. Les nitrophosphates sont produits par acidulation de roche phosphatée afin d'obtenir une solution qui puisse être soumise à une forme de traitement préalable avant d'être utilisée pour la fabrication d'acide phosphorique, en vue d'ôter certaines impuretés. Les techniques varient en fonction du type de roche et elles peuvent comprendre le lavage, le tamisage, la flottation et la calcination.

Tableau V

Apport de cadmium aux terres agricoles à partir de diverses sources.
(Comité suédois pour la protection de l'environnement, 1987).

Source	Cadmium, Kg/an	Pourcentage
Engrais phosphatés	5.000	48
Engrais stables	800	8
Boues d'égout	500	5
Chaux	100	1
Retombées atmosphériques	4.000	38

La figure 2 représente schématiquement le cycle de production des engrais phosphatés.

Les fabricants d'engrais peuvent réduire la teneur en cadmium de leurs produits en choisissant du phosphate brut à faible teneur en cadmium.

La recherche d'améliorations à apporter au procédé de base a conduit à divers nouveaux procédés de fabrication des engrais. Selon le procédé en cause, le cadmium peut être ôté à différents stades de celui-ci. Une société suédoise (SUPRA) a obtenu des résultats prometteurs à une usine pilote en utilisant l'extraction liquide-liquide (voir page 17) pour ôter le cadmium de l'acide phosphorique. Cette technique de contrôle n'est réalisable que pour les engrais à base d'azote-phosphore (NP) et d'azote-phosphore-potassium (NPK).

Les émissions de cadmium provenant de la production d'engrais dépendent du procédé utilisé. D'une façon générale, les émissions dans l'eau sont plus faibles avec les divers procédés secs. On estime que la majeure partie du cadmium du phosphate minéral se retrouve dans l'engrais obtenu, qu'il soit également à base d'azote-phosphore (NP) ou d'azote-phosphore-potassium (NPK).

La teneur en cadmium du gypse tourne autour de 5 à 10%. La principale voie d'élimination du gypse est l'immersion dans les eaux côtières. Toutefois, une partie est récupérée et utilisée par les entreprises de construction (Hutton, 1982).

3.3 Techniques d'épuration des eaux usées contenant du cadmium

La technique d'élimination du cadmium des eaux usées industrielles est bien établie. Dans le choix de la méthode, d'importants facteurs entrent en jeu, à savoir: a) quelle est la concentration du cadmium en solution? b) y-a-t-il d'autres métaux lourds? et c) le cadmium sera-il reutilisé?

Les principales techniques actuellement disponibles reposent toutes sur des méthodes physico-chimiques telles que:

- échange d'ions;
- osmose inverse, dialyse et électrodialyse;
- adsorption sur du carbone activé ou sur d'autres matières adsorbantes;

- évaporation;
- méthodes électrolytiques;
- méthodes diverses telles que congélation, flottation ionique, extraction liquide-liquide et ultrafiltration.

Précipitation

La précipitation est un procédé classique de décontamination de l'eau. En raison des conditions de pH, ces méthodes s'appliquent principalement à l'épuration des eaux usées.

La précipitation du cadmium par le carbonate de sodium (soude) permet d'obtenir de bons niveaux d'épuration à un pH variant de 9,5 à 10. Le traitement au sulfure est particulièrement indiqué quand le cadmium est présent sous forme de complexes formés avec des agents tels que l'ammoniaque. Les matières particulaires véhiculées en solution peuvent être solubilisées dans de l'acide dilué, puis traitées par l'une de ces méthodes ou éliminées dans des bassins de décantation, ou bien encore traitées par des agents épaississants et éliminées comme des matières solides.

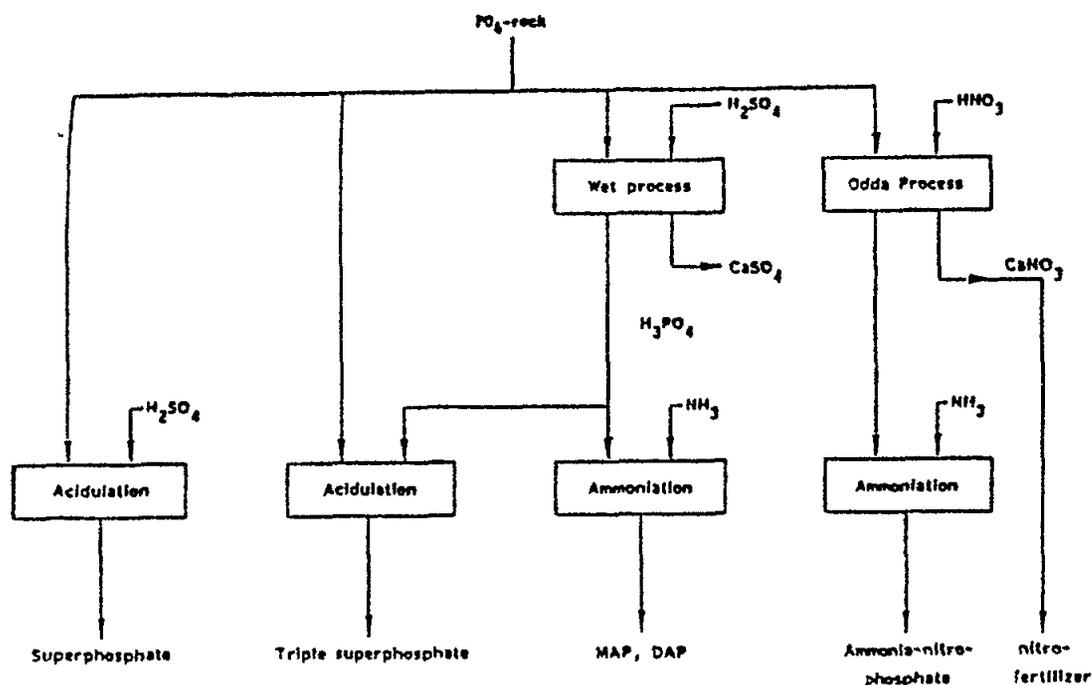


Fig. 2 Représentation schématique de la production des engrais phosphatés (d'après Deroutte et Porta, 1982). MAP = phosphate monoammoniacal; DAP = phosphate diammoniacal

Résines échangeuses d'ions

L'échange d'ions est un moyen efficace d'ôter les métaux lourds des effluents industriels. Il existe toute une série de résines qui s'appliquent spécifiquement à divers métaux. Un certain nombre de résines ôtant électivement les ions cadmium des solutions contenant une grande variété d'autres ions sont mentionnées dans la littérature.

Le cadmium est très fréquemment ôté des eaux usées provenant de l'industrie galvanoplastique grâce à différentes sortes de résines échangeuses d'ions et adsorbantes.

Il a également été fait état de la récupération du cadmium à partir des résidus d'extraction minière en utilisant des résines échangeuses de cations fortement acides (Deroutte et Porta, 1982).

Pour les résines échangeuses d'ions convenant à l'épuration élective des composés cadmiques présents dans les déchets photographiques à faible teneur en cadmium (environ 4 ppm), on a signalé un rendement d'adsorption de 85 à 97% (Deroutte et Porta, 1982).

Osmose inverse et électrodialyse

L'osmose inverse est un système de traitement utilisant des membranes semi-perméables pour obtenir un filtrat clair et un concentré contenant le métal à récupérer. Le concentré, qui peut renfermer toutes les impuretés métalliques résiduelles, peut alors se prêter à un procédé d'élimination. Le système fonctionne sous des pressions atteignant jusqu'à 600 psi et il a été utilisé efficacement dans l'industrie galvanoplastique.

Flottation ionique

La flottation ionique constitue l'une des techniques de séparation ayant fait l'objet de recherches et de développements. Elle consiste à combiner un réactif tension-actif. En faisant barboter un gaz inerte (l'air généralement) dans la solution au moyen d'un fin distributeur de gaz, on obtient une interface air-solution plus importante (Deroutte et Porta, 1982).

Adsorption sur carbone activé

Un certain nombre de chercheurs ont mentionné l'utilisation du carbone activé afin de capter les ions cadmium des solutions. Les données publiées dans la littérature indiquent que les capacités d'adsorption sur carbone activé sont de l'ordre de 5 à 10 mg Cd g⁻¹ de carbone activé pour des concentrations résiduelles d'environ 1 ppm, à condition d'avoir affaire à des solutions basiques et d'utiliser les meilleurs carbones activés disponibles sur le marché (Deroutte et Porta, 1982).

Electrodéposition

L'élimination électrolytique de métaux de solutions acides est réalisée depuis plusieurs années, principalement dans les usines de traitement du cuivre. Les procédés classiques d'électrodéposition sont plutôt inefficaces avec des solutions qui se caractérisent par de faibles concentrations de l'ion métallique à éliminer.

La plupart des procédés électrochimiques sont limités par les taux de transfert de masse et, lors de ces dernières années, on s'est employé à mettre au point des réacteurs offrant de meilleurs taux de transfert, comme les réacteurs à fond fluidifié, à fond garni et autres réacteurs particuliers à trois dimensions. Néanmoins, il semble que la récupération électrolytique des impuretés métalliques par des électrodes à trois dimensions ne soit techniquement séduisante que dans une gamme de concentrations allant de quelques g l^{-1} à environ 50 ppm (Deroutte et Porta, 1982).

La mise au point au Canada, par la société USA Reactors Limited, d'un réacteur à carbone à fond fibreux utilisant des électrodes de grande surface dans le cas particulier de déchets cyanurés provenant d'opérations galvanoplastiques (EPA, 1981) paraît couronnée de succès. On s'est aperçu que ce procédé permet d'obtenir une électro-oxydation et une destruction plus efficaces des cyanures et des complexes cyanurés métalliques que le procédé classique existant de chloruration alcaline. Les cyanures libres et les complexes cyanurés de zinc, de cuivre et de cadmium peuvent être complètement détruits, si bien qu'après traitement on ne peut plus déceler de cyanures dans l'effluent. Les métaux lourds, y compris les complexes cadmiques de divers agents chélateurs peuvent subir une électro-réduction et le cadmium est récupéré à la cathode sans soulever de problème de traitement, assèchement et élimination des boues. Le procédé de la société USA Reactors permet de récupérer 99,6% du cadmium entraîné dans le bain de galvanisation (12 g Cd l^{-1}). L'apport de cadmium à l'effluent final de l'usine à partir de cette source est égal à 0,03 ppm (Yost, 1979).

Extraction par solvant

L'extraction par solvant ou extraction liquide-liquide repose sur le principe selon lequel un soluté peut se répartir lui-même dans un certain rapport entre deux solvants non miscibles dont l'un est habituellement l'eau et l'autre un solvant organique.

Dans certains cas, le soluté peut être plus ou moins complètement transféré dans la phase organique. Il est nécessaire de recourir à un agent d'extraction (Deroutte et Porta, 1982). Cette technique peut servir à épurer le cadmium de l'acide phosphorique.

Le tableau VI indique les résultats obtenus en recourant aux différentes techniques de traitement des eaux usées contenant du cadmium.

4. NIVEAUX DE CADMIUM EN MEDITERRANEE

4.1 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). Reconnaisant 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

Tableau VI

Résultats obtenus à l'aide des diverses techniques d'épuration du cadmium des eaux usées. (Source: US EPA, 1981).

Procédé de traitement	Gamme d'élimination en %	Gamme de concent. dans l'effluent (ug l ⁻¹)
Adsorption sur carbone activé		
- granuleux	76 - 95	1,5- 40
- pulvérisé	NM	1,5- 10
Oxydation chimique		
- ozone	NM	2 -250
Précipitation chimique avec décantation		
- chaux	0 - 99	ND - 80
- alun	38 - 88	12 - 47
- polymère/non spécifié	0 - 99	5 -100
- FeCl ₃	NM	2
- carbonate de sodium	67 - 99	1 - 5
- hydroxyde de sodium	22 - 99	ND -930
- précipitants combinés	11 - 99	ND - 80
Précipitation chimique avec filtration	0 - 99	ND - 19
Réduction chimique	NM	BDL- 2
Coagulation et flocculation	99	BDL- 10
Filtration	0 - 99	ND - 97
Flottation	0 - 99*	BDL- 72
Séparation des hydrocarbures	98	BDL-200
Osmose inverse	0 - 60	0,5-48
Décantation	0 - 99	BDL-200
Ultrafiltration	67 - 93	BDL-200
Boues activées	0 - 99	BDL- 13
Lagunes		
- aérées		2

BDL= en dessous du seuil de détection; ND= non décelé; NM= non significatif.

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 $15,1 \text{ } \mu\text{mol kg}^{-1}$ 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 $1,32 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ 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 puisque les différences dans les concentrations de cadmium communiquées peuvent être importantes. 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. 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 fiables.

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. Quand ils communiquent leurs données, les auteurs doivent spécifier les résultats de leur inter-étalonnage ou fournir 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.

4.2 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 VII). Arnold et al. (1983) communiquent, pour la méditerranée occidentale, des concentrations moyennes atmosphériques de 0,45 ng Cd m⁻³ d'après les données recueillies lors de la croisière scientifique ETNA 1980, mais les concentrations récapitulées par le GESAMP (1989) pour diverses croisières et deux sites de surveillance en Corse varient de 0,86 à 1,9 ng m⁻³.

Dans les zones hors-Méditerranée, on a relevé au-dessus de la mer des concentrations qui variaient de 0,003 à 0,62 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. Une estimation plus récente faite par le GESAMP (1989) pour le taux de dépôt de Cd au dessus de la Méditerranée occidentale donne une valeur de 100 ng/cm²/an et le dépôt total de Cd au dessus du bassin nord-ouest de la Méditerranée (5x10⁵ km²) a été estimé à 500 tonnes/an, ce qui représente 19% des émissions totales de cadmium estimées par Pacyna et al. (1984) pour l'Europe.

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.

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.

4.3 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,

Tableau VII

Concentrations atmosphériques de cadmium (ng m^{-3})
au-dessus de la Méditerranée (GESAMP, 1985).

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

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 ug 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. 3). De 0 à 500 m de profondeur, les concentrations de cadmium augmentent d'environ 0,002 ug Cd l^{-1} en surface à environ 0,02 ug 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 ug l^{-1} en surface et qui culminent à 0,012 ug 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 ug 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 ug Cd l^{-1} , tandis que dans la station de l'Atlantique on enregistrait une hausse marquée à 0,01 ug Cd l^{-1} .

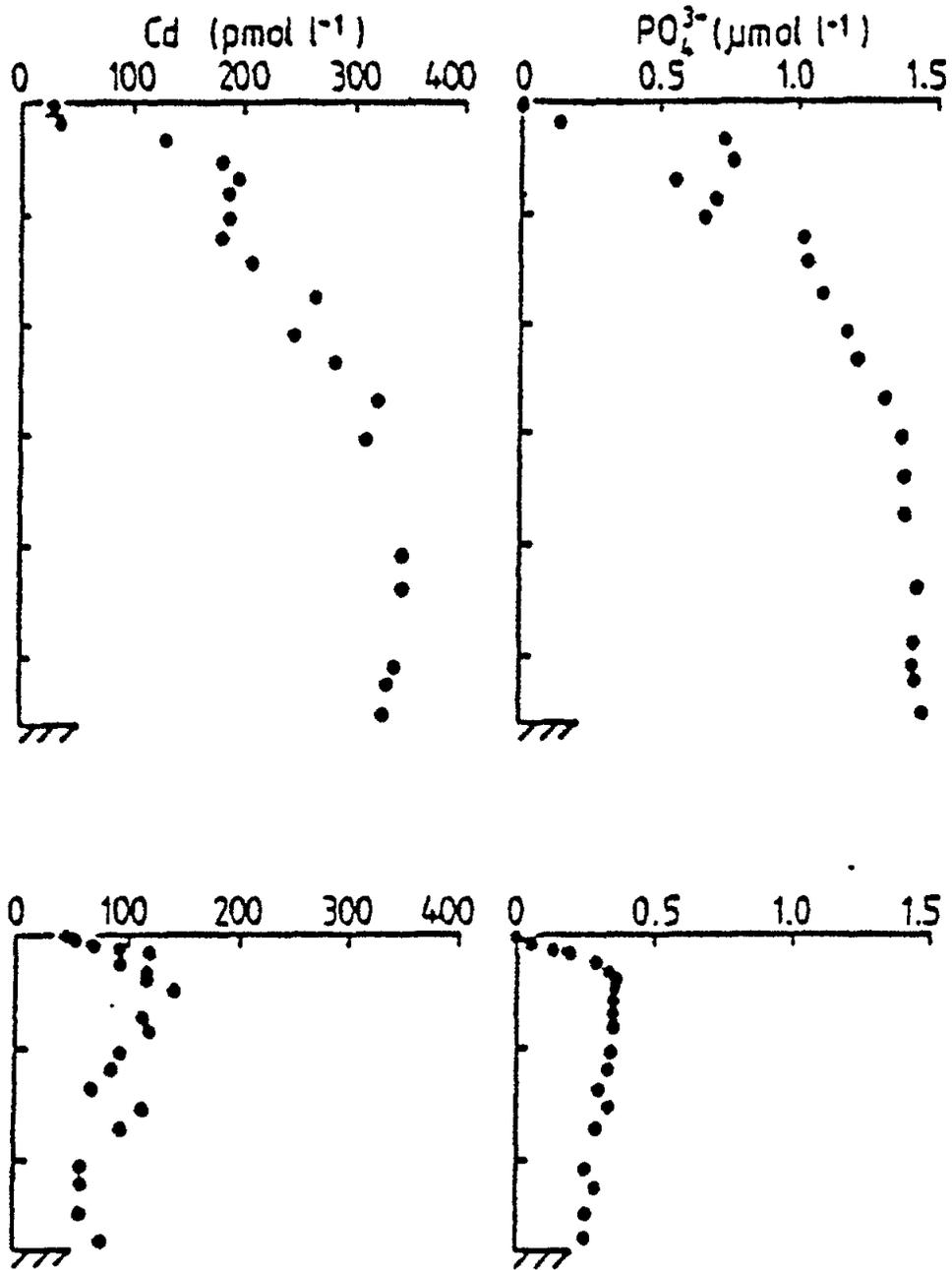


Fig. 3 Profils verticaux de cadmium dissous et de phosphate réactif (Statham et al., 1985) (les courbes du haut ont trait à des stations de l'Atlantique; celles du bas à des stations de la Méditerranée).

Dans la station du détroit de Gibraltar, la hausse n'était pas aussi importante (fig. 4). A titre de comparaison, Bruland et al. (1978) ont constaté un appauvrissement qui débutait à $0,015 \text{ ug Cd l}^{-1}$ à la surface d'une station du Pacifique Nord-Est, puis la concentration atteignait environ $0,1 \text{ ug l}^{-1}$ 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 VIII 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.

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 $0,15 \text{ ug l}^{-1}$, avec une moyenne de $0,13 \pm 0,02 \text{ ug l}^{-1}$ 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 $0,10 \text{ ug l}^{-1}$). En mer Tyrrhénienne, les teneurs en Cd des eaux superficielles varient de $0,05$ à $0,09 \text{ ug l}^{-1}$ (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 $0,017 \pm 0,007 \text{ ug Cd l}^{-1}$.

Le CIEM (1980) a fait état de valeurs comprises entre $0,001$ et $0,10 \text{ ug l}^{-1}$ 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 $1,4 \text{ ug l}^{-1}$, soit considérablement accrues par rapport aux valeurs de $0,004$ à $0,017 \text{ ug l}^{-1}$ récemment communiquées pour les eaux de pleine mer, en Méditerranée (tableau IX). 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 IX).

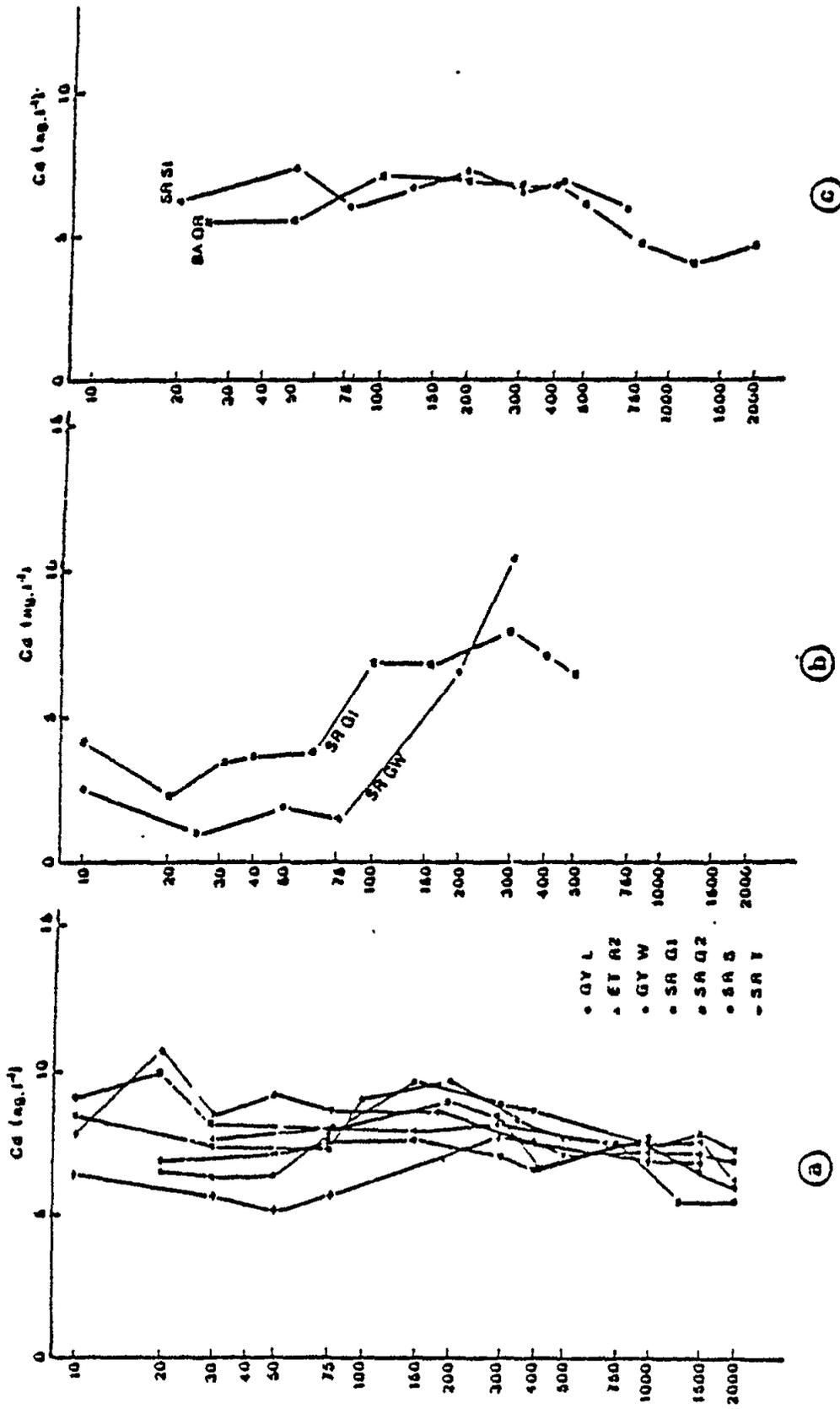


Fig. 4 Répartition verticale du cadmium: a) dans le bassin occidental; b) dans le détroit de Gibraltar (SRGI) et dans la partie attenante de l'Atlantique (SRGW, à 30 km au nord-ouest de Tanger); c) dans le détroit de Sicile (SRSI) et à 120 km au sud de Syracuse (BAOR) (Copin-Montegut et al., 1985)

Tableau VIII

Concentrations de cadmium dans des eaux du large en Méditerranée ($\mu\text{g l}^{-1}$).

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	Seritti <u>et al.</u> , 1986
		(0,0024-0,012)	
	particulaire	0,0012	Seritti <u>et al.</u> , 1986
		(0,00054-0,009)	
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.

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.

4.4 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.

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 HF-HClO₄-HNO₃ 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 µg g⁻¹ dans les sédiments de la mer Méditerranée (1978). Les données communiquées depuis 1978 sont résumées sur le tableau X. Il en ressort que les concentrations minimales oscillent de 0,1 à 10 µg 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 µg Cd g⁻¹. Frigiani et Girodani (1983) relèvent des concentrations de 0,5-2,5 µg g⁻¹ dans des sédiments proches du littoral, et Voutsinou-Taliadouri (1983) une valeur de 0,4 µg 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 µg 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 µg Cd g⁻¹ PS. Whitehead et al. (1985) ont avancé comme concentration naturelle une valeur de 0,15 µg Cd g⁻¹ PS de sédiment.

Tableau IX

Concentrations de cadmium dans les eaux côtières
de la Méditerranée ($\mu\text{g l}^{-1}$).

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 Particulaire	<0,002-1,4 0,06	Baffi <u>et al.</u> , 1983; 1984 "
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 "total" ASV	0,003 0,015	Branica <u>et al.</u> , 1985 Branica <u>et al.</u> , 1985
-zône côtière 1983-86	"ionique" ASV "total" ASV	0,01 0,017	Branica <u>et al.</u> , 1986 Branica <u>et al.</u> , 1986
VI			
-Côtes de Sicile	Dissous Particulaire	0,01-0,47 0,02-0,13	Alpha <u>et al.</u> , 1982
VIII			
-Golfe Saronique, Grèce	ASV	0,15-0,70	Huynh-Ngoc et Zafiroopoulos, 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.

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 avaient des teneurs en cadmium environ 10 fois plus élevées que l'échantillon prélevé dans ce dernier cas quatre ans plus tôt (croisière de 1977). 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.

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 $\mu\text{g g}^{-1}$. Badie et al. (1983) ont tracé les courbes de niveau des concentrations de cadmium autour de l'embouchure du Rhône (fig. 5). 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 X). 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 X). Il ressort avec évidence des données que le cours de l'Axios constitue la principale source de cadmium. De très fortes concentrations (32-64 $\mu\text{g g}^{-1}$) 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.

4.5 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 $\mu\text{g Cd kg}^{-1}$ PS dans le muscle; de 20 à 130 $\mu\text{g Cd kg}^{-1}$ PS dans les gonades; de 50 à 280 $\mu\text{g Cd kg}^{-1}$ PS dans le rein; et de 500 à 1200 $\mu\text{g Cd kg}^{-1}$ 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.

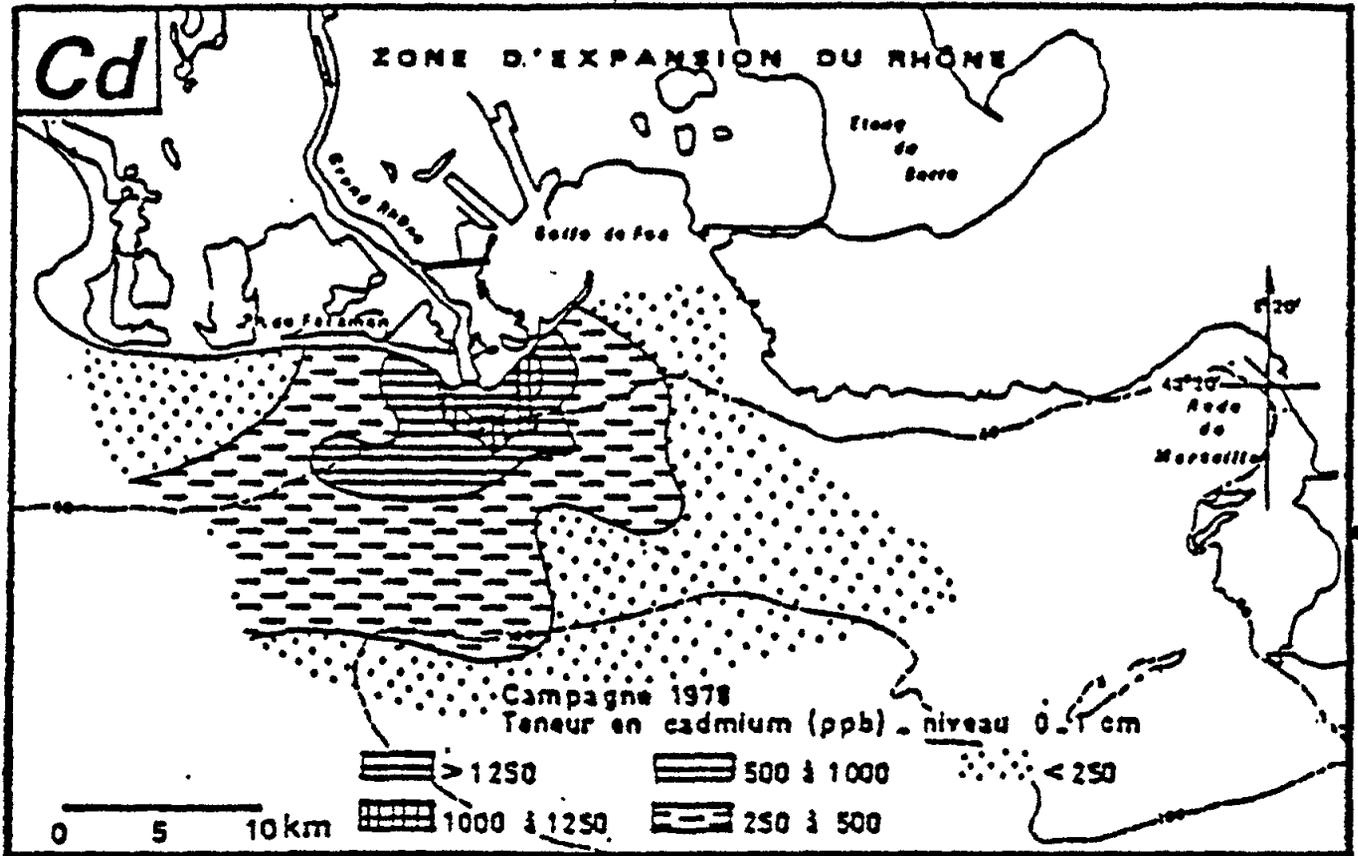


Fig. 5 Répartition horizontale du cadmium au large du delta du Rhône (Badie et al. 1983).

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 4.1). 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:

Tableau X

Concentrations de cadmium dans des sédiments de la Méditerranée ($\mu\text{g g}^{-1}$ 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	Donazzolo <u>et al.</u> , 1984a, 1984b
-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 X (suite)

Région	Méthode	Cd	Référence
<hr/>			
-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 Sockary, 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 Méditerranée	HNO ₃	1,3-4,8	Pecheanu, 1983
		2,8	Pecheanu, 1983
		0,1-2,3	PNUE, 1978
<hr/>			

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.

4.5.1 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 um) lors de croisières effectuées en 1975 et 1977, a relevé des moyennes qui variaient de 1,8 à 2,9 ug Cd g⁻¹ PS pour des zones pélagiques, avec des déterminations variant de 0,4 à 4,6 ug 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 ug Cd g⁻¹ PS pour les déterminations dans des spécimens individuels. Pour les euphausaciés, on enregistre de 0,4 à 0,66 ug Cd g⁻¹ PS. Pour Anomalocera patersoni, Policarpov et al. (1979) ont dosé 1,4 ug Cd g⁻¹ PS dans les mâles et 1,6 ug 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 um) dans le bassin liguro-provençal (n = 18), la moyenne était de 1,7 ug Cd g⁻¹ PS (fourchette: 0,5-3,4 ug 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 ug Cd g⁻¹ PS (fourchette: 1-4,9 ug Cd g⁻¹ PS).

4.5.2 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.

4.5.3 Crustacés

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

Tableau XI

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 XII

Niveaux de cadmium ($\mu\text{g kg}^{-1}$ 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
Crustacés se nourrissant d'invertébrés:			
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

4.5.4 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 $\mu\text{g kg}^{-1}$ PF (Tableaux XIII et XVI). Parmi les régions étudiées, la VI est celle qui présente la moyenne la plus faible ($38 \pm 6 \mu\text{g kg}^{-1}$). La plupart des valeurs sont inférieures à 250 $\mu\text{g kg}^{-1}$ et la moyenne obtenue dans les régions pour lesquelles on dispose de données (en excluant 5% des valeurs supérieures) s'établit à $120 \pm 80 \mu\text{g kg}^{-1}$, 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 $\mu\text{g Cd kg}^{-1}$ PS, soit environ 175 à 360 $\mu\text{g kg}^{-1}$ PF. Dans des études précédentes, Asso (1981) avait trouvé des concentrations s'échelonnant de 75 à 260 $\mu\text{g Cd kg}^{-1}$ 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.

4.5.5 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.

Tableau XIII

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

Les concentrations moyennes de cadmium relevées dans Mullus barbatus et dans d'autres poissons de la Méditerranée sont récapitulées sur les tableaux XIV et XV. 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.

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.

Tableau XIV

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

Région	Nombre d'échantillons	Moyenne	Intervalle de variation	
			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

Les tableaux XV et XVI 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 XVII).

4.5.6 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).

4.6 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 XVIII). Le fait que la concentration de cadmium trouvée dans Mullus barbatus ait été relevée 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).

Dans le golfe de Géra, à Mytilène, Grèce, les rejets de cadmium effectués par une tannerie (concentration dans l'effluent: 0,7 ug 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 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.

Tableau XV

Concentrations moyennes de cadmium dans des organismes marins de la Méditerranée (ug 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 XVI

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	710 +	360*		Tusnik & Planinc, 1986
	1983/1985	1160 +	650*	Koper St.5	
		1390 +	400*	Piran St.23	
		1310 +	310*	Piran St.27	
		1390 +	430*	Piran St.35	
	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 jacobus</u>		1015 +	60		
<u>Ostrea edulis</u>		730 +	40		
<u>Chlamys opercularis</u>		1180 +	60		
<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
<u>M. barbatus</u>	1985	120 +	90	Egée	Uysal et Tuncer, 1985 Hernandez <u>et al.</u> , 1986
	M	16,6		Valence/Cast.	
	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 XVII

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
<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

Tableau XVIII

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	M. gallopr.	D. trunc.	M. barbatus
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

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 metalloergothionéine 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 tricornutum est négligeable si le cadmium forme un complexe avec l'EDTA. Des cellules de P. tricornutum 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 μ M) 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 μ M); 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 Fround (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 ug Cd l^{-1} au-delà de laquelle il restait constant. Autrement dit, jusqu'à 4 ug Cd l^{-1} , la concentration de cadmium dans le plancton croît plus lentement que les concentrations d'exposition, mais au-delà de 4 ug Cd l^{-1} la concentration intra-planctonique croît proportionnellement à la concentration externe. Comme, à 4 ug 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 ug 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 ug 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 ug 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 radiomarkage 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. 6, 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 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 ug 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. 7). 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

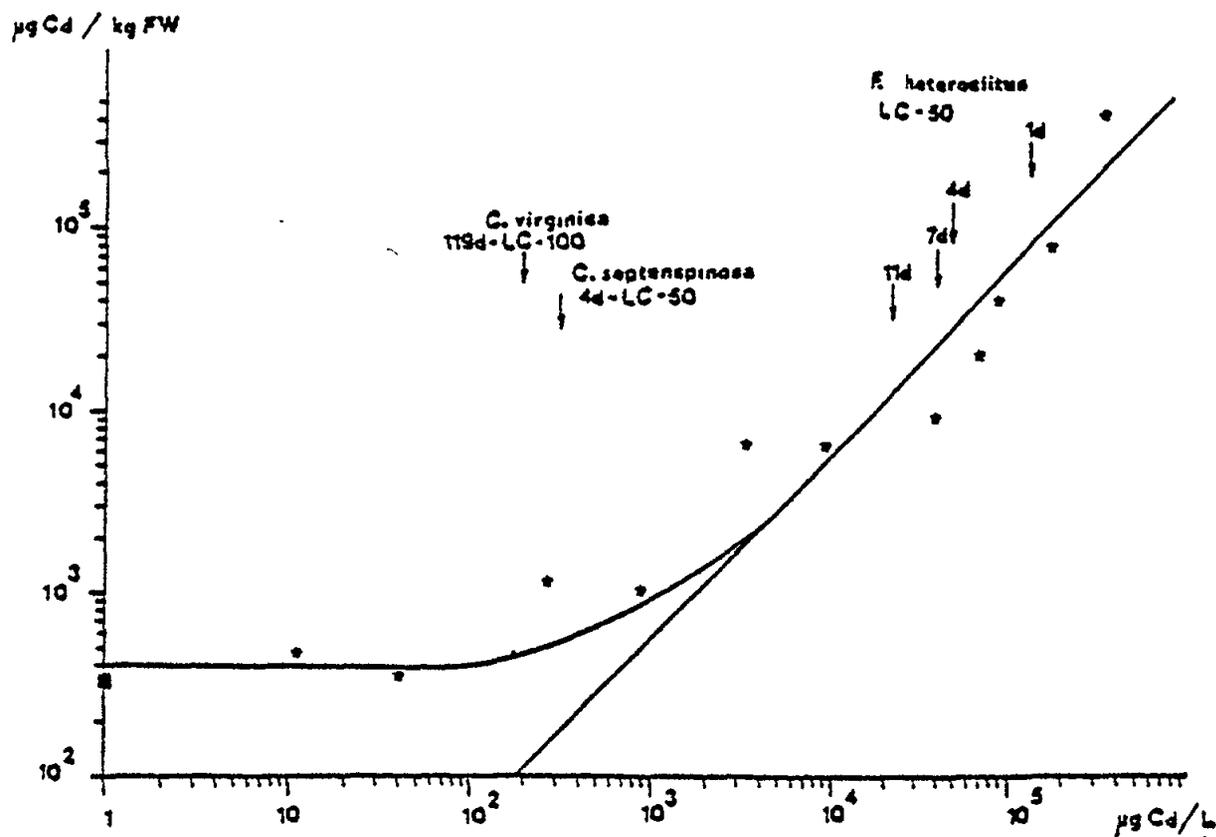


Fig. 6 Comparaison entre la concentration de cadmium dans l'eau de mer et la concentration dans le poisson *Fundulus heteroclitus*. Remarque: les flèches indiquent les diverses CL pour *F. heteroclitus*, *Crassostrea virginica* et *Crangon septemspinosa* (d'après Bernhard et Zattera (1975) étudiant des données d'Eisler (1971) et Eisler et al. (1972).

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.

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 XIX 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 particulières. 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 XIX). 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 XIX). 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 Muntteanu (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 XIX). 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.

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). On est encore relativement mal renseignés sur les données épidémiologiques et sur les données de relation dose-effet pour l'apport de cadmium provenant de diverses sources (OMS, 1976), ce qui explique pourquoi l'OMS n'a pas encore émis de critères sanitaires pour le cadmium en recourant

Tableau XIX

Effets à long terme du cadmium sur les biotes marins.

Concentr. en ug l ⁻¹	Espèce	Effet	Référence
<u>ALGUES</u>			
1	<u>Isochrysis galbana</u>	inhibition de la croissance	(1)
1,2	<u>Prorocentrum micans</u>	inhibition de la croissance	(2)
2	<u>Scrippsiella faeroense</u>	pas d'inhibition de la croissance	(3)
5	<u>Prorocentrum micans</u>	inhibition de la croissance	(4)
>10	<u>Prorocentrum micans</u>	augmentation de la vacuolisation et du nombre de lysosomes	(5)
10	<u>Scrippsiella faeroense</u>	inhibition de la croissance	(3)
10	4 plantes planctoniques	inhibition de la croissance	(6)
25	4 diatomées	pas d'inhibition de la croissance	(7)
25	<u>Skeletonema costatum</u>	réduction de la croissance *	(8)
<u>CRUSTACES</u>			
4,8	<u>Mysidopsis bahia</u> (myside)	pas d'effet	(9)
5	<u>Mysidopsis bahia</u>	pas d'effet	(10)
6,4	<u>Mysidopsis bahia</u>	reproduction réduite	(9)
10	<u>Eurypassopens depressus</u> (crabe)	mortalité accrue	(11)
10	<u>Mysidopsis bahia</u>	reproduction réduite	(10)
<u>MOLLUSQUES</u>			
5	<u>Crassostrea virginica</u> (huître)	larves, développement retardé	(12)
10	<u>Crassostrea margarita</u> (huître)	larves, développement retardé	(13)
5	<u>Mytilus edulis</u> (moule)	par d'effet	(14)
10	<u>Mytilus edulis</u>	croissance réduite	(14)
400	<u>Sepia officinalis</u> (sépia)	éclosion réduite de 50%	(15)
<u>POISSON</u>			
5	Hareng de la Baltique	larves éclosent plus tôt	(16)
5	<u>Pleuronates platessa</u> (plie)	larves écloses plus petites alimentation et taux de crois- sance réduits	(17)
5	<u>Platichthys flesus</u> (flet)	réduction du niveau sanguin de potassium et de calcium	(18)
10	<u>Fundulus heteroclitus</u> (choquemort)	inhibition de la régénération des nageoires	(19)
50	<u>Limanda limanda</u> (limande)	mortalité de 30%	(20)

* Le milieu contient du trométamol (TRIS)

(1) Li, 1980; (2) Kayser et Sperling, 1980; (3) Kayser, 1982; (4) Prevot, 1980; (5) Soyer et Prevot, 1981; (6) Fisher et al., 1984; (7) Fisher et Fround, 1980; (8) Berland et al., 1977; (9) Nimmo et al., 1978; (10) Gentile et al., 1982; (11) Mirkes et al., 1978; (12) Zarogian et Morrison, 1981; (13) Watling, 1982; (14) Stromgren, 1982; (15) Establier et Pascual, 1983; (16) Ojaveer et al., 1980; (17) Von Westernhagen et al., 1978; (18) Larsson et al., 1981; (19) Weis et Weis, 1976; (20) Von Westernhagen et al., 1980

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 présentaient 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 XX), 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.

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 XX), 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 XXI). 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. 8). 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 XX

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.

Tableau XXI

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

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 atteignant 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

8. EVALUATION DU RISQUE IMPUTABLE AU CADMIUM

8.1 Risque pour les biotes marins

Les données communiquées dans les récapitulations de Taylor (1981) et de l'IRPTC (1981) indiquent que le cadmium n'est pas très toxique dans de brefs délais d'exposition, et les CL₅₀ pour une large gamme d'espèces dépassent généralement 1 mg Cd l⁻¹. De même, les effets chroniques se manifestent habituellement pour des concentrations supérieures à 50 ug Cd l⁻¹ (GESAMP, 1984).

Toutefois, on a signalé que certaines espèces sont affectées par des concentrations de cadmium inférieures à 15 ug l⁻¹ et d'ordinaire après une exposition prolongée sous conditions de laboratoire. Ces données à long terme montrent que les algues marines sont les organismes les plus sensibles du milieu marin. Mais ces résultats sont d'une interprétation malaisée et il convient de procéder à des comparaisons avec les niveaux corporels dans les épreuves biologiques et dans les organismes vivants afin d'extrapoler les résultats expérimentaux aux conditions réelles de l'environnement.

Des concentrations de cadmium atteignant $1,4 \text{ ug l}^{-1}$ ont été signalées pour les eaux côtières de la Méditerranée (tableau IX) mais ces échantillons ont été prélevés près de Gênes et ne peuvent être représentatifs de la région. Si l'on envisage les valeurs consignées sur les tableaux IX et XIX, on peut estimer qu'une valeur de $0,5 \text{ ug Cd l}^{-1}$ devrait être sans risque pour la vie marine.

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, de la part de la communauté scientifique internationale. Deux instances de réglementation des Etats Unis ont encouragé la FAO et l'OMS à réévaluer l'apport hebdomadaire tolérable provisoire pour l'adulte qu'elles considèrent comme extrêmement prudent et à établir un apport analogue pour les nouveaux nés et les enfants, étant donné la nature cumulative du cadmium dans l'organisme, son absorption plus importante chez les jeunes et la période de temps prolongée où peuvent apparaître des lésions renales induites par le cadmium. En revanche certains experts considèrent l'apport hebdomadaire tolérable provisoire trop élevé (section 7.1) et ils estiment 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 XXII 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.

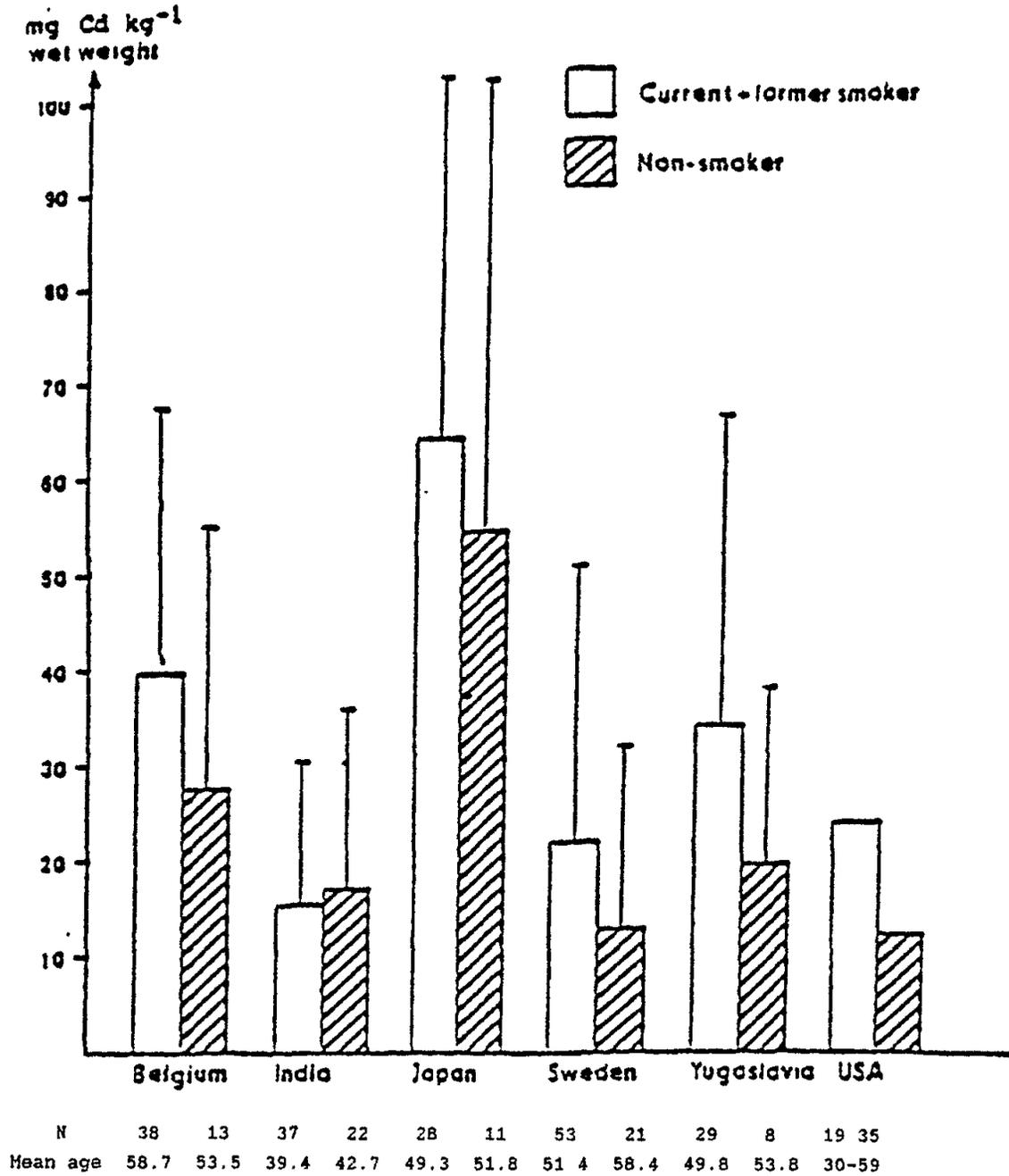


Fig. 8 Concentration de Cd dans le cortex rénal (moyennes géométriques avec 1,28 fois l'écart type géométrique indiqué) en relation avec les habitudes tabagiques parmi des sujets (agés de 30 à 69 ans) étudiés en Belgique, en Inde, au Japon et en Yougoslavie. Le nombre de fumeurs (y compris les anciens fumeurs) et de non-fumeurs ainsi que l'âge moyen des sujets dans chaque sous-groupe sont indiqués sous les barres (GESAMP, 1984).

Tableau XXII

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	nbre 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 XXIII 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 $0,15 \text{ mg Cd kg}^{-1}$ 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.

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 $1 \text{ ug Cd ionique l}^{-1}$ 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. 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.

Tableau XXIII

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

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

Les Structures focales nationales ont communiqué les renseignements sur les dispositions existant au niveau national en Méditerranée. Au niveau international, les seules dispositions s'appliquant également aux pays méditerranéens sont celles de la Communauté économique européenne et elles figurent à la section 10.2

10.1 Dispositions existant au niveau national

Le tableau XXIV résume les renseignements communiqués par les Coordonnateurs nationaux pour le MED POL au sujet des niveaux maximaux admissibles de cadmium dans les produits de la mer qui sont en vigueur dans les divers pays méditerranéens. Le tableau XXV recense les données reçues sur les critères de qualité de l'eau et les normes d'effluent en vigueur.

Tableau XXIV

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

Pays	Année d'entrée en vigueur	Concentration maximum admissible	Observations
Albanie	*	*	
Algérie	*	*	
Chypre	-	Non	
Communauté européenne	-	Non	
Egypte	*	*	
Espagne	*	*	
France	*	*	
Grèce	*	*	
Israël			
Italie	*	2 mg kg ⁻¹	valeur indicative pour les céphalopodes
Liban	*	*	
Libye	*	*	
Malte	-	Non	

Tableau XXIV (suite)

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

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

Tableau XXV

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 XXV (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			20	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

- = sans objet

Non= pas de critères ou normes

10.2 Dispositions existant au niveau international

La Communauté européenne a émis en 1983 une Directive du Conseil relative aux valeurs limites et objectifs de qualité pour les rejets de cadmium (83/513/CEE) dans le cadre de la Directive 76/464/CEE qui concerne la pollution occasionnée par certaines substances dangereuses rejetées dans le milieu aquatique. Les annexes I à IV de cette Directive figurent sur le tableau XXVI. A l'annexe I il y a des valeurs limites spécifiques à chaque secteur industriel que les Etats membres sont tenus d'appliquer à moins qu'ils ne choisissent d'utiliser les objectifs de qualité de l'annexe II. La Directive ne spécifie aucune valeur limite pour les industries fabriquant de l'acide phosphorique et/ou des engrais phosphatés à partir de roches phosphatées, mais cela ne dégage pas les pays de leur obligation de fixer des normes d'émission pour ces rejets.

Tableau XXVI

Annexe I à IV de la Directive du Conseil 83/513/CEE en date du 26 septembre 1983 sur les valeurs limites et les objectifs de qualité pour les réjets de cadmium (J.O.L 291 du 24/10/83).

Annexe I

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⁾

(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.

Tableau XXVI (suite)

Secteur industriel ⁽¹⁾	Unité de mesure	Valeurs limites à respecter à partir du	
		1.1.1986	1.1.1989 ⁽²⁾
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)
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⁾		-	-

(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 XXVI (suite)

(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'électrodéposition 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.

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'électrodéposition, une procédure de contrôle simplifiée ne peut être instaurée que si l'ensemble des cuves d'électrodéposition représente un volume inférieur à 1,5 m³.

Tableau XXVI (suite)

Annexe II

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) objectif(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.

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;

⁽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 XXVI (suite)

- 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.

Annexe III

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 $\pm 20\%$.

⁽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 XXVI (suite)

Annexe IV

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,
 - 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 le type de produit, de 0,1 à 1,5 mg Cd kg⁻¹). L'Italie a une limite indicative de 2 mg kg⁻¹ pour les céphalopodes. 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").

A la section 8.1, cette valeur a été estimée à 0,5 ug (Cd total) l⁻¹.

En prenant en compte le coefficient de dilution et le fait que l'on emploie des diffuseurs à jet dans l'effluent, on peut tolérer dans cet effluent une concentration maximale de 0,2 mg Cd l⁻¹.

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 maximale 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 0,5 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 à 50% au dessus des 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'avèreraient 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. 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.
- Aded, 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.
- AIEA (1978), Trace element measurements on sea plant (SP-M-1) and copepod (MA-A-1) (Supplement). Progr. Rep. no. 19 Intercalibration on analytical methods on marine environmental samples. Monaco: Intern. Lab. Marine Radioactivity (mimeographed).
- AIEA (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).

- AIEA (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/R1/126)
- 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 Réun. 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 Skeletonema 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. Chopnich, 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 Réun.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 Réun.CIESM, 29(7):109-110.
- Breder, R., H. W. Nurenberg and M. Stoeppler (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/PNUE (1975), Report of the FAO(GFCM)/UNEP expert consultation of the joint coordination project of pollution in the Mediterranean. FAO: Rome 42 p.
- FAO/OMS (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. 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.
- 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.
- 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.
- GESAMP (1989), The atmospheric input of trace species to the World Ocean. Rep. Stud. GESAMP, (in press).
- 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 R. Fukai (1979), Levels of trace metals in open Mediterranean surface waters - a summary report. Journ. Etud. Pollut. CIESM, 4(1978):171-175.
- Huyng-Ngoc, L. and D. Zafiroopoulos (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.
- 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, Tautoglabrus 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.
- 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).
- 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.
- 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.
- OECD (1975), Cadmium and the Environment: Toxicity, economy, control, Environment Directorate, Organization for Economic Co-operation and Development, Paris.
- 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.
- OMS (1976), Environmental health criteria for cadmium. Interim report. WHO, Geneva, document EHE/EHC/79.20.
- OMS GROUPE D'ETUDE (1980), Recommended health-based limits in occupational exposure to heavy metals. Geneva: WHO Techn. Rep. Ser. 647.
- 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.

- Pacyna, J.M., A. Semb and J.E. Hanssen (1984), Emission and long-range transport of trace elements in Europe. Tellus, 36B, 163-174.
- 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.
- PNUE (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
- PNUE/FAO/OMS (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.
- PNUE/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.
- 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, 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.
- 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.
- 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 Internal 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 Trieste. Rapp.P-V Réun.CIESM, 30(2):114 only.
- 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. (1983), Metal concentration in polluted and unpolluted Greek sediments: a comparative study. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):245-259.
- 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. 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.
- 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.
- Yost, K.J. (1979), Some aspects of cadmium flow in the U.S. Environmental Health Perspective, vol. 28, pp.5-16.
- 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.

PUBLICATIONS OF THE MAP TECHNICAL REPORTS SERIES

- No. 1 UNEP/IOC/WMO: Baseline studies and monitoring of oil and petroleum hydrocarbons in marine waters (MED POL I). MAP Technical Reports Series No. 1. UNEP, Athens 1986 (96 pages) (parts in English, French or Spanish only).
- No. 2 UNEP/FAO: Baseline studies and monitoring of metals, particularly mercury and cadmium, in marine organisms (MED POL II). MAP Technical Reports Series No. 2. UNEP, Athens 1986 (220 pages) (parts in English, French or Spanish only).
- No. 3 UNEP/FAO: Baseline studies and monitoring of DDT, PCBs and other chlorinated hydrocarbons in marine organisms (MED POL III). MAP Technical Reports Series No. 3. UNEP, Athens 1986 (128 pages) (parts in English, French or Spanish only).
- No. 4 UNEP/FAO: Research on the effects of pollutants on marine organisms and their populations (MED POL IV). MAP Technical Reports Series No. 4. UNEP, Athens 1986 (118 pages) (parts in English, French or Spanish only).
- No. 5 UNEP/FAO: Research on the effects of pollutants on marine communities and ecosystems (MED POL V). MAP Technical Reports Series No. 5. UNEP, Athens 1986 (146 pages) (parts in English or French only).
- No. 6 UNEP/IOC: Problems of coastal transport of pollutants (MED POL VI). MAP Technical Reports Series No. 6. UNEP, Athens 1986 (100 pages) (English only).
- No. 7 UNEP/WHO: Coastal water quality control (MED POL VII). MAP Technical Reports Series No. 7. UNEP, Athens 1986 (426 pages) (parts in English or French only).
- No. 8 UNEP/IAEA/IOC: Biogeochemical studies of selected pollutants in the open waters of the Mediterranean (MED POL VIII). MAP Technical Reports Series No. 8. UNEP, Athens 1986 (42 pages) (parts in English or French only).
- No. 8 UNEP: Biogeochemical studies of selected pollutants in the Add. open waters of the Mediterranean (MED POL VIII). Addendum, Greek Oceanographic Cruise 1980. MAP Technical Reports Series No. 8, Addendum. UNEP, Athens 1986 (66 pages) (English only).
- No. 9 UNEP: Co-ordinated Mediterranean pollution monitoring and research programme (MED POL - PHASE I). Final report. 1975- 1980. MAP Technical Reports Series No. 9. UNEP, Athens 1986 (276 pages) (English only).
- No. 10 UNEP: Research on the toxicity, persistence, bioaccumulation, carcinogenicity and mutagenicity of selected substances (Activity G). Final reports on projects dealing with toxicity (1983-85). MAP Technical Reports Series No. 10. UNEP, Athens 1987 (118 pages) (English only).

- No. 11 UNEP: Rehabilitation and reconstruction of Mediterranean historic settlements. Documents produced in the first stage of the Priority Action (1984-1985). MAP Technical Reports Series No. 11. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1986 (158 pages) (parts in English or French only).
- No. 12 UNEP: Water resources development of small Mediterranean islands and isolated coastal areas. Documents produced in the first stage of the Priority Action (1984-1985). MAP Technical Reports Series No. 12. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (162 pages) (parts in English or French only).
- No. 13 UNEP: Specific topics related to water resources development of large Mediterranean islands. Documents produced in the second phase of the Priority Action (1985-1986). MAP Technical Reports Series No. 13. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (162 pages) (parts in English or French only).
- No. 14 UNEP: Experience of Mediterranean historic towns in the integrated process of rehabilitation of urban and architectural heritage. Documents produced in the second phase of the Priority Action (1986). MAP Technical Reports Series No. 14. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (500 pages) (parts in English or French only).
- No. 15 UNEP: Environmental aspects of aquaculture development in the Mediterranean region. Documents produced in the period 1985- 1987. MAP Technical Reports Series No. 15. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (101 pages) (English only).
- No. 16 UNEP: Promotion of soil protection as an essential component of environmental protection in Mediterranean coastal zones. Selected documents (1985-1987). MAP Technical Reports Series No. 16. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (424 pages) (parts in English or French only).
- No. 17 UNEP: Seismic risk reduction in the Mediterranean region. Selected studies and documents (1985-1987). MAP Technical Reports Series No. 17. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (247 pages) (parts in English or French only).
- No. 18 UNEP/FAO/WHO: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by mercury and mercury compounds. MAP Technical Reports Series No. 18. UNEP, Athens 1987 (354 pages) (English and French).
- No. 19 UNEP/IOC: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by petroleum hydrocarbons. MAP Technical Reports Series No. 19. UNEP, Athens 1988 (130 pages) (English and French).

- No. 20 UNEP/WHO: Epidemiological studies related to Environmental Quality Criteria for bathing waters, shellfish-growing waters and edible marine organisms (Activity D). Final report on project on relationship between microbial quality of coastal seawater and health effects (1983-86). MAP Technical Reports Series No. 20. UNEP, Athens 1988 (156 pages) (English only).
- No. 21 UNEP/UNESCO/FAO: Eutrophication in the Mediterranean Sea: Receiving Capacity and Monitoring of Long term Effects. MAP Technical Reports Series No. 21. UNEP, Athens 1988 (200 pages) (parts in English or French only).
- No. 22 UNEP/FAO: Study of ecosystem modifications in areas influenced by pollutants (Activity I). MAP Technical Reports Series No. 22. UNEP, Athens 1988 (146 pages) (parts in English or French only).
- No. 23 UNEP: National Monitoring programme of Yugoslavia, Report for 1983-1986. MAP Technical Reports Series No. 23. UNEP, Athens 1988 (223 pages) (English only).
- No. 24 UNEP/FAO: Toxicity, persistence and bioaccumulation of selected substances to marine organisms (Activity G). MAP Technical Reports Series No. 24. UNEP, Athens 1988 (122 pages) (parts in English or French only).
- No. 25 UNEP: The Mediterranean Action plan in a Functional Perspective: A Quest for Law and Policy. MAP Technical Reports Series No. 25. UNEP, Athens 1988 (105 pages) (English only).
- No. 26 UNEP/IUCN: Directory of Marine and Coastal Protected Areas in the Mediterranean Region - part I Sites of biological and ecological value. MAP Technical Reports Series No. 26. UNEP, Athens 1989 (195 pages) (English only).
- No. 27 UNEP: Implications of Expected Climate Changes in the Mediterranean Region: An Overview. MAP Technical Reports Series No. 27. UNEP, Athens 1989 (52 pages) (English only).
- No. 28 UNEP: State of the Mediterranean Marine Environment. MAP Technical Reports Series No. 28. UNEP, Athens 1989 (221 pages) (English only).
- No. 29 UNEP: Bibliography on Effects of Climatic Change and related topics. MAP Technical Reports Series No. 29. UNEP, Athens 1989 (143 pages) (English only).
- No. 30 UNEP: Meteorological and Climatological Data from Surface and Upper Measurements for the Assessment of Atmospheric Transport and Deposition of Pollutants in the Mediterranean Basin: A Review. MAP Technical Reports Series No. 30. UNEP, Athens, 1989 (137 pages) (English only).
- No. 31 UNEP/WMO: Airborne Pollution of the Mediterranean Sea. Report and Proceedings of a WMO/UNEP Workshop. MAP Technical Reports Series No. 31. UNEP, Athens 1989 (243 pages) (parts in English or French only).

- No. 32 UNEP/FAO: Biogeochemical cycles of specific pollutants (Activity K). MAP Technical Reports Series No. 32. UNEP, Athens, 1989 (139 pages) (parts in English or French only).
- No. 33 UNEP/FAO/WHO/IAEA: Assessment of organotin compounds as marine pollutants in the Mediterranean. MAP Technical Reports Series No. 33. UNEP, Athens, 1989 (185 pages) (English and French).