



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 ZINC, COPPER AND THEIR COMPOUNDS**

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

by/par

M. Scoullos and V. Constantianos

MAP Technical Reports Series No. 105

In cooperation with:
En coopération avec:



WHO/OMS

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.

The first version of this document was prepared by Professor Michael Scoullou of the University of Athens with the assistance of Vangelis Constantianos. The overall technical responsibility was entrusted to FAO (Responsible Officer: G.P. Gabrielides).

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.

La première version du document a été préparée par M. Michael Scoullou (Université d'Athènes) en collaboration avec M. Vangelis Constantianos. La FAO a été chargée de la responsabilité technique de l'ouvrage (Responsable pour la FAO: G.P. Gabrielides).

© 1996 United Nations Environment Programme
P.O. Box 18019, Athens, Greece

ISBN 92-807-1597-4

This publication may be reproduced in whole or in part and in any form for educational or non-profit purposes without special permission from the copyright holder, provided acknowledgement of the source is made. UNEP would appreciate receiving a copy of any publication that uses this publication as a source.

No use of this publication may be made for resale or for any other commercial purpose whatsoever without prior permission in writing from UNEP.

For bibliographic purposes this volume may be cited as:

UNEP/FAO/WHO: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean sea by zinc, copper and their compounds. MAP Technical Reports Series No. 105. UNEP, Athens, 1996.

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 zinc, le cuivre et leurs composés. MAP Technical Reports Series No. 105. UNEP, Athens, 1996.

This volume is the one-hundred and fifth issue of the Mediterranean Action Plan Technical Reports 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 Marine Pollution Emergency Response Centre for the Mediterranean.

Ce volume constitue le cent-cinquième 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 méditerranéen pour l'intervention d'urgence contre la pollution marine accidentelle.

EXECUTIVE SUMMARY

Zinc and copper which appear in Annex II of the 1980 LBS protocol are found in nature principally in sulphide deposits and in minerals of basaltic rocks. Zinc also occurs as a silicate complex and as the carbonate. Weathering and erosion of the earth's crust release and transport zinc and copper into the marine environment, mainly by surface runoff, rivers and atmospheric deposition. Anthropogenic activities also contribute to the level of inputs into the marine environment. Such activities are: mining, industrial processing of ores and metals and the disposal of metals and their compounds mainly in sewage and sludges. Other activities such as combustion of fossil fuels and waste incineration and smelting release zinc and copper into the atmosphere which are subsequently transported to the sea via various pathways.

If atmospheric inputs as well as inputs through the straits of Gibraltar and Dardanelles (Çanakkale Bo-azı) are taken into consideration, the estimated loads into the Mediterranean sea are 92,400 tons per year for zinc and 29,000 tons per year for copper.

The levels of zinc in seawater can be as high as $450 \mu\text{g l}^{-1}$ especially in polluted harbours. However, in clean offshore areas the values range from 1 to $5 \mu\text{g l}^{-1}$ and can even go down to $0.02 \mu\text{g l}^{-1}$. The reported copper concentrations for the Mediterranean are lower and vary from $0.2 \mu\text{g l}^{-1}$ to $50 \mu\text{g l}^{-1}$ in the vicinity of point sources.

The concentration levels of these metals found in sediments vary with the extraction method used. For total extraction and subsurface samples the background levels for zinc and copper are estimated to be 20 and $15 \mu\text{g g}^{-1}$ DW respectively. In polluted areas, concentrations of up to a few thousand $\mu\text{g g}^{-1}$ have been reported, copper values being lower than the zinc ones.

The concentrations of these metals in marine biota vary with the species. The highest concentrations are found in some molluscs such as oysters where concentrations of Zn may exceed $100 \mu\text{g g}^{-1}$ FW and those of copper $20 \mu\text{g g}^{-1}$ FW. From the MED POL data it has been estimated that the average zinc value for the entire Mediterranean in the mussel Mytilus galloprovincialis is $27 \mu\text{g g}^{-1}$ FW and in the fish Mullus barbatus is about $4 \mu\text{g g}^{-1}$ FW. The respective values for copper are $1.3 \mu\text{g g}^{-1}$ for M. galloprovincialis and $0.4 \mu\text{g g}^{-1}$ for M. barbatus.

Seafood is a major source of zinc and copper for man. Intake of excessive doses of copper by man leads to severe mucosal irritation and corrosion, widespread capillary damage, hepatic and renal damage and irritation of the central nervous system followed by depression. However, in general, the concentrations found in edible species do not pose a threat to human health. The reported lowest lethal dose known for zinc for a human is $500 \mu\text{g kg}^{-1}$ bw/day, and zinc has not been implicated in any, human disease derived from the eating of seafood. Also, copper poisoning of dietary origin is rare in man and higher mammals owing to the powerful emetic action of copper (WHO, 1984).

However, both metals have been found to have adverse effects on marine life at concentrations much lower than those occurring in polluted areas. Copper concentrations in seawater as low as $10 \mu\text{g l}^{-1}$ had a significant inhibitory effect on the shell growth of M. edulis (Manley et al., 1984) and $5 \mu\text{g l}^{-1}$ on the reproduction of the isopod Idothea baltica. Zinc values of between 10 and $40 \mu\text{g l}^{-1}$ have shown to have harmful effects on the life of marine organisms.

In order to protect marine organisms, communities and ecosystems, the concentrations of both metals in seawater have to be reduced to levels which are not harmful. For this purpose it is necessary to limit the inputs of copper and zinc in the marine environment both in quantity per unit time discharged and as concentration of the metals in liquid effluents and sludges.

It is recommended that environmental quality objectives are set for the coastal waters of the Mediterranean. In order to achieve these water quality objectives, it is also recommended that limit values are set for all effluent discharges into the Mediterranean sea.

For the protection of human health, it is recommended that the situation is monitored and that legal limits should be imposed only when and where necessary.

RESUME A L'INTENTION DES DECIDEURS

Le zinc et le cuivre, qui figurent à l'annexe II du Protocole relatif à la pollution d'origine tellurique (1980), se rencontrent dans la nature principalement dans les gisements sulfurés et dans les minéraux des roches basaltiques. Le zinc se trouve aussi sous forme de complexe de silicate et de carbonate. La dégradation par les intempéries et l'érosion de la croûte terrestre libèrent et transportent du zinc et du cuivre dans le milieu marin, avant tout par le ruissellement de surface, les cours d'eau et le dépôt atmosphérique. Les activités anthropiques contribuent également au niveau des apports dans le milieu marin. Ce sont: l'extraction minière, le traitement industriel des minerais et métaux, l'élimination des métaux et de leurs composés dans les eaux usées et les boues principalement. D'autres activités comme la combustion de combustibles fossiles, l'incinération de déchets et les procédés de fusion libèrent dans l'atmosphère du zinc et du cuivre qui sont ensuite véhiculés à la mer par diverses voies.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

**ASSESSMENT OF THE STATE OF POLLUTION
OF THE MEDITERRANEAN SEA BY ZINC,
COPPER AND THEIR COMPOUNDS**

by

M. Scoullos and V. Constantianos

TABLE OF CONTENTS

	<u>Page No.</u>
EXECUTIVE SUMMARY	
1. INTRODUCTION	1
2. SOURCES AND INPUTS OF ZINC AND COPPER IN THE MEDITERRANEAN	2
2.1 Natural sources	2
2.2 Anthropogenic sources	5
2.2.1 Modes of inputs and loads	5
2.2.2 River inputs	5
2.2.3 Anthropogenic inputs of zinc and copper and their fate in the Mediterranean	9
2.2.3.1 Mining of zinc and copper	10
2.2.4 Industrial uses	12
2.2.4.1 Zinc	12
2.2.4.2 Copper	16
2.2.5 Sewage and sludges	20
2.2.6 Zinc and copper binding in sludges	20
2.2.7 Fate of zinc and copper after the discharge of sewage and sludge into the sea	21
2.3 Atmospheric inputs of zinc and copper in the Mediterranean	22
2.3.1 Concentrations and flux data	22
2.3.2 Mineral dust transport over the North Western Mediterranean	25
2.3.3 The N.W. Mediterranean coast: a case study	27
2.3.4 Summary and preliminary conclusions for zinc and copper atmospheric inputs	29
2.4 Summary and conclusions	30
3. LEVELS OF ZINC AND COPPER IN THE MEDITERRANEAN	31
3.1 Data quality assurance and intercalibration	31
3.2 Zinc and copper in the air	35
3.3 Zinc and copper in seawater	35

3.3.1	Zinc levels	36
3.3.2	Copper levels	40
3.4	Zinc and copper in sediments	45
3.5	Zinc and copper levels in biota	52
3.5.1	Zinc and copper in plankton	53
3.5.2	Seaweeds	58
3.5.3	Crustaceans	61
3.5.4	Molluscs	62
3.5.5	Fish	65
3.5.6	Birds and marine mammals	70
3.6	Levels in ecosystems under the influence of anthropogenic activities	70
3.7	Summary and conclusions	74
4.	EFFECTS OF COPPER AND ZINC ON MARINE BIOTA	75
4.1	Biochemical effects	75
4.1.1	Zinc uptake and effects on cell membranes	75
4.1.2	Zinc and copper interactions with cytosolic components and effects on intermediate metabolism	76
4.1.3	The role of zinc and copper in nuclear metabolism	77
4.1.4	The role of Cu-, Zn- and other metallothioneins in marine animals	77
4.1.5	Effects of copper and zinc on lysosomal biochemistry	79
4.1.6	Effects of copper and zinc on the endoplasmic reticulum	82
4.1.7	Effects of copper and zinc on ATP synthesis	83
4.1.8	Summary	83
4.2	Other effects	83
4.2.1	On algae	84
4.2.2	On crustacea	85
4.2.2.1	Zinc	85
4.2.2.2	Copper	86
4.2.3	On polychaetes	87
4.2.4	On echinoderms	88
4.2.5	On molluscs	88

	<u>Page No.</u>
4.2.5.1 Effects on burrowing and crawling	88
4.2.5.2 Effects on shell growth	88
4.2.5.3 Effects on valve closure and heart rate	88
4.2.5.4 Effects on filtration rates	89
4.2.6 On fish	90
4.2.7 Summary	90
5. EFFECTS OF ZINC AND COPPER ON HUMAN HEALTH	91
5.1 Toxicity of zinc and copper to man	91
5.2 Relationship between the uptake of zinc and copper from seafood and the ADI for man	92
6. CONTROL MEASURES AND RECOMMENDATIONS CONCERNING COPPER AND ZINC	94
6.1 The existing provisions within the Barcelona Convention	94
6.2 National regulations	95
6.3 The E.C. and other provisions	97
6.4 Scientific rationale for establishing control and restriction measures for copper and zinc	98
6.4.1 Environmental protection	98
6.4.2 Human health protection	100
7. CONCLUDING RECOMMENDATIONS	102
7.1 Marine ecosystems	102
7.2 Human health	103
8. REFERENCES	104

1. INTRODUCTION

According to the Protocol for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution from Land-based Sources (1980 LBS Protocol) the Contracting Parties shall take all appropriate measures to prevent, abate, combat and control pollution of the Mediterranean Sea Area caused by discharges from rivers, coastal establishments or outfalls, or emanating from any other land-based sources within their territories.

Article 6 of this Protocol stipulates that:

- The Parties shall strictly limit pollution from land-based sources in the Protocol Area by substances or sources listed in Annex II to this Protocol;
- To this end they shall elaborate and implement, jointly or individually, as appropriate, suitable programmes and measures;
- Discharges shall be strictly subject to the issue, by the competent national authorities, of an authorization taking due account of the provisions of annex III to the Protocol.

Item 1 of annex II to the protocol includes 20 elements with their compounds, namely zinc, copper, nickel, chromium, lead, selenium, arsenic, antimony, molybdenum, titanium, tin, barium, beryllium, boron, uranium, vanadium, cobalt, thallium, tellurium and silver. The FAO/UNEP/IAEA Consultation meeting on the assessment of pollution by the elements listed in item 1 of Annex II to the LBS protocol (Athens, 13-15 February 1991) divided the elements into three groups:

Group I: includes those elements for which sufficient information is available for their evaluation and preparation of the relevant assessment document.

Group II: includes those elements of concern and for which additional information should be generated in the near future to allow a proper evaluation and preparation of the relevant assessment document.

Group III: includes those elements for which the limited information available indicates low concern and for which no action is necessary at the present.

Group I includes zinc, copper, nickel, chromium, lead, selenium, arsenic and boron. Immediately after the consultation meeting, work was initiated for the preparation of assessment documents on zinc, copper, nickel, chromium, lead and arsenic.

According to the proposal of the Meeting of Experts for the Technical Implementation of the LBS protocol (December, 1985) which was adopted by the Fifth Ordinary Meeting of the Contracting Parties to the Barcelona Convention (September, 1987), assessment documents should include inter alia chapters on:

- sources, point of entries and amounts of pollution for 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 1986, a document on the state of pollution by cadmium, copper, zinc and lead was prepared and presented to the Fourth meeting of the Working Group for Scientific and Technical Cooperation for MED POL (Athens, 16-20 June 1986) as document UNEP/WG 144/11.

The preliminary version of this document (UNEP(OCA)/MED WG.66/Inf.3) was presented to the 1993 Joint Meeting of the Scientific and Technical Committee and the Socio-Economic Committee requesting delegations to submit comments for its improvement particularly information on sources and on existing legal provisions relevant to pollution control in the countries. All comments received were taken into consideration in preparing a new version (document UNEP(OCA)/MED WG.89/Inf.3) which was presented to the 1995 Joint Meeting of the Scientific and Technical Committee and the Socio-Economic Committee. Additional comments were incorporated into the present document which was presented to the Meeting of MED POL National Coordinators (Athens, 18-22 March 1996) as document UNEP(OCA)/MED WG.104/Inf.4, and to the Meeting of MAP National Focal Points (Athens, 6-10 May 1996) and the Extraordinary Meeting of the Contracting Parties to the Convention for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution and its Protocols (Montpellier, 1-4 July 1996) as document UNEP(OCA)/MED WG.111/Inf.3.

Assessment documents have already been prepared for all 9 groups of substances included in Annex I to the 1980 LBS protocol as well as for the pathogenic micro-organisms which are included in Annex II. This is the first assessment document concerning elements and compounds listed in item 1 of Annex II for which Article 6 of the LBS protocol applies. The proposed measures which were adopted by the Extraordinary Meeting of the Contracting Parties to the Convention for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution and its Protocols (Montpellier, 1-4 July 1996) aim to limit inputs of copper and zinc in the marine environment. They consist of limit values for discharges as well as quality objectives for seawater.

2. SOURCES AND INPUTS OF ZINC AND COPPER IN THE MEDITERRANEAN

2.1 Natural sources

Dissolution and weathering of geological sources are calculated to release some 720000 tonnes/y Zn worldwide (GESAMP, 1976). Sulphide deposits are the

principal ores for zinc and copper and they are often associated with sulphides of other metals such as cadmium, lead and iron. Zinc and copper are also found in significant concentrations in minerals of basaltic rocks. Zinc also occurs as a silicate complex and as the carbonate.

Weathering and erosion of the earth's crust release and transport zinc and copper into the marine environment, mainly by surface runoff, rivers and atmospheric deposition. Figure 1 (UNEP/FAO/WHO, 1989) shows the main mineral deposits and mining sites of Zn, Cu and Pb in the Mediterranean.

Natural sources are present in these regions where higher than average zinc and copper concentrations occur. Sediments and biota from these areas - and consequently the rivers draining them - are expected to have elevated zinc and copper concentrations. The latter levels are probably reflected in the marine environment. However, since mining has been closely connected with the existence of ores for many centuries, it is extremely difficult to make any attempt to differentiate between natural and anthropogenic inputs in these regions. The coastal Lagoon of Mar Menor (Portman) in Spain and the Lavrion Coast in Greece are examples of such sites influenced by historic lead-zinc mines (Scoullou, 1982; De Leon *et al.*, 1983).

Surface run-off (which combines natural and anthropogenically generated zinc) can be a significant source. In the South California Bight, for example, run-off contributes approximately 100 tonnes of Zn per year, 74% of which is in particulate form (Young *et al.*, 1977). River inputs include both natural and anthropogenic sources (see section 2.2.2).

Other natural sources of zinc and copper include underwater, hydrothermal and volcanic activities which can occur particularly in the Eastern Mediterranean region, but which have been poorly studied.

The marine fluxes of zinc and copper to the Mediterranean can be included in the natural sources. These inputs enter the Mediterranean via the straits of Gibraltar and the straits of Dardanelles (Çanakkale Boğazı) and, although poorly studied, have been roughly quantified by Dortch *et al.* (1991) on the basis of data selected from literature. The figures derived are quite substantial and suggest that (a) for zinc some 23500 tonnes/y enter via Gibraltar and a further 80 to 1300 tonnes/y enter via the Dardanelles (Çanakkale Boğazı), and (b) the copper loads are 9200 tonnes/y and 180 to 6350 tonnes/y, respectively.

A recent study made by Yemenicioğlu and Salihoğlu (in preparation) based on long term investigations of the water volume fluxes and zinc concentration in the water column of the sea of Marmara and the Turkish straits (Bosphorus and Dardanelles) indicates that the zinc and copper fluxes into the Mediterranean are 728 and 365 tonnes/y respectively.

The calculated loads from the Black Sea reflect the expected input in the outflow water without any subsequent metal enrichment from sources close to the Turkish coast.

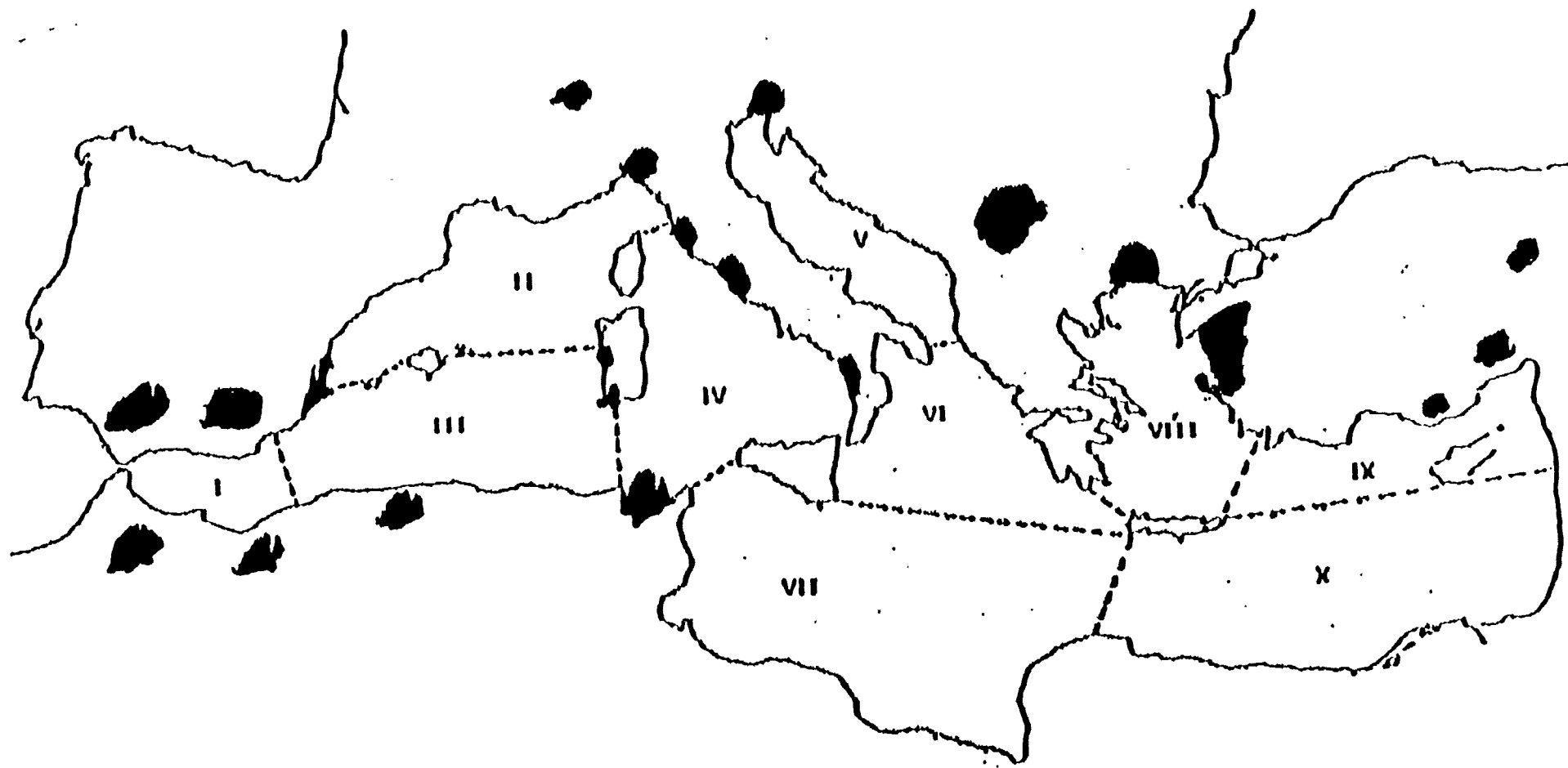


Fig. 1 Areas of zinc, copper and lead mining activity in the MED POL regions

These calculated inputs, even though they are very approximate, indicate that the mass balance for these two metals might be considerably different from that assumed for the Mediterranean in the past.

2.2 Anthropogenic sources

Anthropogenic activities such as mining, the industrial processing of ores and metals and the use and disposal of metals and metal compounds have resulted in increased inputs of zinc and copper into the oceans. Other sources including combustion of fossil fuels, waste incineration and smelting, release zinc and copper into the atmosphere which are subsequently transported by various pathways to the sea.

Industrial processes which give rise to zinc in their waste solutions include zinc and brass metal works, zinc and brass plating, basic steel works, steel galvanization, silver and stainless steel tableware manufacture, viscose rayon, yarn and fibre production, battery production, paint and dye manufacturing, anti-corrosion in cooling towers (together with chromium), organic chemical thermoplastic products, fertilizers, petroleum refining, as well as pulp and paper manufacture and production of newspapers and magazines.

Copper is also used in various industrial processes, in alloys, as a chemical catalyst, and in antifouling paints as an algicide and in wood preservatives.

Metallic copper is used in industry and for jewellery and ornamental purposes. Copper bearing solutions arise from metal plating operations in the subsequent rinse water, while jewellery processing also involves plating of or on copper. Copper is also a major component in the electrical wiring industry. Electroplating and etching of printed circuits in the electronic industry produce copper containing wastes. It is also used in agriculture.

2.2.1 Modes of inputs and loads

Zinc and copper inputs into the marine environment include surface runoff, river outflow, domestic and industrial effluents discharged directly to the sea through outfalls, dumping of sewage and industrial sludges and discharges via the atmosphere.

Elevated concentrations of zinc and copper are present in the suspended solids of wastewaters and sewage sludges as a result of industrial waste inputs and corrosion within the urban water supply network, and in urban runoff containing metals derived mainly from the surface of streets and highways (Forstner and Wittmann, 1983; UNEP/FAO, 1986a).

2.2.2 River inputs

Rivers transport zinc and copper arising from natural weathering as well as from inland industries or urban centres, from increased erosion due to mining, and from agriculture.

The atmosphere above urban and industrial centres can be enriched with copper and zinc by as much as four orders of magnitude above normal background (Forstner and Wittmann, 1983). Rainfall or dry deposition can transport such zinc and copper to the marine environment.

The inputs and total load of zinc into the Mediterranean from land-based sources have been assessed by the joint UNEP/ECE/UNIDO/FAO/UNESCO/WHO/ IAEA/ Project (MED POL X) (UNEP/ECE/UNIDO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA, 1984; UNEP, 1989). (There has been no similar assessment for copper although there have been some assessments made by UNEP from other sources (see Table 7). The project involved the assessment of heavy metal loads derived from domestic sewage, industrial wastewater and river waters.

- a. **Domestic sewage.** The assessment was based on data such as resident population density, tourism and industry. Direct measurements of heavy metal concentration and domestic sewage flows were available only in some cases.
- b. **Industrial waste water.** For the assessment of zinc, and a few other heavy metal inputs (but not for copper) from industrial waste water, a flexible approach was used. Wherever there were analytical data for heavy metal concentrations in industrial effluents, they were used with wastewater flows to calculate inputs. When no such data were available, indirect information such as production figures, water consumption and number of employees were used. In collecting information on zinc loads in industrial effluents the following problems were encountered:
 - i) Information on the exact location of industrial plants relative to the coastline was often missing.
 - ii) Industries were not consistently classified.
 - iii) Information on trace contaminants in industrial wastewaters was scarce.
 - iv) Reporting systems from country to country were not comparable.
- c. **River discharges.** Rivers were very rarely monitored for heavy metal concentrations. The sample pretreatment and analytical techniques used varied widely from country to country, making comparisons difficult. Average pollutant concentrations and mean water discharges were available for 30 out of a total of 68 major Mediterranean rivers. For the remaining 38 the heavy metal input was estimated by extrapolation.
- d. **Atmospheric inputs** were not included in the aforementioned project. An attempt is made in section 2.3 of the present report to summarize the existing data on atmospheric inputs of zinc and copper in the Mediterranean.

The results of the project are summarized in Tables 1 and 2. Rivers carry 18000 tonnes of zinc per year compared to 6900 tonnes contributed by direct discharges from activities in the coastal zone. About 16% of the total zinc load was attributed to natural inputs.

Table 1

Estimated loads of zinc in the Mediterranean from land based sources in tonnes/year (UNEP/ECE/UNIDO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA, 1984).

<u>Zinc loads originating in the coastal zone</u>	<u>6900</u>
- Domestic	1900
- Industrial	5000
<u>Loads carried by rivers into the Mediterranean</u>	<u>18000</u> (14000-22000)
- Anthropogenic	14000
- Background	4000
<u>Total Mediterranean loads</u>	<u>25000</u> (21000-29000)
- Anthropogenic	21000

Table 2

Estimated loads of zinc in tonnes/year entering the Mediterranean regions (% of total in brackets) (UNEP/ECE/UNIDO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA, 1984).

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

High inputs enter the Adriatic (region V, 8600 tonnes/y) and the northwestern basin (Liguro - Provençal, region II, 5200 tonnes/y) (see Fig. 1 and Table 2), which are bordered by industrialized countries and receive major river discharges. These two regions receive 56% of the total load. Regions IV and VIII (Tyrrhenian and Aegean Seas) receive moderate amounts (22% of total inputs). The other Mediterranean regions (I, III, VI, VII, IX and X) each receive less than 6% of the total load and together they approximate to 21% of the total.

These river inputs have been considered by Dorten *et al.* (1991) to be overestimates. These authors used a small set of accurate water analyses for a few rivers (see Table 3) and by making a number of assumptions they calculated the net river fluxes of zinc to be between 6 to 1635 tonnes/y and of copper 360 to 6350 tonnes/y.

Table 3

Dissolved trace metal concentrations in Mediterranean rivers and in the open Mediterranean Sea (Concentrations are given in nM)
(from Dorten *et al.*, 1991).

River	Cu	Zn
Rhône	30.4(18.6-44.6)	79.5(50.1-103.7)
Po	25.7(17.3-33.8)	57.7(19.1-93.3)
Ebro	15.3(8.7-22.6)	42(16.8-65.7)
Arno	27.5(17.7-39.2)	30.6-306
Nile	14.9(11.6-22.8)	
Krka	1.57-1.78 ^a	4.6 ^a
Open Med.Sea	1.37 ^b -3.93 ^b	5-20 ^c

^a Data from Martin *et al.* (1987)

^b Data from Morley *et al.* (1990)

^c Data from Morley personal communication

These calculations give a range of the "uncorrected" flux values which are higher than those reaching the open Mediterranean, particularly for copper which, in many cases, is reduced in concentration by non-conservative estuarine processes.

Huynh Ngoc *et al.* (1987) measured the concentrations of zinc in the dissolved, suspended and sedimentary phases of Rhône river water using differential pulse anodic stripping voltametry. For total desorbable zinc (operationally defined as that measured in unfiltered water at pH 1.5 to 2), the concentration in the river water (upstream) was $2.0 \pm 0.6 \mu\text{g l}^{-1}$ and in the delta water lower at $1.05 \pm 0.25 \mu\text{g l}^{-1}$. This might explain to some extent the differences observed between previous input calculations (frequently based on concentrations from upstream monitoring networks) and the more recent assessments.

Furthermore, these authors found that in non-delta waters only about 35% of the zinc was in true solution, 25% adsorbed on suspended material and 40% was in the suspended matter but not desorbable. The total zinc content in suspended matter (including adsorbed zinc) was around $70 \mu\text{g g}^{-1}$, lower than other values found in the literature.

Metal enrichment attributed to the exchange of waters through the Straits of Gibraltar (see section 2.1) has been discussed by Boyle *et al.* (1985) and Van Geen *et al.* (1988). According to these authors a significant proportion of the heavy metal enrichment may originate in coastal waters outside the basin and may be at least in part attributable to anthropogenic activities.

There is a considerable literature on the fate of copper in river and estuaries and several types of behaviour have been described (e.g. conservative, mobilization from particles, and removal from solution). In estuaries, copper either behaves conservatively or, as in the Arno and the Rhône, can be removed from solution. Removal from solution is generally ascribed to coprecipitation of copper with organic and oxyhydroxide colloids undergoing coagulation during estuarine-mixing processes.

The relatively few reports available on Zn behaviour in estuaries are conflicting in their conclusions. However, in most Mediterranean rivers zinc either behaves conservatively (Rhône and Po) or is removed (Arno). These variations appeared to be related to river zinc concentrations, which are relatively low in the Rhône and Po and elevated in the Arno (Dorten *et al.*, 1991).

The major part of this load is associated with particulate material. According to Martin and Gordeev (1986) more than 90% of the river sediment discharge settles within the estuaries and the coastal zone so that less than 10% of the river load reaches the open sea. Relatively few studies have been made to determine the fraction of trace metals which is complexed by organic matter and that which occurs as labile fraction.

Elbraz-Ponlichat *et al.* (1990) and Martin *et al.* (in press) have determined complexed copper in the Western Mediterranean, using C_{18} SEP-PAK. During July 1989, April 1990 and February 1992, 20% to 35% of SEP-PAK extractable (hydrophobic) fraction of copper was detected in surface waters (0.4 to 0.8 nM) in the Gulf of Lion. At all stations the percentage of hydrophobic fraction in the surface waters was higher than that in bottom waters, linked apparently to primary production. Vertical profiles show that maximum concentrations correspond either to the maximum of primary production (Elbraz-Ponlichat *et al.*, 1990) or the maximum of the degradation products of phytoplankton (Martin *et al.*, in press).

2.2.3 Anthropogenic inputs of zinc and copper and their fate in the Mediterranean

The main anthropogenic sources, apart from combustion, relate to: a) metal mines, b) industrial uses, mainly metallurgical and other metal and chemical processing and c) to the disposal of sewage and sludges.

2.2.3.1 Mining of zinc and copper

Zinc is found in sphalerite and other sulphide ores. Copper is mined mainly in the form of chalcopyrite. Most of the mines are underground. The ore is first broken, crushed, enriched and treated with water and reagents. The concentration process involves flotation, gravity or magnetic processes, and the waste rock forms the "tailings". The concentrated ore is then heated in a furnace to release the crude metal ("smelting").

The concentration process is usually conducted at the mine; smelting tends to take place elsewhere, mainly close to the necessary energy source and/or the market for the metal. Secondary production of zinc and copper (recovery from scrap) plays an increasingly important role since it is less energy intensive than primary production.

Waste waters from the various processes are generally treated by lime precipitation and sedimentation tanks or ponds. All solid mining wastes can leach zinc, copper and other metals into the environment. The leaching rate is related to the acidity of the water in contact with the solid waste. Contamination due to the increased surface area of metal bearing rocks in mining areas can continue at a diminishing rate for hundreds of years.

Oxidation leaching and metal leaching processes from mine tailings are well known (Sodermark, 1983). Such leaching can be reduced significantly (theoretically by 90%), if old deposits are properly covered, sealed and screened off from air and water. In mining areas, surface water zinc concentrations as high as 50 mg l^{-1} have been reported (Durum *et al.*, 1971). The main sites of zinc, copper and lead mines in the Mediterranean area are shown in Fig. 1.

CEC/EOA (1977) has reported that the annual production of zinc from ores is around 5×10^6 tonnes worldwide. However, the actual world mine production of zinc may be higher because the World Bureau of Metal Statistics, in its March 1991 report, has published a figure of 5.4 million tonnes for zinc mine production for 1990, out of which 5.2 million tonnes represents the smelter/refinery production produced throughout the world but excluding centrally planned economies (CPEs). Similarly the copper in 1990 production was 7.2 million tonnes, 7.1 million tonnes of which represent the smelter/refinery production. The distribution of production and consumption 1990 in the various parts of the world is shown in Table 4.

If the approximate figures given for the centrally planned economies are included, the overall zinc and copper production is raised to approximately 7.2 million tonnes and 9.5 million tonnes per year respectively.

In 1971, France produced 218000 tonnes of zinc and Italy 140000 tonnes according to the CEC/EOA (1977); the corresponding consumption was 264000 tonnes and 203000 tonnes (1972) respectively. These figures for zinc production are considerably different from those which appear in UNEP/FAO/WHO, 1989 (see Table 5). This table shows that the total zinc production from ore increased in

Mediterranean countries from 355000 tonnes in 1975 to 499000 in 1984, an increase of 44% mainly due to increased production in Spain, France, Turkey and Greece, offset to some extent by some reductions in Italy, ex-Yugoslavia and Morocco.

Table 4

Annual production and consumption of zinc and copper in various parts of the world (in million tonnes).

	Zinc		Copper	
	smelter production	consumption	smelter production	consumption
N. America	1.0	1.1	2.5	2.4
Western Europe	2.1	1.8	1.7	3.2
CPEs	2.0	2.0	2.4	2.3
South America	0.5	0.4	1.6	0.4
Oceania	0.3	0.1	0.2	0.1
Asia	1.1	1.5	1.5	2.7
Africa	0.2	0.2	0.8	0.1

Table 5

Zinc and copper production from ore in Mediterranean countries (in thousand tonnes) Source: Samin.

Country	Zinc		Copper	
	1975	1984	1975	1984
Albania	-	-	9.8	15.0
Algeria	11.3	14.6	0.4	0.2
Cyprus	-	-	9.9	1.3
France	13.9	36.4	0.1	0.2
Greece	14.4	22.6	2.5	-
Italy	77.8	44.3	0.8	0.9
Morocco	18.8	11.9	-	21.8
Spain	84.2	228.0	51.6	63.5
Tunisia	6.0	6.7	-	-
Turkey	25.6	50.7	27.3	27.1
ex-Yugoslavia	103.4	85.8	114.9	137.6
Total	355.4	499.0	217.3	267.6
Change %	+40.4%		+23.1%	

The production of copper increased in Mediterranean countries by 23.1% between 1975 and 1984.

2.2.4 Industrial uses

2.2.4.1 Zinc

Major industrial uses of zinc are in the production of rolled and wire drawn zinc, sheet products, zinc-copper alloys, manufacture of light alloys, and metal plating, galvanising and thermoplastic products.

(a) Primary and secondary metal production

Primary metal production involves roasting (ca 1200E), sintering and smelting. The production mainly relies on thermal processes and therefore the emissions are to a large extent into the atmosphere.

Secondary zinc production is based on recovery from scrap, involving materials such as containers or residuals from plating scrap.

(b) Metal plating industry

Zinc is used in the electroplating process (for zinc plating) in cyanide solutions. It may also be used in metal colouring process plants. Zinc is used in anodizing plants and also zinc plated steel may be treated with phosphoric acid. The industrial plant can vary from small electroplating shops with a few tonnes per week capacity to major metal plating works producing tens of thousand tonnes of finished product per year. Electroplating in small and medium size plants takes place in all the major cities and ports of the Mediterranean.

Wastes

Most zinc bearing wastes originate from electroplating dipping baths. In most cases the bath solution is alkaline and contains zinc-cyanide, NaOH, Na₂CO₃, Na₂SO₄, NaCN, and Rochelle salt.

Zinc in the wastes is mainly in the form of Zn(CN)₂ with some present as Zn₂Fe(CN). These wastes are mainly a clear liquid because zinc is soluble in alkaline solutions of pH above 9. Sometimes, however, precipitated zinc compounds form a suspension with a white-grey milky appearance. Most wastes are generally cyanide bearing and may include aluminium, lead and copper, depending on the other processes used. Thus, effluents may include both insoluble zinc and dissolved zinc as well as floating scum and oil.

Plating solution may contain as much as 34000 mg l⁻¹ of zinc. Processes which give rise to zinc bearing wastes are pickling baths (>40 mg l⁻¹), brass mill wastes (40-1500 mg l⁻¹), zinc plating (70-350 mg l⁻¹) and silverware (5-220 mg l⁻¹). Zinc concentrations in the effluent vary according to plant management. Average

concentrations of zinc in general electroplating wastes are between 5 and 8 mg l⁻¹ but may rise from 11 mg l⁻¹ in silverware plants, to 110 mg l⁻¹ in cyanide bearing wastes from automobile manufacture.

Zinc plating of one tonne of product usually results in a discharge of 0.4 kg of zinc in an effluent flow of approximately 8 m³/h. Plating bath water, including cleansing and rinsing, produces 60 litres of waste per 1 m² of plated surface in a plant designed to reduce water consumption.

Zinc coating and silverware processing are both batch processes leading to semi-continuous discharges of wastes. Most plants operate one or two shifts per day. Weekly cleaning of baths may result in a peak flow on a certain day of the week. There may also be peak discharges due to accidental or intentional spills and dumpings. These peak concentrations may not be recorded by routine monitoring programmes, leading to an underestimate of the loads discharged to the marine environment.

(c) Steel galvanizing plants

Steel galvanizing is usually carried out in large plants, particularly for the production of galvanized pipes where plants exist with a capacity of 5000 to 50000 tonnes per year. Most plants use the Hot Deep Galvanization technique, which is in many respects similar in principle to zinc electroplating, but the industry is often more mechanized and processes are more continuous with the use of automatic controls.

The acidic galvanization wastes originate mainly from the process of fluxing which, in large galvanizing plants, is continuous; the wastes contain zinc sulphate together with other salts.

The effluent is a clear or slightly coloured liquid solution with a pH ranging between 2 and 3, and contains zinc and iron ions as well as sulphate and chloride anions. When pH levels are raised, a milky suspension is formed which finally yields a slurry type of sediment.

Large galvanization plants produce approximately 5 to 15 m³ of total plant wastes per tonne of galvanized steel capacity. Approximately 5 to 10% of these wastes are galvanization fluxing wastes i.e. approximately 1 m³ of process wastes per tonne of plant production capacity.

Small zinc plating plants using a batch operation discharge in a semi-continuous mode (depending on number of batches per day). In larger plants, discharges are continuous for at least 12 hours per day. For a plant to become economical, a two-shift operation is required. The mode of discharge is extremely important for the recipient water body and the ecosystem present there.

(d) Viscose rayon production

Zinc is discharged from the viscose rayon production process; the effluent may contain from 250 to 1000 mg l⁻¹ zinc.

(e) Wood pulp production and newsprint production

Little information is available on the concentrations of zinc in wastewaters from these processes. It has been noted that a large wood pulp mill used 6 tonnes of zinc per day.

(f) Cooling water

The use of a commercial process called "Cathodic Treatment" leads to zinc being discharged in the blow down of circulating water systems. Zinc concentrations of 6 mg l⁻¹ have been found.

(g) Paint production

Zinc has been found in the wastes from the paint industry in concentrations ranging from 0.3 to 10 mg l⁻¹. Zinc is used together with other metals in pigments used by the plastic industry, glass and ceramic glazers, enamels etc. When producing yellow pigments (cadmium sulphide/zinc sulphide) zinc salt is added to cadmium metal dissolved in a mineral acid, the amount depending on the final colour required. In an alternative process, zinc and cadmium are precipitated from solution as carbonates which are then reacted with sodium sulphide to precipitate the mixed sulphide pigment required (OECD, 1975).

(h) Miscellaneous

With the decreasing use of cadmium stabilizers, zinc is increasingly used as a replacement to prevent the degradation of synthetic materials. Zinc is released by the burning or disposal of these products.

Also, zinc-cadmium alloys are used in particular for the soldering of aluminium, and the petroleum industry produces motor oils which contain zinc.

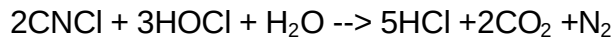
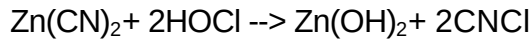
Waste treatment

Zinc in the rinse solution of plating and metal processing industry is relatively difficult and expensive to separate from the other metals with which it is associated in the waste streams. Its price does not encourage its recovery. "Cleaner" production techniques are under investigation at present. Although there are several technologies available, e.g. based on ion exchange, precipitation-sedimentation, reverse osmosis, adsorption onto particles (such as activated carbon), evaporation etc., which could be used, the favoured method is the destruction of the cyanide complexes and pH adjustment, followed by precipitation and settling or separation by filters (see below).

Ion exchange recovery of zinc is used mainly in order to reduce its concentration in wastes from viscose rayon production and other similar industries. Ion exchange could easily reduce the effluent concentration from 250-1000 mg l⁻¹ to 20 mg l⁻¹.

(i) Zinc cyanide destruction and precipitation (for wastes from metal plating industry)

The first stage of zinc cyanide destruction involves oxidation which can be by chlorination, to form Zn(OH)_2 , which then precipitates after pH adjustment. The following chemical processes take place:



Following such treatment, the plant effluent contains less than 1 mg l^{-1} of zinc and under optimal operational conditions a zinc concentration of less than 0.2 mg l^{-1} can be achieved. The precipitate can be settled or separated by filtration.

(ii) Precipitation (for wastes from galvanising plants)

Fluxing wastes contain 20 to 60 mg l^{-1} of zinc while total plant wastes contain 1 to 5 mg l^{-1} zinc. Treatment by pH adjustment and settling, preferably of the fluxing wastes before mixing with total plant wastes which can reduce zinc concentrations to $2\text{--}4 \text{ mg l}^{-1}$, can lower the concentration in the final effluent to less than 0.5 mg l^{-1} .

Disposal of sludge

Sludge containing zinc should be dried by evaporation or filtration and disposed of in a solid form by land-filling. Sites should be selected and prepared carefully, using an appropriate lining and with monitoring devices in order to prevent ground and surface water being contaminated by zinc-containing leachates. It should be stressed that some of the zinc inevitably forms zinc sulphate which is very soluble and toxic to natural fauna.

There is no inventory of the practices, quantities and sites for such sludge disposal in the Mediterranean. However, it is possible that a major part of such disposal is being carried out with no proper national or local control and therefore zinc leachates from these sources should be also included in the list of permanent inputs from industry to the Mediterranean.

Treatment technologies for zinc containing waste water

The use of activated carbon, following sulphite precipitation for removal of residual zinc from plating waters, has been suggested by Peters and Young (1985). Activated carbon treatment can be used as a polishing step following either hydroxide or sulphite precipitation and removal. It has been shown to be effective for both removal of zinc and excess sulphite from plating wastewaters. In the absence of chelating agents and other interfering substances, removal of zinc exceeded 70% and sulphite removal exceeded 50% over the pH range 7 to 10. In the presence of 100 mg l^{-1} of ammonia or cyanide (acting as an interferent) zinc removal following sulphites removal exceeds 74%. The activated carbon polishing step offers an

alternative treatment to minimize the potential for H₂S gas evolution and the concern for sulphite toxicity associated with the precipitation of heavy metals sulphites.

2.2.4.2 Copper

Principal industries

(a) Metal processing and plating

Industrial copper utilisation occurs in large industrial complexes including copper mills and appliance manufacturing. The production of electrical cables and automobile radiators is another major use of copper. Electroplating also gives rise to copper wastes.

Copper is electroplated by using four types of baths, the most common copper salts being alkaline cyanide and acid sulphate, but pyrophosphate and fluoroborate can also be used. The copper is electroplated where a thick coat is required. Plant size varies from small shops processing a few tonnes of copper per year to large industries processing hundreds of tonnes of copper and brass products per year.

Chromates are often coated on to copper. Immersion plating is used to put a copper coat on steel, gold on copper, and tin on copper.

Wastes

Plating process wastes may contain up to 120 mg l⁻¹ of copper, and brass mill wastes up to 400 mg l⁻¹, while other processes may lead to waste concentrations generally up to 50 mg l⁻¹. Exceptions are copper wire mills (800 mg l⁻¹ average) and 1000 mg l⁻¹ in silver plating wastes.

Final plant wastes usually contain 20 to 80 mg l⁻¹ copper according to the amount of rinse water used. Continuous rinsing (following dipping) and stationary rinse waters contain between 5 and 20 mg l⁻¹ of copper.

The two main types of copper plating processes - the alkaline cyanide and the acid sulphate process - produce different types of wastes.

The alkaline cyanide copper plating involves electroplating in baths containing 15 to 60 g l⁻¹ Na₂CO₃, 5 g l⁻¹ NaCN or KCN and 20-40 g l⁻¹ Ca(CN)₂. pH levels are maintained at 11-12.5. Plating baths wastes contain small monocline crystals of Cu(CN)₂ and dissolved tetrahedral complex of monovalent copper CuK₃(CN)₄ as well as KCN, NaCN and other salts and heavy metals. Wastes are strongly alkaline with pH between 11 and 12.

The alkaline cyanide process produces 30 to 40 m³ of wastes per tonnes of plant product. The wastes are turbid and dark coloured and they contain suspended

matter together with small crystals in suspended and sludge form. They have a typical copper cyanide odour and should be kept in their alkaline form to prevent the emission of HCN. The wastes can contain oils and other metals.

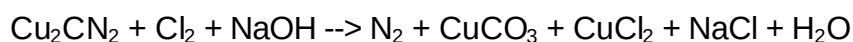
The acid sulphate process involves electroplating in baths containing 50 g l⁻¹ sulphuric acid and 200 g l⁻¹ copper sulphate. In many cases thiourea-dextrin molasses are added. All the substances used in the baths appear in the bath wastes and from the various rinsing operations. These processes produce 20 to 30 m³ of wastes per ton of plant product. Acid sulphate wastes are clear with a typical light blue colour due to CuSO₄.

Small plants produce frequent batches of extremely concentrated waste when baths are being emptied after plating (dipping). Stationary (fixed) rinsing, following plating, produces medium concentrated wastes, and continuous or semi-continuous rinsing produce wastes of decreasing concentrations.

Large plants produce wastes at a virtually continuous rate. In a very well-managed waste handling plant the concentrated (hot) wastes from plating and stationary rinsing are segregated from the concentrated sequential rinsing. In some plants, some of the chemical substances from the "hot" wastes are recovered.

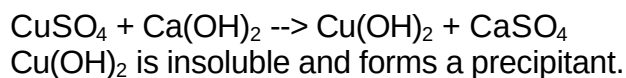
Waste Treatment

Alkaline cyanide wastes can be treated with iron salts to form the complex Cu₃Fe(CN)₄SO₄ which is then removed by precipitation and sedimentation. An alternative treatment is to use active chlorine to produce the following chemical reaction (not stoichiometric):



Both CuCO₃ and CuCl₂ form a precipitant at elevated pH and can be removed by sedimentation. Such treatment can produce an effluent with less than 0.1 mg l⁻¹ copper and levels below 0.05 mg l⁻¹ can be achieved in well managed plants.

Acid sulphate wastes can be treated with lime to produce the following chemical reaction:



Lime treatment of copper wastes produces an effluent with less than 0.5 mg l⁻¹ of copper and in well managed plants concentrations of 0.05 - 0.1 mg l⁻¹ can be achieved after filtration.

Recovery of copper involves in-plant measures for waste stream segregation and flow reduction. Recovery processes include evaporation, ion exchange and electrolytic techniques. Copper containing sludges are usually dried by evaporation and disposed either in specially designed centres for toxic sludges (rare in the

Mediterranean area), or in landfill and old quarries in locations where groundwater and surface water contamination can be prevented. However, most of the solid wastes are disposed of without proper control.

It should be stressed that the copper ion is toxic and its salts are largely soluble and thus toxic; copper sulphite is a well-known algicide. Most copper precipitants will remain relatively insoluble in a weak alkaline environment, but will tend to be redissolved in an acidic environment such as found in anaerobic sediments and landfills where biodegradable organic matter is present.

(b) Electrical wire treatment

Electrical wire plant capacity can vary from 500 to 2000 tonnes of wire produced per year, with a few exceptions of larger plants. When wires are drawn from the melted copper they are pickled with sulphuric acid to remove surface layers of copper oxides. Sodium carbonate is used for neutralization.

Wastes

Wastes from this process contain copper sulphate and copper carbonate together with sodium sulphate. It forms a turbid solution containing dissolved copper sulphate, suspended solids, and an orange sludge of copper carbonate.

Approximately 2 to 5 m³ of wastes are produced per tonne of wire processed. Flow reduction, which is advisable for metal recovery, can reduce this amount to between 1.5 to 2.5 m³ per tonne of wire. The raw wastes contain 50-100 mg l⁻¹ of copper sulphate and 50-100 mg l⁻¹ of copper carbonate.

In smaller plants the operation is intermittent and discharges are made for a few hours per day or on certain days in a week. Larger plants have a continuous or semi-continuous flow of effluent.

Waste treatment

Well-managed plants recover copper from the wastes by electrolytic methods; also, the copper carbonate can be dried and sold as a by-product. Following such treatment the final effluent contains less than 0.5 mg l⁻¹ of copper and with careful use of established techniques, an effluent with less than 0.05 mg l⁻¹ can be produced.

(c) Copper ornamental industry

Copper ornaments, jewellery and souvenirs are "blackened" in small shops or larger copper ornament industries. Although limited in size, this industry is a significant waste producer because it is difficult to control. Coated copper products are washed with sulphuric acid and reduced forms of sulphur and sulphide containing substances such as K₂S₂O₂, K₂S etc.

Wastes

Copper oxides and copper sulphate are present in the wastes, together with oils, detergents and salts. Concentrated bath wastes can contain between 100 and 300 mg l⁻¹ of copper while sequential rinse waters can contain between 5 to 20 mg l⁻¹. Mixed raw wastes can contain 20 to 100 mg l⁻¹ of copper.

The wastes are turbid and acidic and although most of the copper is in solution they contain suspended matter and a greyish sludge. Approximately 5 m³ of wastes are produced for one tonne of copper products. Wastes are usually discharged in intermittent batches of concentrated bath wastes and rinse waters.

Waste treatment

Following waste treatment with neutralization by lime and precipitation of copper hydroxide, the final effluent may contain less than 0.5 mg l⁻¹ of copper and in a well managed waste treatment less than 0.2 mg l⁻¹.

(d) Electronic printed circuit industry

This is an industry consisting mainly of medium and small size establishments producing 1000 to 6000 m² of printed circuit per year. However several major electronic firms have opened large factories with capacities of at least 10000 m² of printed circuits per year. It should be noted that the trend is to reduce the size and increase the sophistication of printed circuits, so that surface area is not now an adequate measure for assessing plant capacity or waste discharge volume.

Wastes

About 15 to 30 m³ of wastes are produced per square metre of printed circuits. Copper discharged in wastes might reach 2 to 4 kg per m² of printed circuits. Wastes contain mainly copper associated with other metals such as chromium, tin, zinc, nickel and cadmium. Pickling of copper components in chromic acid produces an especially problematic waste containing acidic mixtures of CuCrO₄ and Cu₂CrO₄ and CrO₄. Process wastes from plating baths and stationary rinsing can contain 80 to 150 g l⁻¹ copper while total plant wastes can contain 100 to 250 mg l⁻¹. The waste is usually a clear bluish acid solution, which is discharged in batches from small establishments. The discharge is virtually continuous in large establishments with occasional peaks in concentration due to spills, emptying and cleaning.

Waste treatment

Copper is removed by pH adjustment, precipitation and settling as described above. Following treatment, the copper concentration in the effluent is usually less than 1 mg l⁻¹ and with careful use of established treatment methods 0.1-0.2 mg l⁻¹ can be achieved.

(e) Other industries with wastes containing copper

Copper wastes may also originate from the following processes and uses: copper alloys, wood preservation, pulp and paper mills, paper and paper board mills, production and use of chemical catalysts, antifouling paints, alloys, fertilizer manufacture, petroleum refining and algicides, and agricultural uses.

2.2.5 Sewage and sludges

One of the main sources of zinc and copper in the Mediterranean is the discharge of domestic and/or mixed domestic/industrial sewage and sludges. In several cases the runoff from urban areas is, at least in part, combined with sewage. At many sites in the Mediterranean Basin the sewage is discharged untreated to the sea, whereas elsewhere, despite the fact that sewage sludge dumping is not widely practiced here, primary (raw), secondary (activated) or digested sludges can reach the sea. In other cases, sludges are combined with other wastes in landfills without any particular precautions taken for containment and therefore zinc and copper can leach to the soil, groundwaters, and even to the sea.

Raw sludge is normally taken directly from the primary sedimentation tanks. It is known that as much as 70% of the total metals in raw sewage are removed by primary sedimentation; the levels of metals in the primary sludge have been found to be ten to twenty-fold greater than that in raw sewage (Lester *et al.*, 1979).

2.2.6 Zinc and copper binding in sludges

Primary sedimentation has little effect on reducing the levels of dissolved metals in sewage (Oliver and Cosgrove, 1974). Secondary (activated sludge) treatment offers three possibilities for binding metals (Brown and Lester, 1979):

- a) physical trapping of precipitated metal (mainly as hydroxyl compounds), in the sludge floc matrix,
- b) binding of soluble metal to bacterial extracellular polymers, and
- c) accumulation of soluble metal within the bacterial cell cytoplasm.

Although these three basic mechanisms could apply to all metals and types of sludge, Frea *et al.* (1971) suggest that under anaerobic conditions, such as those occurring in sludge digestion, polymers are hydrolyzed and the bound metals then released back into solution. However, under anaerobic conditions zinc has the tendency to form soluble sulphides. Tan *et al.* (1971) studied digested sludges and found that after centrifugation the solid fraction contained high levels of zinc ions, most probably retained by cation exchange and adsorption mechanisms (Stover *et al.*, 1976), whereas the supernatant possessed virtually none. Foster (1985) studied the interaction between digested sludge and zinc and concluded that in anaerobically digested sludge, zinc binding is mainly due to chemisorption by weakly acidic functional groups such as carboxyl and hydroxyl units, involving cation exchange. The complexation of zinc on sludge does not seem to depend significantly upon temperature or the source of the sludge; it is site specific and there is essentially only

one type of site on the digested sludge surface. Treatment with EDTA affects this surface in 3 ways: a) by destroying a number of sites, b) by modifying the remainder and, c) by exposing and/or producing additional (but limited) number of new sites.

Chen *et al.* (1974) carried out an extensive study of particle sizes within primary and secondary effluents and digested sludge from the Hyperion Wastewater Treatment Plant, Los Angeles, USA, and found out that virtually all (90%) of zinc was retained by a 0.2 µm filter. At least half of the metal was found to be associated with particles between 0.8 and 8.0 µm. Stover *et al.* (1976), found that zinc was preferentially bound to organic material in digested sludges.

Baldwin *et al.* (1983) made a thorough study of digested sewage sludge and its principal components formed by dispersion and sedimentation in water. Using X-ray microanalysis, they concluded that zinc, as well as copper, was bound to the recently formed microbial detritus portion of the organic sludge.

Holtzclaw *et al.* (1978), studied the incorporation of metals from sludge into soils, and suggested that most of the zinc (as well as Al and Fe) could be in the precipitable fraction of NaOH-extracted sludge and in the fulvic acid fraction of the organic component. This agrees at least in part with the observations of Lagerwerff *et al.* (1976), that zinc was more leachable from sludge than most other metals (e.g. Pb, Cu).

2.2.7 Fate of zinc and copper after the discharge of sewage and sludge into the sea

Knowledge of the fate of metals, and in particular of zinc and copper in sewage sludge after disposal to sea, is essential for an understanding of how these metals enter food chains and become incorporated into the tissues of marine organisms. An extensive study carried out by Rohatgi and Chen (1976) concluded that under aerobic conditions in seawater, some metals, particularly copper and zinc tended to be released from suspended particles. This was due to oxidation of organic matter and/or zinc and copper sulphides, formation of ionic pairs of zinc and copper chlorides and complexes with organic ligands as well as desorption of zinc and copper ions from suspended solids. The latter depended on dilution ratios and on the pH of the seawater which had been adjusted to between 7.6 and 8.2.

In another study, Rohatgi and Chen (1976) observed that a significant amount of zinc and copper contained in a sewage effluent became solubilised and therefore biologically available. However, many authors suggest that for most metals studied, including zinc and copper, relatively little solubilisation occurs (Norton *et al.*, 1981; Norton *et al.*, 1984).

A number of studies on the form of heavy metals in sewage sludge after disposal at sea (Jenkison, 1972; Faisst, 1980; Gibbs, 1982; Chapman, 1986), suggest that even fine particles (<10 µm) which probably contain most of the zinc and copper, could coagulate, flocculate and settle before much leaching of the metal could occur.

The settling time depends on the size of particles and the water circulation. In most of the cases studied by Draxler (1979) in the New York Bight, more than 60% of the sludge discharged reached the bottom within an hour. Using radioactive tracers, Talbot and Chegwiddden (1982), observed sludge particles in the water column up to 8h after dumping in the Thames Estuary, which could then settle well away from the original dumping site (Norton et al., 1981). It should not be forgotten, however, that the latter site is in a tidal system that promotes dispersal whereas in the low tidal regime of the Mediterranean the vast majority of sludge particles will settle within less than one to two hours. This does not exclude the possibility that a relatively small but ecologically important percentage of them remain in the water column for many hours. Therefore, it is important to understand properly the biological and physical effects of zinc, copper and other metals contained in the sludge on benthic and pelagic environments.

Grunseich and Duedall (1978) showed that in seawater the decomposition of sewage sludge by bacteria and fungi was promoted by aerobic conditions and higher temperatures. This implies that these organisms may accumulate zinc in the organic fraction and, when ingested, possibly pass it on to filter feeders in the water column. As a consequence, rapidly sinking or slowly decomposing particles containing zinc and/or copper, such as plant debris, larger flocs and mineral grains, would become available to benthic organisms in the near vicinity of the discharge. Franklin (1983) has shown that, in general, the acute toxicity of metal-contaminated sewage sludge to adult marine animals is low, although at high concentrations shrimp larvae can be harmed.

In addition to the relatively well studied effect of metal containing sludges on benthic communities, there is now some evidence that planktonic communities may also be affected by sewage and sludge discharges because the size and nature of the fine organic flocs could be a suitable food source for plankton. Particulate zinc and copper associated with organic matter may then enter marine food chains within the water column provided that the particles are the right size and the metals are retained by the organisms.

Phytoplankton can accumulate soluble zinc and copper and there have been many studies of metal uptake by herbivorous zooplankton (Davies, 1978). The evidence suggests that this is probably the major route of metal uptake. Zooplankton at sludge dumping sites may, therefore, regularly ingest metal- enriched organic matter and/or phytoplankton. In time, this may lead to the development of metal-resistant species or strains and, in turn, introduces the possibility of a long-term accumulation of zinc and copper in marine planktonic food chains via this route. This includes those fish which feed primarily on plankton.

2.3 Atmospheric inputs of zinc and copper in the Mediterranean

2.3.1 Concentrations and flux data

Studies by Chesselet et al. (1979) and Buat-Menard et al. (1980) have shown that heavy metals in suspended particles of the open Mediterranean waters could not be attributed solely to crustal weathering and particles of planktonic composition and

suggested that anthropogenic atmospheric inputs could form potentially significant sources. However, general data on atmospheric fallout cannot be divided into natural and anthropogenic sources with any confidence.

The fact that zinc and copper as well as lead and cadmium are contained in the smallest particles of the atmospheric aerosol, suggests that they were injected at relatively high temperatures into the atmosphere as very small particles formed during the processes of volatilisation and condensation.

This implies that zinc and copper may be directly transported to the Mediterranean from inland sources. The long-range atmospheric transport of particulate matter from continental sources to the open N.W. Mediterranean has been confirmed by Bergametti *et al.* (1989a) who carried out a continuous daily 24-hour aerosol sampling programme at a coastal location in Northwestern Corsica between 1985 and 1986 and used a three dimensional air mass trajectory analysis to evaluate the data.

In the Western Mediterranean the average atmospheric zinc level is 26 ng m^{-3} (GESAMP, 1989). Bergametti *et al.* (1989a) give a geometric mean atmospheric concentration, based on one year daily aerosol sampling, of 19.1 ng m^{-3} for zinc and 2.1 ng m^{-3} for copper for the open N.W. Mediterranean. The actual values, however, fluctuate considerably with time. During two cruises, mainly conducted in the Western Mediterranean the atmospheric concentrations of zinc and copper were measured by Arnold (1985) and Dulac *et al.* (1987) who concluded that considerable changes of up to one order of magnitude can be observed in less than 48 hours. Peak concentrations were observed near highly populated and industrial areas.

The marked temporal variability in the atmospheric concentrations of the elements in the Western Mediterranean was the main reason for a continuous aerosol sampling being undertaken in North Western Corsica between 1985 and 1988. The results from this study (Bergametti *et al.*, 1989a; Remoudaki *et al.*, 1991a, 1991b) suggest that a seasonal pattern occurs for elements of continental origin derived from either natural (eg. Al, Si) or anthropogenic (eg. Cu, Zn, S, Pb) sources. This pattern is inversely related to the frequency of the rainfall, so that the highest concentrations are found between May and October. Arnold *et al.* (1983) have estimated that the mixed natural and anthropogenic atmospheric input of zinc and copper in the Western Mediterranean is around 11×10^3 tonnes/y and 1×10^3 tonnes/y, respectively.

The total annual deposition flux of zinc into the Western Mediterranean basin was calculated recently to be higher at 17×10^3 tonnes/y, corresponding to 21% of the European man-made emissions (GESAMP, 1989). The total annual deposition flux of copper given by the same source is 2.1×10^3 tonnes/y corresponding to 11% of the European man-made emissions. If these values are extrapolated to the whole basin, the total atmospheric input for Zn is 42.5×10^3 tonnes/y and for Cu 5.3×10^3 tonnes/y.

Bergametti (1987) has estimated a flux of 40×10^3 tonnes/y of zinc for the whole basin, based on continuous monitoring at a permanent station in the Western basin during 9 months in 1985.

However, such an extrapolation cannot be considered as accurate because of the strong temporal and spatial variability of these total atmospheric fluxes as suggested by Remoudaki *et al.*, 1991a, and 1991b. For an accurate evaluation of the above fluxes these authors suggest that simultaneous and continuous sampling should be carried out at different sites located at the coastal zone and in the open sea. Also, it has been reported that the mineral aerosol fluxes over the Eastern Mediterranean are at least five times higher than those over the Western part and that the fluxes of pollutant elements are lower (UNEP, 1989) although the available data are insufficient for accurate assessments.

Dust samples have been collected at the seawater-air interface in order to investigate the atmospheric input of particles and metals to the Mediterranean Sea (Guerzoni *et al.*, 1987); nine sampling stations were distributed in three distinct areas, namely Western Mediterranean (WM), Southern Adriatic (SA) and Eastern Mediterranean (EM). Average amounts of the total (soluble + insoluble) atmospheric dust loading were different in three areas, with values of 35, 19 and 51 $\mu\text{g m}^{-3}$ respectively. The concentrations of zinc and the estimated fluxes of dry deposition are given in Table 6.

Table 6

Concentration and deposition fluxes of atmospheric zinc in three Mediterranean areas (W.M.=Western Mediterranean) (E.M.=Eastern Mediterranean, S.A.=South Adriatic).

	Areas	mean	max	min
Concentration of zinc in atmospheric particulates (dry deposition) (ng m^{-3})	W.M.	18.9	32.2	4.9
	E.M.	9.1	11.8	5.6
	S.A.	5.9	8.9	4.0
Estimated dry deposition fluxes from the atmosphere to the sea surface ($\text{ng cm}^{-2} \text{y}^{-1}$):	W.M.	595	1013	154
	E.M.	372	286	176
	S.A.	185	280	126

The zinc concentrations are higher (32.2 ng m^{-3}) in "coastal" atmospheric particulates around Southern Italy and Spain, probably related to local input from industrial areas. This figure for zinc is comparable to the total non-atmospheric input from rivers and direct discharges of effluents.

The estimate by Guerzoni *et al.* (1989) of the mean flux for dry deposition of zinc was $354 \text{ ng cm}^{-2} \text{y}^{-1}$ (ranging between 126 and 1013). Fluxes for dry deposition based on a deposition velocity of 1 cm sec^{-1} are shown in Table 6. The highest value of $1013 \text{ ng cm}^{-2} \text{y}^{-1}$, was found in the Western Mediterranean, whilst the Southern Adriatic had the lowest value ($126 \text{ ng cm}^{-2} \text{y}^{-1}$).

The available data for zinc and copper show that the atmospheric input for these elements into the Western Mediterranean Sea is comparable to that found for some other European regional seas (GESAMP, 1989; UNEP, 1989). For example, the total atmospheric fluxes to the North Western Mediterranean derived from aerosol concentration data and scaled to measured Pb fluxes are $420 \text{ ng cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$ for Cu and $3400 \text{ ng cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$ for Zn (Bergametti, 1987; GESAMP, 1989). By comparison, fluxes to the North Sea are $100\text{-}440 \text{ ng cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$ for Cu and $500\text{-}2300 \text{ ng cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$ for Zn and to the Baltic Sea $290 \text{ ng cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$ for Cu and $1100 \text{ ng cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$ for Zn (GESAMP, 1989).

Using data for measured total (wet+dry) atmospheric deposition fluxes of copper from Remoudaki *et al.* (1991b), a total annual deposition flux of $400 \text{ ng cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$ can be calculated for the Western Mediterranean. However, such an extrapolation based on measurements made at a single sampling site to represent the atmospheric input to the open sea cannot be considered as valid. Remoudaki (1990) and Remoudaki *et al.* (1991a, 1991b) showed that atmospheric deposition fluxes of pollutants (eg. Pb, Cu) to the open North Western Mediterranean follow a seasonal pattern with high values in the summer depending mainly on precipitation frequency. These authors suggest that atmospheric deposition fluxes of pollutants (eg. Pb, Cu) may have a significant spatial variability with high values in the coastal zone close to European sources during the winter (the rainy period) and lower values for the open sea during the same season. This is mainly due to the scavenging of the aerosol particles by precipitation at the coastal zone in winter. Thus, aerosol particles may be localised and atmospheric fluxes to the open sea in winter may be low.

2.3.2 Mineral dust transport over the North Western Mediterranean

Before 1987, the transport of Saharan dust over the Mediterranean region was poorly documented although some authors studied one or two dust events from a meteorological, mineralogical or chemical point of view (Ganor and Mamade, 1982; Bucher *et al.*, 1983; Prodi *et al.*, 1983; Tomadin *et al.*, 1984; Chester *et al.*, 1984; Loyer-Pilot *et al.*, 1986; Dulac *et al.*, 1987).

Bergametti *et al.* (1989a, 1989b) identified twenty episodes of Saharan dust transport over the N.W. Mediterranean during the period February 1985-April 1986 by the abrupt increases in the daily atmospheric concentrations of the elements Al, Si and Fe measured at Corsica. Air mass trajectories calculated for each observed atmospheric concentration have confirmed the African origin of these dusts. The meteorological situations favourable for dust transport to the W. Mediterranean are shown in Figure 2.

The frequency of Saharan dust inputs over the Western Mediterranean sea seems to be at a maximum during spring and summer. Moreover, Remoudaki (1990) identified nineteen periods of abrupt increases of the atmospheric concentrations of Al, Si and Fe between October and December 1987. The emission and transport of dusts over the W. Mediterranean during these periods have been confirmed by the observations done from satellite imagery METEOSAT UV-IR. The main conclusion of the above studies is that one single dust event of a few days duration can account for about 30% of the annual mineral dust deposition rate. Consequently, it is clear

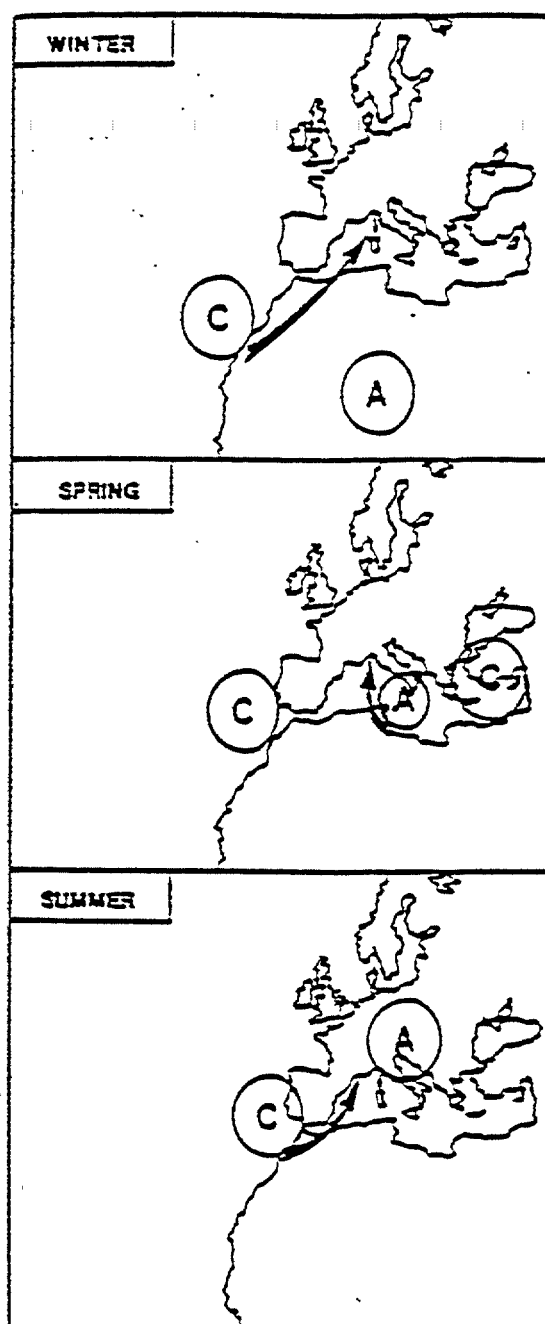


Fig. 2 Meteorological situations favourable for dust transport to the Western Mediterranean Sea (A: high pressure; C: low pressure; the arrows indicate the air-flow direction) from Bergametti *et al.* (1989a)

that the interpretation of the aeolian signal in the W.Mediterranean sediments does not simply reflect mean atmospheric circulation patterns.

The above studies also showed that atmospheric concentrations and fluxes of copper, lead and zinc are not influenced by these sporadic and intense Saharan dust transport events. However, atmospheric concentrations and fluxes of elements of mixed origin (crustal and anthropogenic) such as iron and manganese can be controlled by these sporadic events of Saharan dust emissions in the Western Mediterranean atmosphere.

2.3.3 The N.W. Mediterranean coast: a case study

Gomes *et al.* (1988) used both measured concentrations and a Gaussian semi-box plume model to estimate the emissions of zinc and copper from the large industrial area of Fos near Marseille (Fig. 3).

The deposition patterns relate to the specific conditions of diffusion and transport which were mainly dominant during any one season. Analyses made for other seasons may produce different patterns, due to changes in meteorological conditions and industrial emission rates. Year to year variations mainly depend on precipitation frequency because the annual mean concentrations show little variation from year to year.

The estimated atmospheric dry deposition rate from Fos emissions over the Mediterranean Sea is for zinc ($13.8 \mu\text{g m}^{-2} \text{ day}^{-1}$) $497 \text{ ng cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$ and for copper ($0.70 \mu\text{g m}^{-2} \text{ day}^{-1}$) $25.2 \text{ ng cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$; this can be compared to $1080 \text{ ng cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$ for Zn and $93.6 \text{ ng cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$ for Cu as the average total deposition over the W. Mediterranean suggested by Arnold *et al.* (1983). These calculations show that for copper and zinc the predicted average dry deposition rates due to Fos, at its maximal deposition zone in Mediterranean, are of a similar magnitude to the average total deposition reported for the Western Mediterranean. Moreover, the contribution of the dry process to the total deposition is estimated to be 10-20% in the Mediterranean. However, the values given by Arnold *et al.* (1983) are probably underestimate because of the short duration of the cruises. If the values given by Bergametti (1987) are used a total deposition of $3400 \text{ ng cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$ for zinc and of $400 \text{ ng cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$ for copper for the North Western Mediterranean is obtained, which are an order of magnitude higher than the values given for dry deposition from Fos.

Another important result was the relatively minor influence of the wind speed on the dry deposition compared to the distance from the source. Estimates for the dry deposition of zinc in $\text{g km}^{-2} \text{ day}^{-1}$ were:

$$\begin{aligned} \mu = 5 \text{ m s}^{-1}, F_{\text{max}_{40}} & \dots\dots\dots 45.2 & F_{\text{max}_{130}} & \dots\dots\dots 15.2 \\ \mu = 13 \text{ m s}^{-1}, F_{\text{max}_{40}} & \dots\dots\dots 36.4 & F_{\text{max}_{130}} & \dots\dots\dots 13.5 \end{aligned}$$

where:

μ = annually averaged wind speed,

F_{max} = distance from source area where the measurement took place
(40km, 130km)

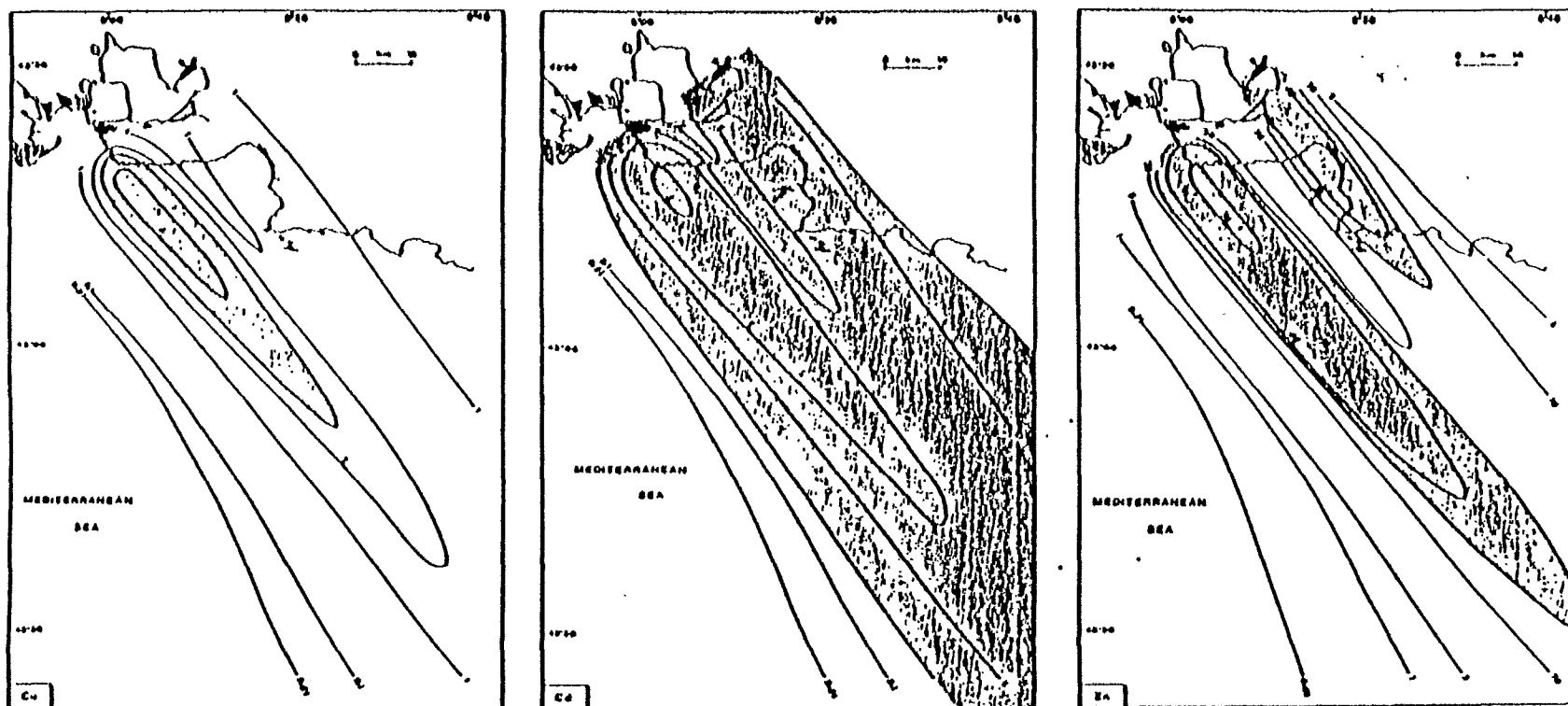


Fig. 3 Calculated average daily dry deposition of copper and zinc over sea. Results from the model (in $\mu\text{g m}^{-2} \text{ day}^{-1}$) with prevailing N-NW wind (Gomes *et al.*, 1988)

In another paper, Gomes *et al.* (1985) calculated that the contribution of the Fos-Berre daily zinc emissions to the atmosphere (2.3 tonnes/day) was 13.7% of the overall zinc emissions of France (16.8 tonnes/day) and suggest (Gomes *et al.*, 1988) that the northern coast of the Western Mediterranean is the main receptor area for zinc and copper, especially during northerly wind conditions. Obviously, higher levels are observed near the "hot spots" although in some cases such as the Gulf of Lions, and at a deep sea station sampled in the framework of the EROS-2000 project, the high metal content and aromatic hydrocarbons determined in the sediment surface, combined with a series of magnetic parameters indicative of anthropogenic sources of particles, provide strong evidence that industrial particles heavily laden with zinc, copper and other metals, transported via the atmosphere could affect the sediments of offshore sites to a significant extent (Scoullou *et al.*, 1989).

The effect of the industrial activities in the Fos area on offshore waters was studied by Fukai and Huynh Ngoc (1976) who found that the mean concentrations of zinc and copper were 7 and 20 times higher near Fos than in most other Mediterranean coastal waters.

2.3.4 Summary and preliminary conclusions for zinc and copper atmospheric inputs

Despite the increasing recognition of the important role of episodes, scavenging processes and meteorological phenomena in the transport of particulate matter through the atmosphere and its deposition on Mediterranean seawaters and sediments, there is still a paucity of relevant data. However, the available data indicate that the average total atmospheric flux of zinc to the surface of the Mediterranean Sea is about 42.5×10^3 tonnes/y.

Both the dry and total deposition rates are expected to differ considerably in the various parts of the Mediterranean. Flux calculations (GESAMP, 1989) show that wet deposition is more important than dry, with the ratio of wet to dry for zinc and copper being about 80:20.

Guerzoni *et al.* (1989) suggested dry deposition fluxes of $595 \text{ ng cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$ (154-1013) for the W. Mediterranean, $185 \text{ ng cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$ (126-280) for the S. Adriatic and $286 \text{ ng cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$ (176-372) for the E. Mediterranean. These values indicate that the major proportion of dry deposition is expected to be precipitated in the W. Mediterranean. This is not unexpected when a single important source at Fos contributes about $500 \text{ ng cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$ zinc of dry deposition in the N.W. Mediterranean. The average dry deposition suggested by Guerzoni *et al.* (1989) was $354 \text{ ng cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$; this flux was an average value based on the considerably differing individual measurements.

Arnold *et al.* (1983) have calculated an average flux of $93.6 \text{ ng Cu cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$. These values are probably underestimates because of the short duration of sampling programme. The value given by Remoudaki *et al.* (1991b) of $400 \text{ ng cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$ is 4 times higher because it is based on two years of continuous sampling for total deposition.

The dry deposition of copper in the W. Mediterranean attributed to industrial activities in the Fos area is about $25.2 \text{ ng cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$ (Gomes *et al.*, 1988) indicating that, at least in the N.W. part, industrial sources contribute less than for zinc. The comparison between the available total and dry deposition fluxes show clearly that wet deposition is the dominant removal process, a finding confirmed also by continuous measurements of the total atmospheric deposition fluxes in the open North Western Mediterranean (Remoudaki *et al.*, 1991a, 1991b). These measurements also show that atmospheric deposition fluxes are increased when precipitation events scavenge an atmosphere sufficiently "loaded" with aerosol particles.

The highest values for metal fluxes (eg. Cu, Pb) are observed in the open N.W. Mediterranean during the dry season. The atmosphere at such a sampling site is loaded with long-range transported particles. When this atmosphere is scavenged by precipitation the fluxes are increased. This generates a seasonal cycle of atmospherically derived fluxes which depends mainly on the frequency of the precipitation periods. Hence the open sea is probably more affected by atmospheric contaminant input during the dry season, whereas the continental coastal regions are probably more affected during the wet season. Therefore, both a spatial and temporal pattern of contaminant deposition to the Western Mediterranean can be expected. This raises some doubts about the validity of extrapolating from the atmospheric deposition fluxes obtained at a single sampling site to the entire basin.

2.4 Summary and conclusions

The present assessment indicates that zinc and copper loads entering the Mediterranean are significant and are considerably higher than those reported in the past.

The major differences result from the inclusion of marine (via Gibraltar and Dardanelles) and atmospheric inputs, which were not taken into account in previous assessments. Similarly, the fact that zinc and copper mining was increased in the Mediterranean by 40% and 23% respectively between 1975 and 1984, had led (Scoullou, unpublished data) to roughly re-assess zinc industrial and domestic effluent discharges estimated in UNEP/ECE/UNIDO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA (1984) to 6×10^3 tonnes/year and 2.3×10^3 tonnes/year. However, this amount is not the one necessarily discharged today directly into the sea and it is expected to be reduced in the coming years due to the installation and operation of more sludge and waste treatment plants. For the load carried by rivers there seems to be a major difference between the calculations made UNEP/ECE/UNIDO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA (1984) and those of Dorten *et al.* (1991); although the latter are provisional and produced on the basis of a very limited number of samples, they differ significantly from the former. The results of these assessments are summarized in Table 7.

It is clear that although both the marine and atmospheric inputs into the Eastern Mediterranean were assessed indirectly, they are of the same order of magnitude. This has been confirmed in the N.W. part of the Mediterranean. The atmospheric inputs are also considerably higher than the riverine and direct discharges, and thus could have a strong effect on concentrations in offshore waters and even in deep sea sediments.

Table 7

Zinc and copper loads (in tonnes x 10³ per year).

Inputs	Zinc	Copper
Inputs through the straits of Gibraltar	23.5(b)	9.2(b)
Inputs through the straits of Dardanelles (Çanakkale Bo-azı)	0.08-1.3(b)	0.5-11 (b)
Load by direct effluent discharges:		
Domestic	1.9(a)	2.3(c)
Industrial	5(a)	6(c)
Loads carried by rivers:		
Anthropogenic	18(14-22)(a) 0.6-1.6(b)	0.2-0.6(b)
Background	4(a)	
Atmospheric inputs (mixed)	42.5(b)	5.3(5-10)(b)

(a) UNEP/ECE/UNIDO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA (1984)

(b) Dorten et al. (1991)

(c) Scoullos, unpublished data

Because of the very restricted use of pollution prevention and abatement technologies in the area, there is a clearly significant potential for a drastic reduction of the loads described in this section. Filters to reduce industrial emissions to the atmosphere and primary sedimentation of effluents could reduce discharge loads by 70%, and secondary effluent treatment (eg. by activated sludge) could reduce it by 10-20 fold. Better management of the currently available technologies for the treatment of industrial effluents, sludges, and tailings, and emissions to the atmosphere, could reduce the inputs to one tenth of their present levels.

Although the installation of such efficient effluent treatment processes will reduce the coastal discharges, and thereby reduce local pollution problems, a need for a more general reduction of inputs would require stringent controls to be placed on discharges to inland waters and to the atmosphere.

If such improved remedial measures are extended to inputs from the Atlantic coasts and around the Black Sea, marine inputs to the Mediterranean could also be reduced significantly.

3. LEVELS OF ZINC AND COPPER IN THE MEDITERRANEAN

3.1 Data quality assurance and intercalibration

It is well known that one of the major problems encountered in the measurement of trace metal concentrations in air and seawater, and to a lesser

extent in sediments and biota, is the uncertainty in the accuracy and precision of the chemical analysis (quality control). FAO/UNEP recognized that insufficient analytical quality control may jeopardize the success of the MED POL projects, and accepted the recommendation of the 1975 Expert Consultation to sponsor an analytical quality control programme (MED POL XI "Intercalibration with the IAEA's International Laboratory for Marine Radioactivity" at Monaco) (FAO/UNEP, 1975). As part of this project, some sediments samples and samples of various marine organisms were prepared and distributed for the intercalibration exercise (e.g. Fukai *et al.*, 1978; IAEA, 1978; IAEA, 1985; Mee and Oregioni, 1991).

According to the most recent (September 1991) report (Mee and Oregioni, 1991) on the intercomparison of trace element measurements in deep sea marine sediments (SD-M-2/TM), the largest of this kind ever, the coefficients of variation (non-parametric total 95% confidence interval expressed as a percentage of the median) for both zinc and copper were less than 10% (Fig. 4).

This report states that both copper and zinc provide examples of extremely well-grouped data, with good agreement between the different instrumental techniques. The data spread for partial digestion (Fig. 5) closely mirrors that of total measurements in both cases, suggesting that different pretreatment techniques do not exert a strong influence on the accuracy of the measurements. The zinc histograms were slightly skewed towards higher values suggesting reagent contamination or poor calibration; zinc is particularly common as a contaminant in laboratory glassware which has been in contact with latex rubber, etc. In the case of zinc, the spread of data was far less satisfactory for NAA and XRF than for AAS or ICP-AES but the relatively small numbers of samples analyzed in this manner during the intercalibration exercise do not allow for a very thorough statistical comparison of the results.

IAEA has announced its intention to repeat the exercise with sediment from polluted coastal areas which will require additional attention by the analysts because of the interactions between high concentrations of organic matter and heavy metals.

Unfortunately there are no intercalibration standards which could be used for analysis at the low concentrations found in sea water, rainwater and air. This is regrettable because since the zinc and copper concentrations in waters and air are low, the uncertainties surrounding the data are high.

Intercalibration has four important aspects: (a) participation increases the confidence in the analytical data published, (b) it improves the analytical techniques used, since very often errors in the analytical procedures can only be detected through participation in an intercalibration or by a comparison with a certified standard, (c) it improves the knowledge about alternative approaches and promotes

innovation and cooperation between laboratories, (d) it allows for the identification of the weakest laboratories and groups which need systematic scientific, technical and eventually financial support to improve their infrastructure and performance.

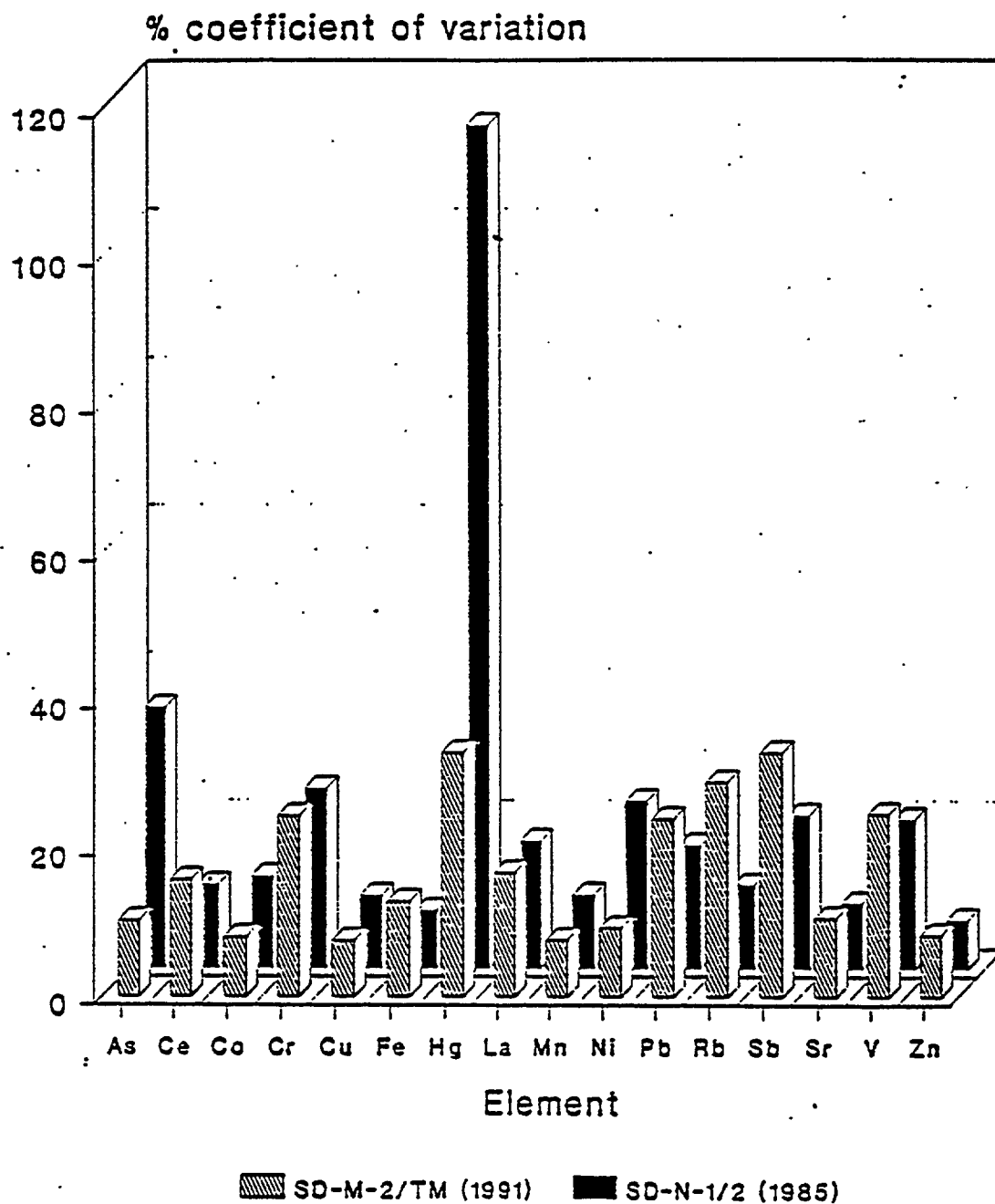
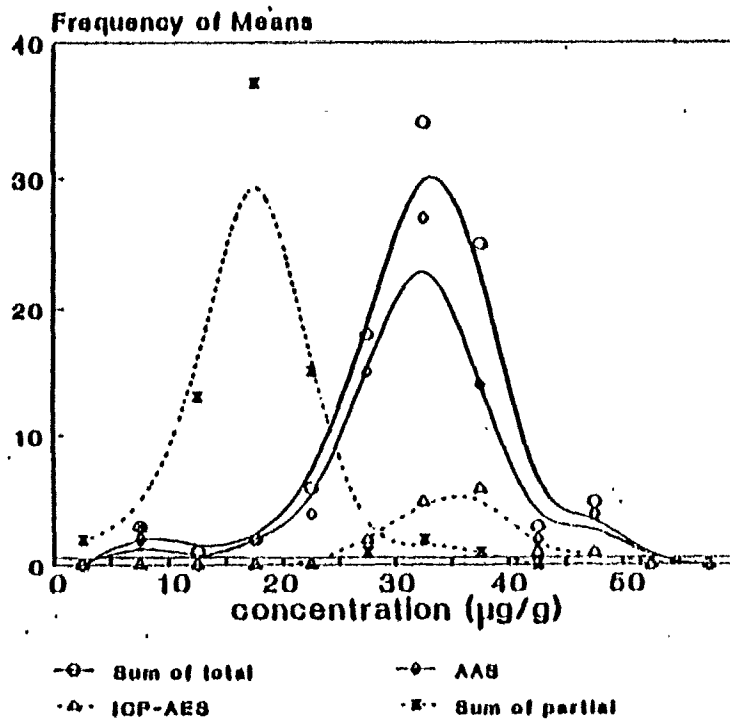


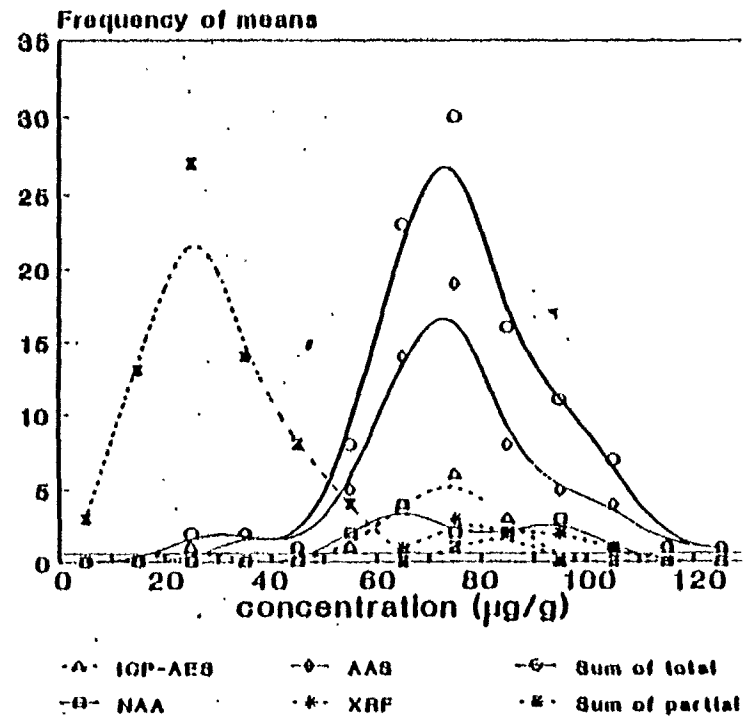
Fig. 4 Data quality for selected metals in deep sea sediments; two intercomparisons

SD-M-2/TM Copper Total and partial analyses



The frequency intervals
are 5 $\mu\text{g/g}$

SD-M-2/TM Zinc Total and partial analyses



The frequency intervals
are 10 $\mu\text{g/g}$

Fig. 5 Data spread for analyses of zinc and copper digestion of sediment samples

New analytical techniques with increasing sensitivity and specificity make it possible to measure trace elements in very low concentrations. However, the results from small scale intercomparisons carried out between laboratories show in general that the data on seawater from different authors are not easily comparable since the differences in the zinc and copper concentrations reported may be significant. This uncertainty increases with decreasing concentrations. Thus the uncertainty surrounding the open sea water concentrations, which are in the ng l^{-1} range, is usually greater than that of the polluted coastal waters which is frequently one or even two orders of magnitude higher and even greater than that of the much higher levels ($\mu\text{g kg}^{-1}$) in sediments and biota. Errors are more frequently made by unexperienced or poorly equipped laboratories but they can also be committed by experienced laboratories, mainly with water and/or biological samples.

When examining the historical sea water data for zinc and copper it may seem that the older values are much higher than today. It is true that there is now a greater awareness of the limitations of certain analytical methods and of sample contamination risks which 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, nor that the lower trace element levels now found are always or necessarily the correct ones. It is possible that the higher historical values were correct.

3.2 Zinc and copper in the air

Relatively very few measurements exist for metal concentrations in the air. The concentrations of zinc and copper in the atmosphere over the Mediterranean are only partially known, mainly in the N.W. region, as reported in section 2.3.

The average zinc level for the W. Mediterranean is around $20\text{--}25 \text{ ng m}^{-3}$. GESAMP (1989) reported a value of 26 ng m^{-3} and Bergametti *et al.* (1989a) gave geometric mean atmospheric concentration of 19.1 ng m^{-3} . The corresponding concentration for copper is around 2 ng m^{-3} over the open Mediterranean.

Guerzoni *et al.* (1987) reported the following concentrations of zinc for atmospheric particles collected in the Western Mediterranean, the Eastern Mediterranean and the Southern Adriatic: 18.9 ng m^{-3} ; 9.1 ng m^{-3} and 5.9 ng m^{-3} , respectively.

Detailed information and a discussion of the atmospheric concentrations and inputs have been given in section 2.3.

3.3 Zinc and copper in seawater

As stated above, heavy metal analysis in sea water can be subject to serious errors arising from the sampling, preconcentration and analytical methods used. The improvement of techniques and the reduction of sample contamination by using clean methodology and laboratories, and ultra-clean reagents, has contributed to a general decrease in the concentrations of heavy metals reported in the literature since the mid-seventies (Bruland *et al.*, 1978a, 1978b).

Therefore copper and zinc are now found in oceanic waters in concentrations that are significantly lower than those previously measured. It was also found that these metals occur in well defined distributions in the world oceans (Bruland and Franks, 1979). However, as also stated above, it cannot be concluded that all the earlier data are incorrect.

The amount of reliable data on the metal distribution in sea waters, not only within Mediterranean but throughout the world's oceans is still limited and the present document allows merely for a state-of-the-art overview of the available knowledge in a field in which rapid advances are still being made. In order to understand and comment on the available data and particularly on the vertical distribution of zinc and copper in the Mediterranean, it is useful to summarise the information available for other oceans.

Both zinc and copper are depleted in the surface layers, as are the nutrients nitrate, phosphate and silicate. Usually the profile of zinc shows a very good correlation with silicon and indicates the existence of a regeneration of zinc at greater depths where the release of zinc is associated with the degradation of hard skeletal material derived from plankton. The profile of copper in open oceans (eg. the Pacific) shows, in general, a surface minimum concentration and an increase with depth (Boyle *et al.*, 1977; Bruland, 1980), a phenomenon interpreted as the result of vertical advection of bottom waters high in copper and diffusive mixing with overlying intermediate water. Copper analyses of pore water show that oceanic sediments are able to enrich the overlying bottom waters with copper (Klinkhammer, 1980). Study of the copper profiles indicate the existence of scavenging mechanisms in deep and intermediate waters. Similar scavenging may also take place for zinc. However the distribution of zinc is strongly influenced by the internal biogeochemical cycle, making measurements of its removal processes more difficult.

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 seawater is rather difficult. Furthermore, different analytical methods usually determine different fractions of the total heavy metal concentration. Therefore, in comparing heavy metal data, the values for total, dissolved and particulate forms have to be considered.

Data prior to 1983 have been reviewed by UNEP (1978) and UNEP/FAO (1986b). In Table 8 more recent data on concentrations of copper and zinc in the Mediterranean waters are summarized. The analytical methods used by authors are also included since these can influence the results obtained.

3.3.1 Zinc levels

The reported concentrations of zinc in the Mediterranean waters vary considerably, ranging from $0.02 \mu\text{g l}^{-1}$ in offshore stations to $450 \mu\text{g l}^{-1}$ in heavily polluted harbours. Table 8 summarises all the relevant data within a regional classification.

Table 8

Zinc and copper in offshore and coastal waters.

LOCATION	METHOD	Zn ($\mu\text{g l}^{-1}$)			Cu ($\mu\text{g l}^{-1}$)			REFERENCES
		mean	min.	max.	mean	min.	max.	
Med (open) Med (coastal) Med (open)	Freon extr./AAS	0.40 2.3	0.016 0.1	11 7.9	0.21 0.02		0.49	Kremling & Peterson (1981) Reviewed by Bernhard (1983) Fukai & Huynh Ngoc (1976)
W Med (central) Alboran (bottom) Alboran (deep) Alboran (surface) Alboran	DPASV (Diss.) (Part.) (Part.) (Part.) DPASV (Diss.)	- - - - -			0.130 0.170 0.131 0.111 0.095	0.045 0.080	0.153 0.130	Ferrara & Serriti (1989) Boyle <u>et al.</u> (1985) Boyle <u>et al.</u> (1985) Boyle <u>et al.</u> (1985) Ferrara & Serriti (1989)
N.W. Med (open) N.W. Med (open) N.W. Med (open) N.W. Med (open) N.W. Med (coastal) N.W. Med Ebro delta, Spain Var lagoon, France Italian estuaries Lagoons, Spain Ligurian coasts Monaco Gulf of Fos (surf.) (bott.) Gulf of Fos Cote d' Azour Gulf of Lions, shallow offshore Ligurian Sea Ligurian Sea (coast.) Ligurian Sea	ASV ASV Dowex/Extr./AAS ASV - - APDC extr./AAS Filtration/ASV Freon extr./AAS Filt./Dowex/AAS (Diss.) (Part.) APDC/Extr./AAS - - - - AAS AAS Dowex A-I/AAS (Diss.) AAS	2.7 1.2 - - 3.0 - - - - - - - 46 48 - - - - - - -	1 0.5 51 3.3 1 6.0 3.2 83 55 0.152 1	9 7.9 104 4.3 2 120 400 377 110 0.242 2	0.4 0.10 0.11 0.48 - - 4.1 - - - - - - - - 0.184 0.118 1.4 0.23 0.4	0.1 0.11 0.010 0.05 0.4	22 0.95 7.4 0.58 0.8	Huynh Ngoc & Fukai (1979) Huynh Ngoc & Fukai (1979) Boyle <u>et al.</u> (1985) Frache <u>et al.</u> (1980) Fukai & Huynh Ngoc (1976) Fukai & Huynh Ngoc (1976) Obiols & Peiro (1981) Chabert & Vicente (1981) Breder <u>et al.</u> (1981) De Leon <u>et al.</u> (1983) Baffi <u>et al.</u> (1983, 1984) Baffi <u>et al.</u> (1983, 1984) Veglia & Vaissiere (1986) Benon <u>et al.</u> (1978) Benon <u>et al.</u> (1978) Arnoux <u>et al.</u> (1981a) Cenciarini & Fernex (1980) Morley <u>et al.</u> (1990) Morley <u>et al.</u> (1990) Frache <u>et al.</u> (1980) Breder (1987) Veglia & Vaissiere (1985)

LOCATION	METHOD	Zn ($\mu\text{g l}^{-1}$)			Cu ($\mu\text{g l}^{-1}$)			REFERENCES
		mean	min.	max.	mean	min.	max.	
S.W. Med (open) S.W. Med	ASV ASV	- 1.4	0.1	4.1	-	0.06	-0.13	Laumond <u>et al.</u> (1984) Fukai & Huynh Ngoc (1976)
Tyrrhenian (open) Tyrrhenian Sea (open) Tyrrhenian Tyrrhenian (coast.) Tyrrhenian (coast.) Tyrrhenian (coast.) Tyrrhenian (coast.) River Tiber mouth Archipel. of Tuscany Apulian region, Italy Punta Ala- Piombino	ASV ASV - DPASV (Diss.) DPASV (Part.) DPASV (Diss.) DPASV (Part.) AAS DPASV (Diss.) - DPASV (Diss.)	0.9 - 1.0 - - - - - - 1.5 -	0.2	2.3	0.18 - 0.090 0.065 0.070 0.060 0.2 0.097 - 0.443	0.13 0.065 0.020 0.140 0.125 0.6 0.072 0.280	0.19 0.140 0.125 0.165 0.740	Huynh Ngoc & Fukai (1979) Nurberg <u>et al.</u> (1977) Fukai & Huynh Ngoc (1976) Ferrara & Seritti (1989) Ferrara & Seritti (1989) Breder (1987) Breder (1987) Pettine <u>et al.</u> (1982) Ferrara & Seritti (1989) Blondi <u>et al.</u> (1986) Breder (1987)
Adriatic Sea (coast.) Adriatic Sea (coast.)	NAA NAA		1	36	3.4	0.6	50	Marijanovic <u>et al.</u> (1983) Grancini <u>et al.</u> (1976)
Central Med (open) Central Med (open) Sicilian coasts	ASV - (Diss.) (Part.)	1.8 -	0.2 1	16 17	0.7 0.15	0.25 0.12	7 4	Huynh Ngoc & Fukai (1979) Boyle <u>et al.</u> (1985) Alpha <u>et al.</u> (1982) Alpha <u>et al.</u> (1982)

LOCATION	METHOD	Zn ($\mu\text{g l}^{-1}$)			Cu ($\mu\text{g l}^{-1}$)			REFERENCES
		mean	min.	max.	mean	min.	max.	
Aegean Sea (open)	ASV	3			0.3			Huynh Ngoc & Fukai (1979)
Aegean Sea	-		20	40	-			Aubert <u>et al.</u> (1979)
Aegean Sea	-	5.3	4.7	5.8	-			Fukai & Huynh Ngoc (1976)
Aegean Sea (Eastern)	(Diss.) Pre/Chelex100	5.6	4.8	8.9	0.7	0.5	1.0	Scoullos & Dassenakis (1986)
Gulf of Elefsis	(Diss.)	18	4.2	85	1.51	0.93	2.85	Scoullos (1981)
	(Part.)	2.4			0.91			Scoullos (1981)
S.Euvoikos Gulf	100/AAS (Diss.)	13	4.9	34	1.9	0.7	5.4	Scoullos & Dassenakis (1983)
	(Part.)	2.7	0.7	5.0	1.0	0.4	1.8	Scoullos & Dassenakis (1983)
Saronikos Gulf	(Diss.)	18			-			Scoullos <u>et al.</u> (1992)
Saronikos Gulf	(Part.)	2.4			-			Scoullos <u>et al.</u> (1992)
	NAA		2.4	32		0.5	1.4	Zafiropoulos (1983)
Nothern Greece	ASV		3.7	18		1.0	3.5	Huynh Ngoc & Zafiropoulos (1981)
Ionian Sea	APDC-MIBK		13	23	-	0.7	2.1	Fytianos & Vassilikiotis (1983)
Cretan Sea	-	1.4	0.7	2.4	-			Fukai & Huynh Ngoc (1976)
Cretan Sea	-	1.5			-			Fukai & Huynh Ngoc (1976)
Saronikos (inner)	(Part.)	10	0.5	19	-			Kalogeropoulos <u>et al.</u> (1990)
Saronikos (outer)	(Part.)	4.8	0.5	14	-			Kalogeropoulos <u>et al.</u> (1990)
Saronikos (polluted)	(Part.)	19	9.0	4.1	-			Kalogeropoulos <u>et al.</u> (1990)
Saronikos (offshore)	(Part.)	5.0			-			Kalogeropoulos <u>et al.</u> (1990)
Amvrakikos Gulf	-		1.5	5.2	-			Scoullos <u>et al.</u> (1990)
Gulf of Elefsis	-	-				0.2	0.8	Scoullos <u>et al.</u> (1990)
Gulf of Geras, Lesvos, Greece	(Diss.)	4.05	1.3	6.1	3.2	0.9	9.8	Scoullos <u>et al.</u> (1983)
	(Part.)	1.55	1.1	1.7	1.7	1.0	2.7	Scoullos <u>et al.</u> (1983)
	(Diss.)	-			1.2	0.8	0.9	Scoullos & Dassenakis (1982)
					2.1	0.6	6.2	Scoullos & Dassenakis (1982)
Black Sea		1.9	0.4	12	-			Spencer & Brewer (1969)
S.E. Med (open)	ASV	0.9			0.04			Huynh Ngoc & Fukai (1979)
Alexandria, Egypt	APDC-MIBK Extr./AAS	210			70			El-Sayed & El-Sayed (1981)
Alexandria Harbour	-	211	58	450	-			El-Sayed & El-Sayed (1981)
Tel-Aviv, Yaffa	-							
(summer)	-		22	85	-			Amiel & Navrot (1978)
(winter)	-		20	47	-			Amiel & Navrot (1978)

It is extremely difficult to conclude what the actual zinc levels are in the Mediterranean. The majority of measurements far from point sources seem to range between 0.1 and 8 $\mu\text{g l}^{-1}$. The higher values correspond mainly to coastal regions and in a small number of cases those in offshore waters have been attributed by some authors to seasonal phenomena. According to Huynh Ngoc and Fukai (1979) the average dissolved concentration in the Mediterranean is $2 \pm 0.2 \mu\text{g l}^{-1}$. Kremling and Peterson reported a much lower Mediterranean average (of $0.40 \pm 0.16 \mu\text{g l}^{-1}$) which was considered by the authors to be "close" to the oceanic values. The results obtained within the framework of the EROS 2000 project by Morley *et al.* (1990), provide an overall range of concentrations between 0.150 and 0.242 $\mu\text{g l}^{-1}$. These authors also obtained some useful information about the vertical distributions of zinc and copper in deep and coastal waters of the N.W. Mediterranean. The winter samples generated results that were generally inconsistent with the oceanographic features, attributed by the authors to contamination of the sampling system by zinc. The sampling procedures used in the summer (July 1989) using Kevlar line and manual sampling from an inflatable craft produced much lower zinc concentrations.

Profiles for the upper 500 m of the water column at the deep water stations (20 and 25) are shown in Fig. 6a. While the extent of depletion in the surface layer noticed by Morley *et al.* (1990) in the Western Mediterranean is much less marked than in oceanic regimes, these data do show a significant degree of recycling of zinc, in contrast with the behaviour of other metals removed through phosphorous recycling. Vertical profiles for zinc concentrations at a shelf station are shown at Fig. 6b. Concentrations are similar to those in the deeper waters except for higher values attributed by the authors to the influence of Rhône river water near the river outfall and in the upper water column to the west.

It appears that results from earlier studies may have been significantly affected, to varying degrees, by contamination problems. To reject previous data completely is a very easy solution but even strictly scientifically such a rejection is inappropriate. Many of the high coastal concentrations previously reported were for severely polluted embayments and estuaries or areas affected by sewage outfalls with localised high concentrations of zinc. In some cases, it is precisely in these polluted areas with high concentrations where important biogeochemical mechanisms become more obvious and better understood. Therefore, some parts of previous studies can be used, particularly if new ones confirm the general trends for each system studied, but bearing in mind that contamination during sampling and analysis can easily occur so that the data should be treated with a proper caution. In addition, any generalization that low concentrations are a result of high quality analyses, and vice versa, should be avoided as being scientifically wrong both in principle and in practice.

3.3.2 Copper levels

The copper concentrations found in the open waters of the Mediterranean as reviewed by UNEP (1978) and UNEP (1986) ranged from less than 0.03 to 3 $\mu\text{g l}^{-1}$.

Huynh Ngoc and Fukai (1979) reported the average dissolved copper concentration in Mediterranean offshore waters to be $0.33 \pm 0.09 \mu\text{g l}^{-1}$. Nurberg *et al.*

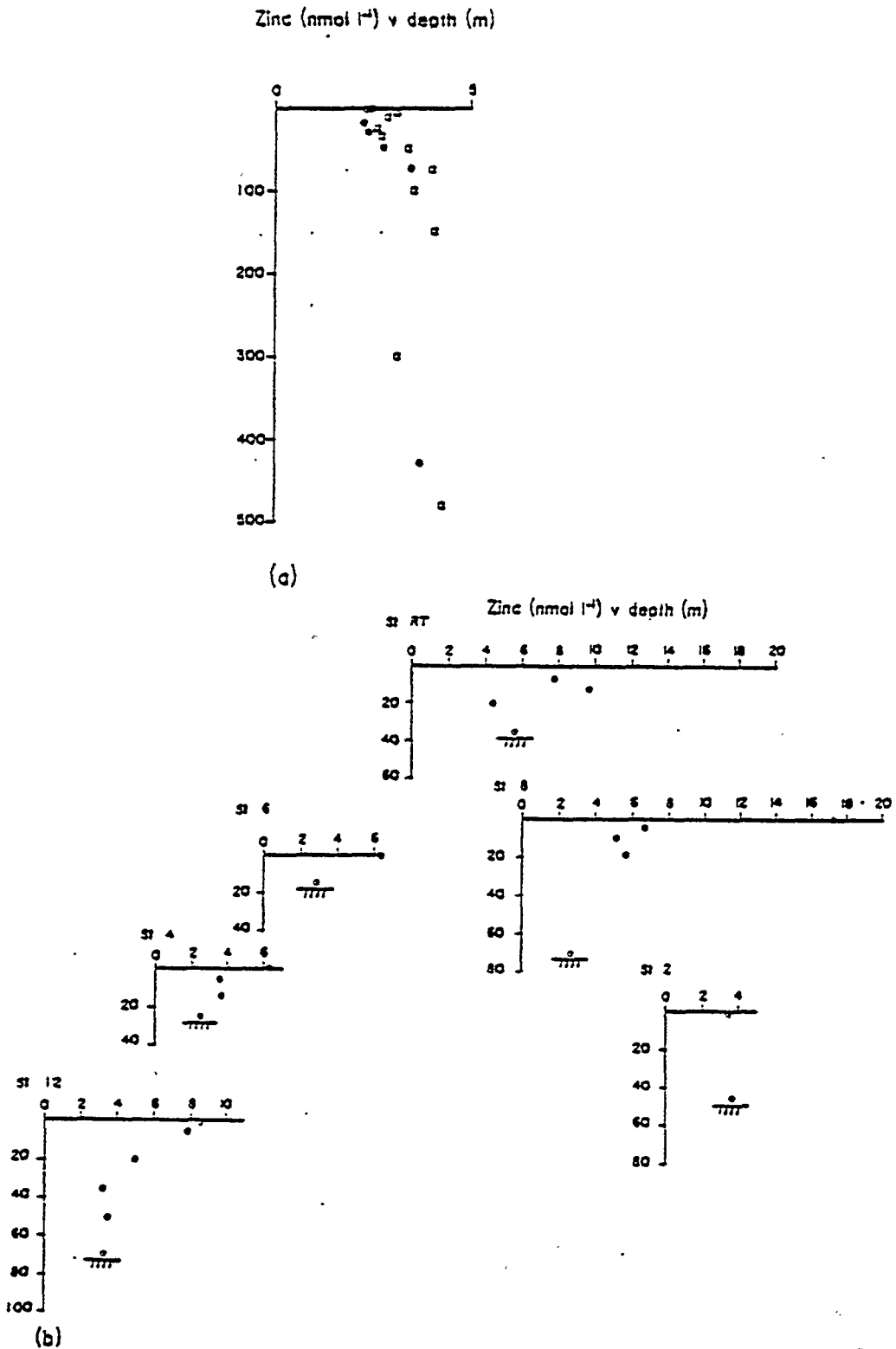


Fig. 6 Profiles of dissolved zinc concentrations in nmols (1 nmol = 0.065 $\mu\text{g Zn}$) in (a) Upper water column at 2 deep water stations in July 1989 (depths are nominal (wire out) values); (b) Shelf stations (<100 m), July 1989. From Morley *et al.*, 1990

(1977) has reported lower values ($0.13\text{--}0.19\ \mu\text{g l}^{-1}$) for the Tyrrhenian Sea, and Laumond *et al.* (1984) a range of $0.06\text{--}0.13\ \mu\text{g l}^{-1}$ for the Western Mediterranean.

Kremling and Peterson (1981) reported an average of $0.21\pm 0.07\ \mu\text{g l}^{-1}$ for the Mediterranean open waters which is very similar to oceanic values obtained under similar conditions.

More recent reports suggest that the actual copper concentrations in the Mediterranean may be even lower. Boyle *et al.* (1985) reported mean values of 0.11 and $0.15\ \mu\text{g l}^{-1}$ for the Alboran Sea and the Central Mediterranean respectively. According to these authors these values are slightly higher than those for the Atlantic.

Morley *et al.* (1990) reported concentrations of $0.099\ \mu\text{g l}^{-1}$ for stations at water depths of 1000 m or more in the N.W. Mediterranean, but higher values for shelf stations in winter.

Spivack *et al.* (1983) commented on the results of the NORDA cruise carried out in August and September 1980 by the U.S.N.S. Barlett using a laminar flow clean bench and a modified cobalt-APDC coprecipitation method for analysis of both filtered and unfiltered samples. They found no significant difference between filtered and unfiltered (through a $0.4\ \mu\text{m}$ Nucleopore filter) samples. They confirmed that most of the West Mediterranean samples had higher copper concentrations than those of the Atlantic sampled under the same conditions.

Outside the Straits of Gibraltar the copper concentrations are below $0.089\ \mu\text{g l}^{-1}$ while all the samples from the Mediterranean were above $0.091\ \mu\text{g l}^{-1}$. Concentrations increase immediately within the Straits and they remain relatively constant through Alboran and Southern Balearic Seas. In the central Balearic, there is a rise in concentrations of copper. The highest concentrations in the W. Mediterranean were found in the Tyrrhenian Sea with increasing concentrations towards the Straits of Messina (Fig. 7). These differences are paralleled by changes in salinity which increase with higher copper concentrations. Everywhere in the Mediterranean there are higher concentrations of copper than in other comparatively nutrient-depleted waters of the open ocean.

From the general principles of biochemical cycling, a general depletion of copper in surface waters and enrichment with depth would be expected. However, the actual vertical distribution of copper in the Mediterranean are not so simple (Spivack *et al.*, 1983; Morley *et al.*, 1990). Advection-diffusion models with scavenging have been used by Boyle *et al.* (1977) to explain and model deep copper distributions in other parts of the world where the surface concentrations in oligotrophic oceans are usually lower (between 0.032 and $0.089\ \mu\text{g l}^{-1}$) than those reported for the Mediterranean.

However, the data for copper reported by Morley *et al.* (1990) for the N.W. Mediterranean show little vertical variability in winter below 250 m depth, but there was evidence of increased concentrations in the upper waters. The average concentrations were similar at all the offshore stations in water depths of about 1000 m or more, with an overall mean value of 0.1 (s.d., 0.15) $\mu\text{g l}^{-1}$. For the shelf stations

in winter, the distribution pattern of copper showed a higher concentration ($0.419 \mu\text{g l}^{-1}$) in the surface waters of a shallow station near the Rhône plume and significantly increased concentrations at stations west of the Rhône input (with an average concentration of 0.172 (s.d., 0.20) $\mu\text{g l}^{-1}$ in the well mixed water column. Seasonal changes in concentrations of copper were not apparent in the same area. However, some higher concentrations (1.143 - $1.652 \mu\text{g l}^{-1}$) were reported for summer (1989), in the surface waters at a station off the Rhône discharge.

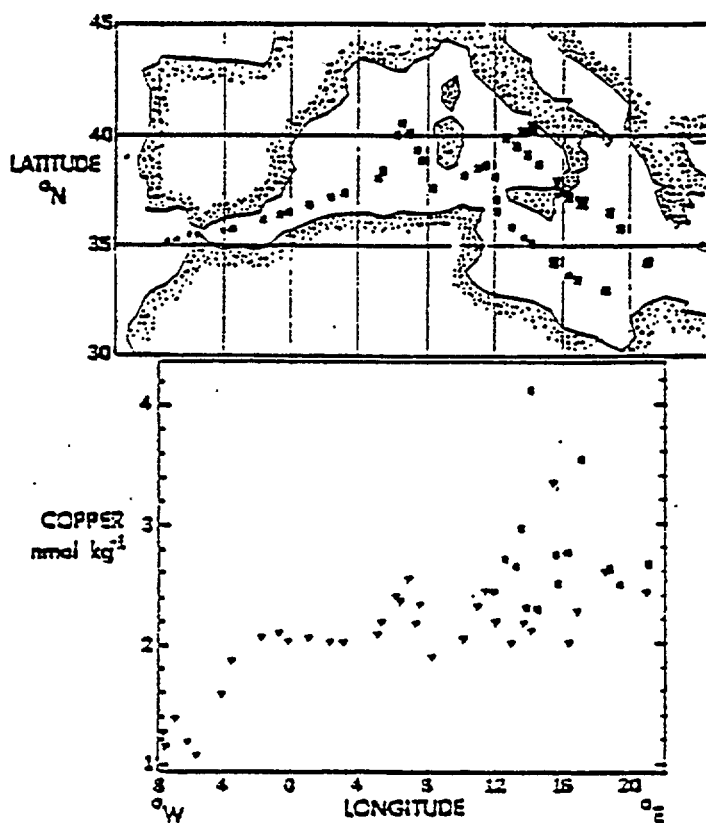


Fig. 7 a) Concentration of copper in the Mediterranean. Length of symbol perimeter proportional to concentration. b) Actual copper concentrations in nmols ($1 \text{ nmol} = 0.063 \mu\text{g Cu}$). (From Spivack *et al.*, 1983)

Although the importance of biochemical cycling in controlling the distribution of copper in oceanic waters has been repeatedly emphasized, other processes such as its mobilisation from continental shelf sediments, rainout and fallout from the atmosphere and the river transport of weathering products seem to play an important role for the distribution of copper in the Mediterranean and particularly along its coasts. There, most of the high concentrations recorded seem to be real and due to either domestic or industrial point sources.

The fact that the Western Mediterranean sea has higher copper concentrations than similar nutrient-depleted waters in the open ocean, supports the hypothesis that part of the excess trace metals, including copper, may originate from outside the Mediterranean i.e. by metal inputs to coastal waters. This was reinforced by the discovery of a metal-enriched plume in the inflowing waters within the Alboran Sea (Boyle *et al.*, 1985). This additional increase in trace metals from west to east (within the Western Mediterranean) is likely to be due to sources existing in the basin.

Deep waters of the Mediterranean seem to have higher levels of copper than Atlantic open ocean surface waters but not much higher than the levels observed in the surface waters of Central Mediterranean.

Although it is not yet clear whether the higher copper concentrations of the surface layers are derived from natural or anthropogenic sources, their maintenance in the surface layers of the Mediterranean is most likely due to the inefficient removal of trace metal by organisms and the low degree of nutrient recycling within the Mediterranean. Phosphorus atoms, for instance, appear to recycle only 5 times before leaving the Mediterranean via the outflow. This represents a 20-fold reduction in the opportunity for a phosphorus atom to remove trace metals from the Mediterranean compared to that in the open ocean (Boyle *et al.*, 1985). It is a phenomenon which, if confirmed, seems to be one of the root causes of the observed enrichment of copper and other metals in the Mediterranean.

In a carefully conducted sampling programme (Martin *et al.*, in press) relatively high concentrations of 21.7 and 10.14 nM (1.37 and 0.64 $\mu\text{g l}^{-1}$) were found in the Sicilian channel and in the Messina straits respectively, especially in the benthic (500m) waters. This might indicate a volcanogenic origin or a greater remobilization of copper at the sediment water interface linked to the longer residence times of water in the eastern Mediterranean basin.

This value was 10 times higher than those measured in the central western Mediterranean where generally ranged from 0.084 to 0.144 $\mu\text{g l}^{-1}$ with a lowest recorded value of 0.055 $\mu\text{g l}^{-1}$.

Vertical profiles show a minimum concentration of copper (0.05-0.76 $\mu\text{g l}^{-1}$) present in the surface waters at Gibraltar and at a nearby area corresponding to Atlantic water.

The concentrations reported for semi-enclosed embayments, estuaries and other coastal areas of the Mediterranean vary widely but they are significantly higher than those reported for offshore waters. Maximum copper concentrations reported from different polluted coastal areas of the Mediterranean range from 0.5 to 50 $\mu\text{g l}^{-1}$ and are usually localised around point sources. In the coastal areas of Alexandria and in the Adriatic, concentrations as high as 70 $\mu\text{g l}^{-1}$ and 50 $\mu\text{g l}^{-1}$ respectively have been reported (Grancini *et al.*, 1976; El-Sayed and El-Sayed, 1981).

In the coastal waters near Cadiz (Spain), copper concentrations of up to 8.6 $\mu\text{g l}^{-1}$ have been reported. These are believed to be the result of copper mining activities in the area (UNEP, 1978). In shallow areas receiving untreated mining discharges (eg. Lavrion, Greece), particulate copper of up to 10 $\mu\text{g l}^{-1}$ has been measured (Scoullou, 1981). The activities in this latter area were stopped in the mid 1980s.

3.4 Zinc and copper in sediments

Zinc and copper concentrations in various sediment fractions have been studied extensively in Mediterranean coastal areas. In contrast, relatively few data exist for sediments from the open Mediterranean.

Sedimentation processes deposit heavy metals contained in anthropogenic particles, together with terrigenous and biogenic material, on the sea bed. These processes are very important in river deltas, and also in other areas receiving discharges of domestic sewage and industrial effluents, sludges and solid wastes. Another contribution to the sediments, relatively poorly studied, is that of atmospheric particles and aerosols. The concentrations of heavy metals in sediments will thus depend not only on pollution inputs but also on other factors such as the natural background levels of the area and its catchment basin, the geomorphology, the prevailing water circulation, the organic carbon content, the mineralogical characteristics and grain size of sediment components and the sedimentation rates.

The concentrations of zinc and copper found in sediments depend in part on the method of analysis used. The first step is the solubilization of the sample. A wide variety of reagents, usually acids, has been used by different investigators ranging from total solubilization by HF-HClO₄-HNO₃ to simple extraction by dilute HCl. Also, some investigators analyze the whole sediment sample, others the fraction of less than 200, 63 or 5.5 µm. It is obvious that data on zinc and copper in sediments are not easily comparable, due to various methodologies used.

The distribution of heavy metal concentrations in the whole sediment is a very useful first step towards identifying areas affected by natural and anthropogenic inputs. However, if this is not followed by an analysis of the easily extractable metal fraction, the results may be misleading in identifying areas contaminated by industrial or urban activities. Several authors studying heavy metal concentrations in sediments found that these depend on the composition of the fine sediment fraction, the specific surface areas, and the accumulation level in the less than 63 µm fraction (pelite). Donazzolo *et al.* (1984a and 1984b) reported that 74-86% of the total concentration of zinc and copper is bound in the pelite fraction in sediments of the Northern Adriatic.

The relationship between heavy metal concentrations in sediments and the mineralogical characteristics or grain size was also recognized in earlier work in the Mediterranean area (Grancini *et al.*, 1976; Scoullou, 1981; Fascardi *et al.*, 1984).

The differing contribution of factors such as grain size and mineralogical characteristics and organic carbon content will have a significant influence on the natural background levels. Differences caused by these factors make it difficult to compare the heavy metal concentrations in sediments from different sites, even those within the same region.

Scoullou (1979, 1981) has suggested that, in order to obtain a better understanding of the copper and zinc distributions in sediments, a series of leaching

reagents should be employed on the same sample. Samples should be taken from various depths of undisturbed mini-cores.

Scoullou (1979, 1981) has studied extensively the zinc and copper partitioning among various sediment fractions, by employing sequential extraction methods on a series of physically separated components. The smaller sized particles are enriched with zinc and copper. The easily extractable fraction leached with MgCl_2 was compared to the non-lattice held inorganic fraction leached with ARR (acetic-hydroxylamine hydrochloride), the non-lattice held "organically" bound fraction (including probably also sulphides) extracted by EDTA, and the total including the non-leachable lithogenous fraction (extracted with HF and HNO_3).

A large number of mini-cores taken from a typical polluted Gulf, the Gulf of Elefsis, near Athens, were analysed. It became clear (Fig. 8) that the top 10 cm of the sediment column is particularly enriched with zinc and copper, in some cases by 10 times above the natural background range of 60 to 80 $\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight for total zinc contained in the <63 μm fraction. At two sites, located outside shipyards and major industrial complexes, zinc values as high as 2440 and 1500 $\mu\text{g g}^{-1}$ DW were found in the top-2cm surface layer of the sediment. In the same strata the total copper values reached 150-170 $\mu\text{g g}^{-1}$ DW. The major percentage (60-80%) of the zinc determined in subsurface samples was found to be associated with the non-leachable lithogenous fraction which is not related to pollution. This fraction provided a lower contribution (49-55%) in the upper 10 cm of the sediment column. The non-lattice-held inorganic fraction of zinc, usually associated with Fe and Mn oxides and carbonate minerals, represented approximately 36% of the total zinc content, whereas the organically bound and at least part of the zinc leached from sulphides with EDTA, represented 12% of the surface and a higher percentage (up to 22%) in subsurface strata. The easily leached by MgCl_2 fraction represents a small, but not negligible, percentage which usually ranges around 1% but at certain depths of the sediment column it reached 4.3% of the total zinc determined. Similarly, the easily exchangeable copper which also usually ranges around 1-1.5%, reached 3% of the total at lower depths.

The major difference, however, between zinc and copper in the sediments of Elefsis Gulf is the organically bound fraction which for copper represents the major form (39-88% of the total) with the maximum values being found in the top 12 cm of the sediment column. These findings confirm the ability of copper to form stable complexes with organic ligands and/or to be coprecipitated together with organically rich particles. The non-leachable lithogenous fraction contributes significantly, approximately 35-40% in the subsurface sediments, whereas the ARR extracted fraction fluctuates between 13-20% for the majority of samples.

Cosma *et al.* (1979, 1982, 1983) have also used a range of extraction methods for sediment analyses. Reagents such as EDTA, NH_2OH , $\text{HCl-CH}_3\text{COOH}$ and 0.5N HCl can extract amounts of copper ranging between 10 and 48% of the total. In comparing the values found by various authors summarised in Table 9, it is evident that zinc and copper concentrations vary significantly, with extremely high concentrations occurring in coastal sediments from areas receiving industrial

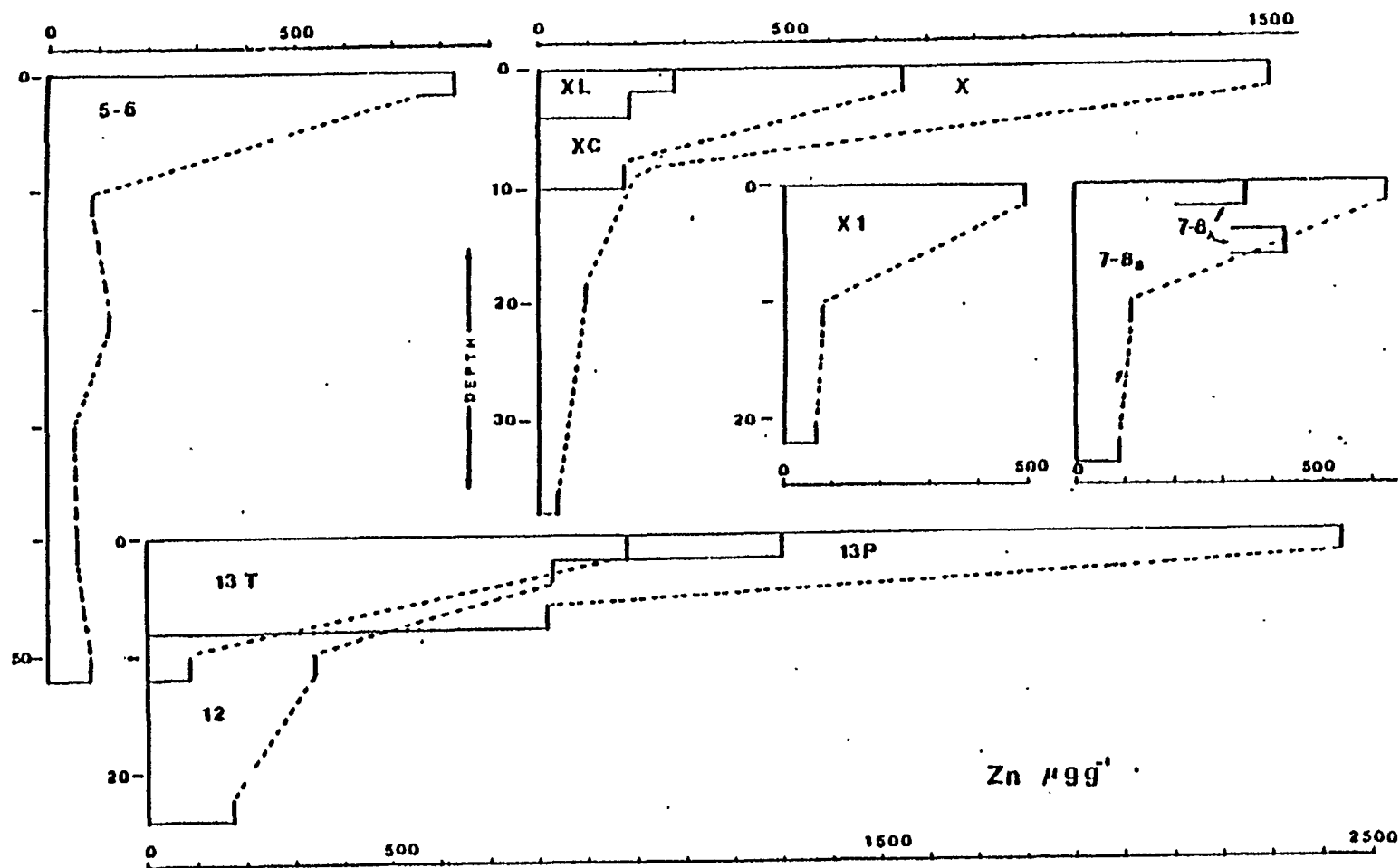


Fig. 8 Typical downcore distributions of zinc in the Gulf of Elefsis (Scoullou, 1981)

Table 9

Zinc and copper concentrations in Mediterranean sediments.

LOCATION	METHOD	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$ DW)			Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$ DW)			REFERENCES
		mean	min.	max.	mean	min.	max.	
Mediterranean								UNEP (1978)
Var lagoon, France	HF-HClO ₄ -HNO ₃	-			15			Chabert & Vicente (1981)
Coastal lagoon, Spain	<63 μm Conc. HNO ₃		500	6200		10	94	De Leon <u>et al.</u> (1983)
River Ebro Delta	HNO ₃		33	104		7.9	21	Obiols & Peiro (1981)
River Ebro	-	-				7.9	21	De Leon <u>et al.</u> (1983)
River Rhône Delta	HNO ₃ -HClO ₄		90	104		20	55	Added <u>et al.</u> (1981)
								Cauwet & Monaco (1983)
Marseille	<200 μm HCl-HNO ₃		120	2550		29	34	Badie <u>et al.</u> (1983)
Cannes	<63 μm HNO ₃ -H ₃ PO ₄ -HCl		50	300		15	80	Arnoux <u>et al.</u> (1981b)
Gulf of Nice	HNO ₃ -HCl	-				<2.1	32	Ringot (1983)
Italian estuaries	HNO ₃ -HCl	-				33	53	Flatau <u>et al.</u> (1983)
Ligurian Sea	HF-HClO ₄		60	970		14	145	Breder <u>et al.</u> (1981)
N.W. Med (offshore)	HNO ₃ -HCl		130	260		30	49	Cosma <u>et al.</u> (1979-82-83)
Gulf of Fos	<63 μm HCl-HNO ₃ , 3:1		83	337	-			Arnoux <u>et al.</u> (1983)
Cortiou (Marseille)	<63 μm HCl-HNO ₃ , 3:1		150	2000	-			Arnoux <u>et al.</u> (1981a)
Catalonia coast	HNO ₃	-				7	299	Arnoux <u>et al.</u> (1981b)
Gulf of Lions	-	60				50	200	Modamio (1986)
								Nolting (1990)
Coast of Spain	-		27	1050		4	230	De Leon <u>et al.</u> (1985)
El-Harrach, Algeria	HNO ₃ -HCl	125			-			Chouikhi <u>et al.</u> (1988)
Cartagena, Spain	-	1145			226			De Leon <u>et al.</u> (1985)
Portman, Spain	-	6481			110			De Leon <u>et al.</u> (1985)
Valencia, Spain	-	337			118			De Leon <u>et al.</u> (1985)

LOCATION	METHOD	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$ DW)			Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$ DW)			REFERENCES
		mean	min.	max.	mean	min.	max.	
Cagliari lagoon	HCl 0.4N	-				10	70	Contu <i>et al.</i> (1988) Frignani & Giordani (1983)
Tyrrhenian (offshore)	HNO ₃		20	56		10	44	
Obbia Gulf (Sardinia)	-		40	105	5			Contu <i>et al.</i> (1988) Contu <i>et al.</i> (1988) Contu <i>et al.</i> (1988) Contu <i>et al.</i> (1988) Contu <i>et al.</i> (1988)
(outer)	-	-			22			
(shore)	-	-			16			
(inner gulf)	-	-						
Cagliari Gulf (harbour)	-		60	65	-			
Calgiari Gulf (outer)	-		10	25	-			Contu <i>et al.</i> (1988)
Gulf of Trieste	-		27	650		9	139	Majori <i>et al.</i> (1979)
Gulf of Trieste	-	205			44			Majori <i>et al.</i> (1979)
Gulf of Venice	HNO ₃		48	450		34	37	Angela <i>et al.</i> (1981)
Gulf of Venice(min-max)	HNO ₃ 8N		60	870	-			Angela <i>et al.</i> (1981)
Gulf of Venice(average)	HNO ₃ 8N		90	200	-			Angela <i>et al.</i> (1981)
Venice lagoons		215	19	3000	-			Pavoni <i>et al.</i> (1988)
Venice lagoons			61	5930	-			Contu <i>et al.</i> (1988)
Kastela Bay, Croatia (surf.)	-	1300			-			Stegnar <i>et al.</i> (1981)
Kastela Bay, Croatia (sub.)	-		23	85	-			Stegnar <i>et al.</i> (1981)
Kastela Bay, Croatia	NAA <100 μm		53	1300		14	42	Stegnar <i>et al.</i> (1979)
River Po Delta	HNO ₃		24	244		1.3	50	Fascardi <i>et al.</i> (1984)
Mali Ston, Croatia	NAA		40	100		13	22	Vukadin <i>et al.</i> (1985)
Zadar, Croatia (surf.)	NAA	90.5			21.8			Zvonari & Stegnar (1987)
Sibenik, Croatia (surf.)	NAA	182.6			49.0			Zvonari & Stegnar (1987)
Split, Croatia (surf.)	NAA	125.1			31.0			Zvonari & Stegnar (1987)
Dubrovnik, Croatia (surf.)	NAA	160			69.5			Zvonari & Stegnar (1987)
Middle Adriatic (offshore)	NAA	24.0			27.4			Zvonari & Stegnar (1987)
Northern Adriatic	-		1.7	870		2.3	52	Donazzolo <i>et al.</i> (1984b)
Adriatic Sea (offshore)	HNO ₃		54	78		15	30	Frignani & Giordani (1983)
/Adriatic Sea	-	0.043			-			Vukadin <i>et al.</i> (1985)
Ionian lagoons (surf.)	<0.45mm HCl 2N	60	30	80	23	8	32	Voutsinou-Taliadouri <i>et al.</i> (1987)
Patraikos Gulf,Greece	HF-HNO ₃ -HClO ₄					23	100	Varnavas & Ferentinos (1983)
Patraikos Gulf,Greece	<0.45 HCl 2N	72	280	430	35			Voutsinou-Taliadour <i>et al.</i> (1987)
Patraikos Gulf,Greece	-	55			24			Voutsinou-Taliadouri (1983)
Patraikos Gulf,Greece	-		104	430		23	101	Varnavas & Ferentinos (1983)
Kalamata Bay, Greece	HF-HNO ₃ -HClO ₄	-				11	56	Varnavas <i>et al.</i> (1987)
Gulf of Catania	HNO ₃		25	236		3.8	2.5	Castagna <i>et al.</i> (1982)
Central Med	HNO ₃		55	78		24	29	Frignani & Giordani (1983)
Sicily channel coast	-	81			55			Moussa & El-Sayed (1990)

LOCATION	METHOD	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$ DW)			Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$ DW)			REFERENCES
		mean	min.	max.	mean	min.	max.	
Thermaikos-Kavala Gulf, Greece	<63 $\mu\text{m HNO}_3\text{-HClO}_4$		10	28		0.6	1.1	Fytianos & Vassilikiotis (1983)
Evoikos Gulf, Greece	<61 $\mu\text{m 0.5N HCl}$	20			9			Scoullos & Dassenakis (1983)
Evoikos Gulf, Greece	<55 $\mu\text{m 0.5N HCl}$		7	95	-			Angelidis <u>et al.</u> (1981)
S.Evoikos Gulf, Greece	HCl 2N		25	44		3.4	15	Satsmadjis & Voutsinou-Taliadouri (1984)
Geras Gulf, Greece	<61 $\mu\text{m 0.5N HCl}$		12	390		8	160	Scoullos <u>et al.</u> (1983)
Saronikos Gulf, Greece	<55 $\mu\text{m 0.5N HCl}$		5	1360	-			Angelidis <u>et al.</u> (1983)
Saronikos Gulf, Greece	HCl 0.5N	83			-			Kalogeropoulos <u>et al.</u> (1989)
Saronikos Gulf(Piraeus)	-	2500			364			Angelidis <u>et al.</u> (1983)
Saronikos Gulf(Outfall)	-	1800			58			Angelidis <u>et al.</u> (1983)
Saronikos Gulf								
(fertiliser Plant)	-	1520	840	2100	-			Kalogeropoulos <u>et al.</u> (1990)
(sewage outfall)	-	430	220	260	-			Kalogeropoulos <u>et al.</u> (1990)
(inner)	-	91	81	110	-			Kalogeropoulos <u>et al.</u> (1990)
(outer)	-	83	68	100	-			Kalogeropoulos <u>et al.</u> (1990)
Thermaikos Gulf, Greece	<45 $\mu\text{m HNO}_3$					10	50	Voutsinou-Taliadouri (1983)
Thermaikos Gulf, Greece	-	105	8	240	28			Voutsinou-Taliadouri (1983)
Axios River	NaOH 0.1N	-			46	35	50	Samanidou <u>et al.</u> (1988)
Pagassitikos Gulf, Greece	<45 $\mu\text{m HNO}_3$	130			30			Voutsinou-Taliadouri (1983)
Pagassitikos Gulf	-	130			35			Voutsinou-Taliadouri (1983)
Pagassitikos Gulf	-	30			32			Chester & Voutsinou (1981)
Pagassitikos Gulf	-	58			21			Voutsinou-Taliadouri (1983)
East Aegean (offshore)	45 $\mu\text{m HNO}_3$	40			20			Voutsinou-Taliadouri (1983)
Gulf of Elefsis (max)	HF-HNO ₃	2440			168			Scoullos (1979, 1981)
Gulf of Elefsis (surf.)	HF-HNO ₃		125	1500		23	150	Scoullos (1979, 1981)
Gulf of Elefsis (sub.)	HF-HNO ₃	100				20	50	Scoullos (1979, 1981)
Kaloni Bay, Greece	HCl 50% v/v		30	103	-			Varnavas (1990)
Kaloni Bay, Greece	-	103			48			Varnavas (1990)
Izmir Bay	HNO ₃	277			105			Uysal & Tuncer (1985)
Izmir Bay (Gulbahce)	HNO ₃	76			28			Uysal & Tuncer (1985)
Izmir Bay (Homa lagoon)	-		53	866		33	866	Yaramaz <u>et al.</u> (1990)
Izmir bay	HNO ₃				74	11	67	Balci & Türko lu (1993)
Aegean coast	HNO ₃		31	69		9	29	Balci & Küçüksezgin (1994)

LOCATION	METHOD	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$ DW)			Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$ DW)			REFERENCES
		mean	min.	max.	mean	min.	max.	
Erdemli, Turkey	HNO ₃ -HClO ₄ -HF	65			31			Balkas <i>et al.</i> (1979)
Alexandria	-	180			48			El-Sokkary (1979)
Alexandria Harbour	HNO ₃ -HCl	53			27			El-Sayed <i>et al.</i> (1981)
W. Harbour Alexandria	HNO ₃ -HClO ₄		23	470		30	1890	Saad <i>et al.</i> (1981)
E. Harbour Alexandria	-	53	12	174	-			El-Sayed <i>et al.</i> (1981)
Gulf of Veneta, Egypt	-	-				34	37	Angela <i>et al.</i> (1981)
Abu Kir Bay, Egypt	HNO ₃	100			12			Saad <i>et al.</i> (1981)
Abu Kir Bay, Egypt	HNO ₃ 2N	102	9	758	-			Saad <i>et al.</i> (1981)
River Nile Delta	HF-HNO ₃		2	120		5	77	Moussa (1983)
River Nile Delta	HCl 1N		20	100		6	74	Tomma <i>et al.</i> (1981)
Nile (continent. shelf)	-	48	20	100	-			Tomma <i>et al.</i> (1981)
Nile Delta (shelf)	HF-HNO ₃	89	2	119	33	5	77	Moussa (1983)
River Nile	-	108	62	216	52	31	70	Emelyanov <i>et al.</i> (1978)
Nile Delta (shelf)	HF-HNO ₃	-			34			Moussa (1985)
(sand)	HF-HNO ₃	-			10			Moussa (1985)
(mud)	HF-HNO ₃	-			58			Moussa (1985)
Cilician basin	HF-HNO ₃ -HClO ₄		54	81		33	50	Ozkan <i>et al.</i> (1980)
Cilician basin	-	76			40			Shaw & Bush (1978)
Lake Brullus, Egypt	-	40	21	55	18	10	29	Moussa (1985)
Lake Maryut, Egypt	-		70	2960		16	500	Wahby (1979)
Lake Edku, Egypt	-	81			55			Moussa & El-Sayed (1990)
Lake Manzalah, Egypt	-		60	80	-			Abdel-Moati & Dowidar (1988)
Lebanon coast	<1.75mm, HNO ₃ -HClO ₄	60	13	155	-			Shiber (1980)
Haifa Bay (Israel)	<250 μm HNO ₃ conc.65%		7.8	97		1.3	36	Krumgalz & Fleisher (1985)
Haifa Bay (Israel)	NH ₂ OH.HCl-CH ₃ COOH	-			1.6			Roth & Hornung (1977)
Haifa Bay (Israel)	HNO ₃		68	105		41	78	Krumgalz <i>et al.</i> (1989)
Israel (coastal)	-		2.1	18	-			Contu <i>et al.</i> (1988)
Eastern Med	-	-				5	50	Moussa (1977)
Libyan coastline	HNO ₃		2.3	27		8.7	42	Hamouda & Wilson (1989)
Mersin Bay, Karaduvar	HNO ₃	152	66	466	23	9	50	Bodur & Ergin (1988)
Mersin Bay, Pozcu	HNO ₃	96	25	209	16	8	26	Bodur & Ergin (1988)
Mersin Bay, harbour	-	250			136			Ozkan (1978)
Mersin Bay, Lamas	-	65			31			Ozkan (1978)

effluents, sludges, solid wastes and domestic sewage, and low concentrations in areas reflecting the Mediterranean background values. The concentrations reported by researchers thus depend not only on the actual degree of heavy metal pollution in the area, but also on the extraction techniques used, as well as on the proximity of stations to source inputs. In some cases the very high values reported may not be representative of the entire areas studied but only of a very small and restricted region. The scientific importance of such values relies on the fact that they do exist in the natural environment, even if they are extreme values which represent only a small area within heavily polluted sites.

Examples of such high values of zinc (DW) are those reported for surface sediments at Portman and other coastal sites in Spain (up to $6480 \mu\text{g g}^{-1}$); in the vicinity of Marseille ($2550 \mu\text{g g}^{-1}$); in the Gulf of Elefsis and the upper Saronikos Gulf, Greece ($2100\text{--}2400 \mu\text{g g}^{-1}$); in the Venice lagoons (up to $5930 \mu\text{g g}^{-1}$); at various sites in the Ligurian sea, the Kastela bay, Croatia ($1300 \mu\text{g g}^{-1}$), and the inner Izmir bay, Turkey, as well as at places in Egypt such as the lake Mariut, the Abu Kir bay, and the Alexandria harbour. Most of these sites also have high copper concentrations, with maximum values reported for the W. Harbour of Alexandria ($1890 \mu\text{g g}^{-1}$) and the bay of Izmir ($870 \mu\text{g g}^{-1}$).

Relatively few offshore samples have been analysed. Offshore sediments have zinc concentrations ranging usually between 20 and $80 \mu\text{g g}^{-1}$ DW (Frignani and Giordani, 1983; Voutsinou-Taliadouri, 1983). However, Shaw and Bush (1978) reported average zinc concentrations in deep sea sediments of around $117 \mu\text{g g}^{-1}$ DW.

In sediment cores the zinc levels usually range between 20 and $85 \mu\text{g g}^{-1}$ DW. Even in heavily polluted areas such as the Gulf of Elefsis, the subsurface background level for total zinc was $<20 \mu\text{g g}^{-1}$ (Scoullou, 1981). Indeed, as a background concentration for total zinc in Mediterranean sediments the value of $20 \mu\text{g g}^{-1}$ DW could be considered as a good approximation. Similarly, for copper, Frignani and Giordani (1983) reported a range of $10\text{--}44 \mu\text{g g}^{-1}$ DW and Voutsinou-Taliadouri (1983) an average of $20 \pm 7 \mu\text{g g}^{-1}$. Core sample analysis gave total copper values ranging from 15 to $30 \mu\text{g g}^{-1}$ DW (Scoullou, 1979; Cauwet and Monaco, 1983; Donazzolo *et al.*, 1984). Shaw and Bush (1978) reported average values of copper in deep sea sediments of the Sicilian basin of $42 \mu\text{g g}^{-1}$ DW. Background copper concentrations in Mediterranean sediments are therefore in the range of $10\text{--}30 \mu\text{g g}^{-1}$ DW with a commonly found average value of $15 \mu\text{g g}^{-1}$. Many authors, however, who have used weak acids for extraction have reported considerably lower values, some even at $<1 \mu\text{g g}^{-1}$.

3.5 Zinc and copper levels in biota

Zinc and copper concentrations in marine biota depend on environmental factors such as the concentrations of these metals in seawater and sediments, on the position of the organism in the food chain, its age and weight/size, sex, on the season of sampling and on the chemical speciation of zinc and copper to which the organisms are exposed. Both zinc and copper are essential elements, with different species having different requirements for them. Also, different mechanisms exist for

the regulation of these metals in organisms, including their transport, storage and excretion of surplus metal (see also section 4). Therefore, various biological species in the same environment may have quite different zinc and copper concentrations in their tissues. Also, various individuals within a species may contain different levels and, of course, the various tissues of the same species can attract different proportions of the body burden. This means that for a valid comparison of zinc or copper in biota from different localities, the same tissue of the same biological species of similar size/age, collected during the same season should be compared. In practice, most of the comparisons have been made between samples of the same species and tissues with relatively little attention given to other parameters.

3.5.1 Zinc and copper in plankton

Fowler (1977) studied the concentrations of trace metals in zooplankton particulate products in the Mediterranean and concluded that the moults and faecal pellets contain relatively high concentrations of heavy metals and that their deposition may play an important role in marine biochemical cycles.

Relatively few data have been published on zinc and copper concentrations in plankton and particularly for open ocean or "pelagic" species, although their crucial role in the food web, their importance in terms of their total biomass and their ability to accumulate and transport metals in various ways has been well documented (Martin and Knauer, 1973; Leatherland et al., 1973; Fowler, 1977). Aubert et al. (1974), found a bioconcentration factor of 3400 in plankton exposed to 0.03 mg l⁻¹ of zinc for 8 days.

The results of a systematic study in the Mediterranean carried out during the periods 1974-75 and 1977, were summarized by Fowler (1986). The sampling stations used, the relevant cruise, and the year are shown in Fig. 9. Mixed microplankton (using nets of various mesh (60-500 µm)) as well as species of macroplankton and neuston were sampled. The results of the microplankton analysis for zinc and copper are summarized in Table 10, together with results obtained by Zafiropoulos and Grimanis (1977), Hardstedt-Roméo and Laumond (1980) and Hardstedt-Roméo (1982).

Concentrations of copper and zinc measured simultaneously in plankton and surface waters showed no clear correlation with geographical trends except at one station in the S. Ionian sea, where high copper concentrations in plankton coincided with the highest value of copper in the seawater (0.74 µg l⁻¹) recorded along Fowler's cruise tract. Although some of the spatial variability in the metal levels in microplankton could be undoubtedly attributed to differences in the metal concentrations in the seawater, much of the variation should be attributed to natural differences in species composition throughout the Mediterranean. For example, samples from the S.W. basin of the Mediterranean taken by Fowler (1986) contained far greater numbers of diatoms than those collected from the Aegean and Ionian seas.

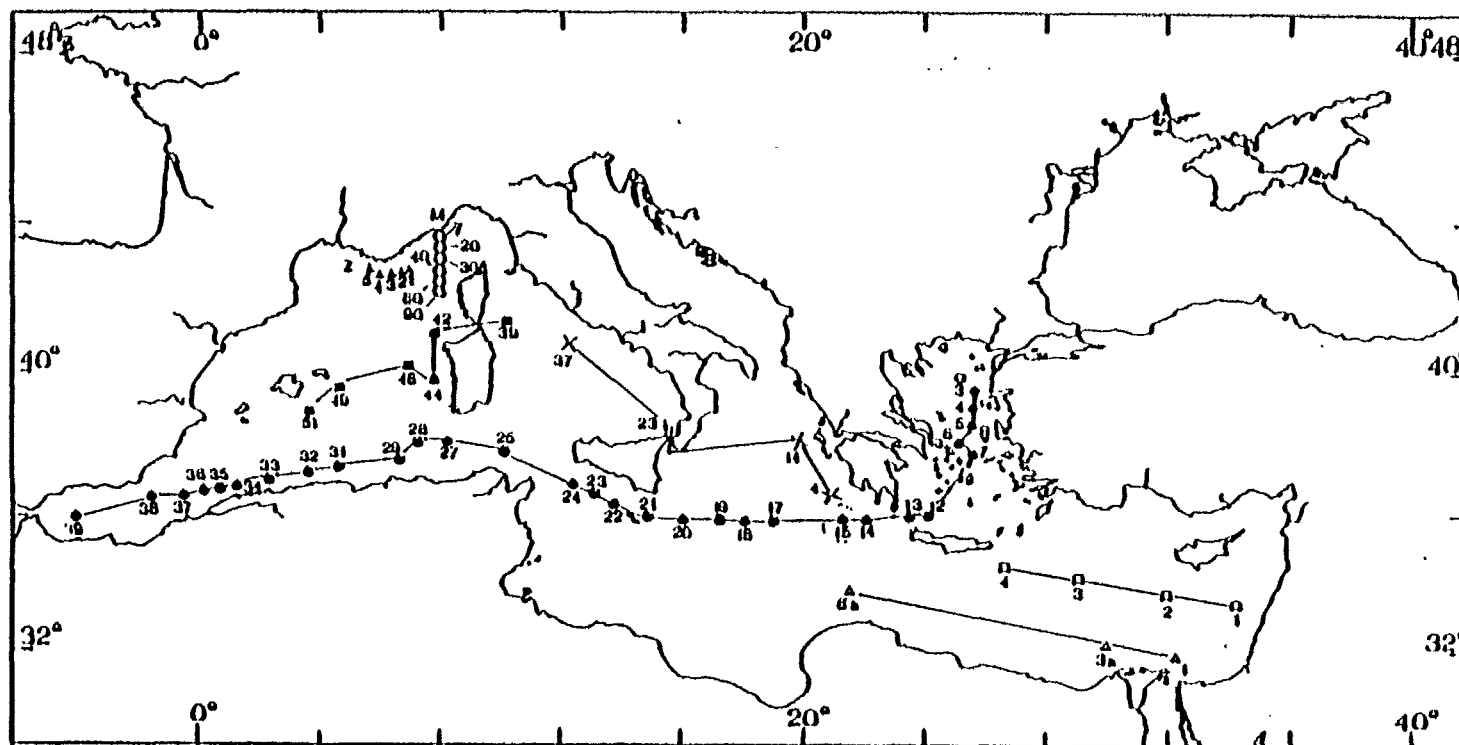


Fig. 9 Sampling stations in the Mediterranean. Chain 1975 (●), Shikmona 1977 (□), Atlantis II 1977 (Δ), Hayes 1977 (x), Cornide de Saavedra 1977 (■), Monaco transect 1974 (○), Hyères transect 1974 (Δ)

Table 10

Zinc and copper concentrations in Mediterranean microplankton.

	MESH (μm)	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$ DW) mean (min-max)	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$ DW) mean (min-max)	REF.
Microplankton (May-June 1974)				Fowler (1986)
Monaco	132	424 (246-596)	16.6 (15.1-20.7)	
Hyeres	132	413 (334-584)	24.1 (19.2-35.9)	
Microplankton Chain Cruise 121 (May 1975)	60	385 (79-1276)	42.6 (11.8-96.0)	Fowler (1986)
Open Med	132	446 (286-769)	39.1 (13.3-172)	
Microplankton Copepods <u>Acartia clausi</u>				Zafiropoulos & Grimanis (1977)
Gulf of Elefsis	250	1270 (800-2500)	55.3 (34-107)	
Microplankton 1977				Fowler (1986)
Eastern Med	280	201 (96-271)	17.6 (15.8-20.2)	
Ionian	60	296 (294-298)	43.9 (33.1-54.7)	
	280	159 (136-183)	30.3 (21.8-33.1)	
Tyrrhenian	60	207	37.1	
	280	118 (118-119)	23.8 (15.3-32.3)	
N.W. Med	500	100 (74-139)	17.7 (6.6-37.1)	
Open Med 1977		176 (74-298)	25.4 (6.6-54.7)	
N.W. Med (coastal)	200	268 (52-745)	32.6 (5.9-126)	Hardstedt- Roméo & Laumond (1980)
Phytoplankton (Porto Vecchio, Corsica)		262	34.0	Hardstedt- Roméo (1982)
Copepods		227	24.1	

It is known that metal concentrations vary considerably among different species of zooplankton and phytoplankton. It is noteworthy that, in nine times out of ten, zinc and copper concentrations were significantly higher in microplankton collected with a 132 μm mesh net than that taken by a 60 μm one, indicating that differences existed between organisms collected with different mesh sizes. In general, the phytoplankton fraction of the total biomass was greater in the samples obtained with a 60 μm mesh (Fowler, 1986).

The figures reported by Hardstedt-Roméo (1982) show slightly higher concentrations (in $\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight) for phytoplankton (Zn 262, Cu 34.0) in comparison with copepods (Zn 227, Cu 24.1). Also, for macroplankton, no uniform offshore-inshore gradients were observed for zinc and copper concentrations in the euphausiid Meganyctiphanes norvegica. Table 11 summarizes zinc and copper concentrations found in macroplankton. Levels differed by no more than a factor of 4 for any group of organisms studied and for most of the groups the degree of variation was considerably lower.

Fowler (1977) noted that zinc concentrations were higher in the moults of Euphausiacea than in the whole animal, whereas for copper the reverse was true. Copper was also less concentrated in the moults of the Decapoda Pasiphaea than in the muscle tissue (Fowler, 1974). The author suggested that the surface area is probably not of major importance in the concentration of this metal by planktonic crustacea. The narrow range of variation for zinc in Euphausiacea to Decapoda may be due to a homeostatic regulation of this element in macroplankton as suggested by Hamanaka and Tsujita (1981) who measured zinc concentrations in different crustaceans. In general, the levels of zinc and copper for the majority of the Mediterranean pelagic species of plankton analysed fall within the range of values reported for the same groups of organisms from other geographical areas. Although based on a limited number of data, there appears to be no evidence of higher metal loads in any of the Mediterranean species studied.

There is a trend in the Mediterranean for a well defined reduction in metal concentration between microplankton and pelagic carnivores, a finding similar to those reported for other pelagic communities. (Martin and Knauer, 1973; Leatherland *et al.*, 1973; Hamanaka and Tsujita, 1981).

Roméo and Nicolas (1986) suggested that zinc concentrations decrease sharply from copepods to higher crustaceans, whereas copper decreases from phytoplankton to copepods (see Fig. 10).

The "enrichment factors" in zooplankton organisms remained lower than that for phosphorus. Therefore, compared to phosphorus, there was no enrichment but in fact a reduction in both copper and zinc up the food chain.

Krishnaswami *et al.* (1985), Fowler (1985) and Roméo *et al.* (1987), have studied the gelatinous macroplankton in the Mediterranean. The samples collected in May 1984 in the N.W. Mediterranean (the Villefranche-sur-Mer Bay) contained representatives of Tunicates, Cnidarians (Hydromedusae, Siphonophores and Scyphomedusae), Ctenophores and Molluscs. Table 12 from Roméo *et al.* (1987) summarises the results.

The highest values for both zinc and copper were found by Krishnaswami *et al.* (1985) in the tunicate Thalia democratica from the N.W. Mediterranean. However, the findings of Roméo *et al.* (1987) indicate that the mean zinc concentrations in tunicates were low, significantly lower than in cnidarians. According to these authors, zinc seems to be preferentially concentrated in organisms rich in collagen which

constitutes their mesoglea, such as cnidarians, ctenophores and the gelatinous molluscs, rather than in organisms such as tunicates which are rich in tunicin.

Table 11

Zinc and copper concentration in pelagic macroplankton.

	Zn $\mu\text{g g}^{-1}$ DW mean(min-max)	Cu $\mu\text{g g}^{-1}$ DW mean (min-max)	Ref.
EUPHAUSIACEA			Fowler (1986)
<u>Euphausia</u> spp.			
Open Med	108 (68-228)	32.9 (25.0-41.4)	
Eastern Med	106 (58-140)	30.9	
Ionian Sea	84	-	
Tyrrhenian Sea	89 (57-120)	33.7 (31.5-36.0)	
Northwestern	39	43	
<u>Meganyctiphanes</u>			Fowler (1986)
<u>norvegica</u>			
Ionian sea (1977)	39	-	
Tyrrhenian (1977)	144	-	
Open Med (1974-75)	85 (66-112)	65.6 (58.6-71.1)	
<u>M. norvegica</u> and			Fowler &
<u>Euphausia</u> spp.			Oregioni
Mediterranean	98 (66-228)	47.7 (25.0-71.1)	(1976)
<u>M. norvegica</u> and			Roméo &
<u>Stylocheiron</u>			Nicolas
<u>longicorne</u>			(1986)
East Corsica	59 (44-71)	25.4 (19.8-32.9)	
<u>M. norvegica</u>			Hardstedt-
Porto Vecchio,			Roméo (1982)
Corsica	61	26.5	
<u>S. longicorne</u>	58	23.9	
AMPHIPODA			Fowler (1986)
<u>Phrosina semilunata</u>			
Mediterranean	150 (109-190)	24.3 (21.6-26.7)	
DECAPODA			Fowler (1986)
<u>Sergestes</u> spp.	68 (60-79)	27.7 (20.2-31.6)	
<u>Gennadas elegans</u>	69 (63-73)	38.7 (24.5-49.7)	
<u>S. articus</u>			Roméo &
Corsica	51 (37-61)	17.7 (12.6-28.9)	Nicolas (1986)

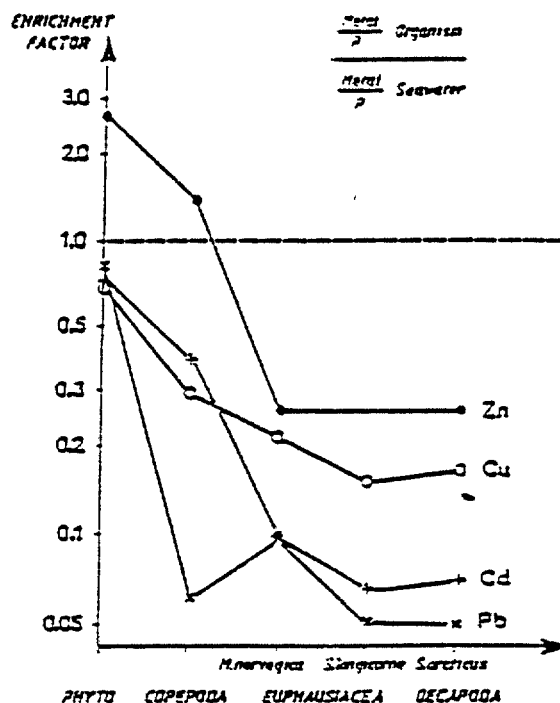


Fig. 10 Enrichment factors based on metal: phosphorus ratios, for pelagic organisms. (Roméo and Nicolas, 1986)

3.5.2 Seaweeds

Relatively few data are available on zinc and copper levels in Mediterranean seaweeds, most probably because no seaweed species had been included in the monitoring programmes, despite their wide distribution and importance in the cycling of trace metals, particularly in nearshore shallow ecosystems.

a) Algae

Zinc is an essential trace element for algal growth and metabolism and while copper is a micronutrient for many of them it can be toxic at high concentrations.

Zinc and copper levels in Adriatic seaweeds collected in the rocky eulittoral and sublittoral at the Piran and Rovinj area (Istrian coast) were studied by Munda (1990). The water concentrations measured during spring there were zinc ca. $60 \mu\text{g l}^{-1}$ and copper ca. $2 \mu\text{g l}^{-1}$. The results showed that brown algae had zinc concentrations ranging between 40 and $74 \mu\text{g g}^{-1}$ DW and copper concentrations between 2 and $10 \mu\text{g g}^{-1}$. The eulittoral fucoids accumulate more zinc than the sublittoral ones. The accumulation of the metal in Scytosiphon lomentaria increases towards the end of the vegetative period. Elevated copper concentrations were found

in Dictyotales (3-8 $\mu\text{g g}^{-1}$ DW) and Scytosiphonales (9-22 $\mu\text{g g}^{-1}$), and these were related to pollution at the sampling sites.

Table 12

Zinc and copper concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$ DW) in gelatinous macroplankton organisms from different sources. The results were calculated on P/dry weight ratios given by Roméo et al., 1987.

LOCATION	SPECIES	Zn	Cu	REF.
N.W. Med	TUNICATES:THALIACEANS <u>Thalia democratica</u> <u>Salpa maxima</u>	93-312 35.6	17.0-22.4 7.3	Krishnaswami <u>et al.</u> (1985)
Med	<u>Salpa maxima</u> <u>Pyrosoma atlanticum</u>	26-54 64-180	7.6-10.4 8.7-13.4	Fowler <u>et al.</u> (1985)
N.W. Med	<u>T. democratica</u> and <u>S. fusiformis</u>	17	3.4	Roméo <u>et al.</u> (1987)
Med	CNIDARIANS: HYDROMEDUSAE <u>Abylopsis tetragona</u>	25	-	Fowler <u>et al.</u> (1985)
N.W. Med	HYDROMEDUSAE: CNIDARIANS: SCYPHOMEDUSAE	65	2.7	Roméo <u>et al.</u> (1987)
Adriatic	<u>Pelagia noctiluca</u>	29-76	5.4	
N.W. Med	<u>Pelagia noctiluca</u> CTENOPHORES: <u>Beroe ovata</u>	46 97	2.0 7.1	Roméo <u>et al.</u> (1987)

In general the nature of metal accumulation in brown algae is rather irregular and the metal remains strongly bound (Morris and Bale, 1975).

Munda (1990) found relatively high zinc concentrations (DW) in red algae: Porphyra leucosticta 23 $\mu\text{g g}^{-1}$, Pterocladia capillace 60-73 $\mu\text{g g}^{-1}$, Ceramiales ciliatum 23 $\mu\text{g g}^{-1}$, Laurencia obtusa 17 $\mu\text{g g}^{-1}$, compared to copper where its concentration was elevated only in Gelidium pusillum (15 $\mu\text{g g}^{-1}$).

Scoullou et al. (1989 and unpublished data) have studied the seasonal fluctuations of zinc and copper concentrations in sea waters and in Ulva lactuca in samples collected the Saronikos Gulf, Greece The concentrations of zinc and copper in Ulva lactuca tissues are shown in Table 13. Algal samples were collected from nine stations at three sites of the Saronikos Gulf, and at monthly intervals from February 1985 to March 1986.

Table 13

Concentration of zinc and copper in Ulva lactuca tissues from the Saronikos Gulf (1985-1986).

Station	Zn	Cu
	μg g ⁻¹ (dry weight)	
Piraeus		
P ₁	60.5 - 306.0 (*) (170 ± 58)	6.5 - 23.0 (**) (13.9 ± 4.8)
P ₂	49.8 - 1549.0 (*) (427 ± 453)	8.8 - 53.4(**) 18.0 ± 12.1)
Aspropyrgos (**)		
A ₁	82.6 - 509.0 (197.5 ± 130)	10.4 - 41.7 (19 ± 7.6)
A ₂	78.4 - 379.0 (224 ± 103)	3.7 - 35.0 (18 ± 8)
A ₃	33.0 - 621.0 (186 ± 159)	4.3 - 29.4 (14 ± 6.5)
Loutropyrgos (**)		
L ₁	44.5 - 805.0 (207 ± 193)	
L ₂	73.9 - 1293 (285 ± 363)	
L ₃	68.5 - 302.0 (127 ± 88)	
L ₄	45.2 - 258 (142 ± 68)	

(*) Scoullos et al. (1989) and (**) Unpublished data

There was quite good correlation between zinc concentrations in algal tissues and the total zinc content of seawater (dissolved and particulate). The maximum zinc concentrations were observed mainly in August and September, whereas the values of the concentration factor ($C_{\text{Ulva}}/C_{\text{diss}}$) were higher in April.

Elevated copper concentrations were observed the same period, as for zinc, but also in March and April, when the dissolved copper concentrations were minimum and the particulate copper concentrations were of a maximum.

b) Higher plants

Lyngby and Brix (1989) have studied zinc and other metals during the growth and decomposition of the common mediterranean eelgrass (Zostera marina L.).

Although the samples were collected outside the Mediterranean, the data for the distribution of zinc in the various parts of the plant are relevant here. Leaves contained $180 \mu\text{g g}^{-1}$, decayed leaves $162 \mu\text{g g}^{-1}$, stem $62 \mu\text{g g}^{-1}$, roots $134 \mu\text{g g}^{-1}$ and rhizomes $55 \mu\text{g g}^{-1}$ (DW).

Sanchiz *et al.* (1990) studied the bioaccumulation of heavy metals in Posidonia oceanica (L.) Delile and Cymodocea nodosa (Ucria) Ascherson, at an uncontaminated site in the east coast of Spain and concluded that zinc concentrations were higher in the plant tissues than in the sediment. Values for both species were quite similar. Zinc concentrations in the different parts of the plant, increased in an order similar to that of Zostera marina: old leaves > old leaves apical > detached dead leaves > old leaves basal > young leaves > root > rhizome (the age of the leaves used is determined by lepidochronological analysis). Panayotidis *et al.* (1990) who studied the cyclic variations of the copper bioaccumulation in the leaves of Posidonia oceanica concluded that there was a significant negative correlation between the copper concentration and the thickness or density of the leaves, indicating that the copper bioaccumulation cycle in this plant is annual.

Bei *et al.* (1990) reported that Cystoseira sp. and Padina pavonica collected from the waters around Milos island (Greece), an Aegean area of high hydrothermal activity, had mean zinc concentrations in their leaves ranging respectively between 2.2 and $59.1 \mu\text{g g}^{-1}$ DW and 21.8 and $37.3 \mu\text{g g}^{-1}$ DW.

Panayotidis and Florou (1989) reported copper concentrations in a number of seaweeds of the Ionian Sea and the enclosed Amvrakikos Gulf, collected during April and July 1987. The copper concentrations (in $\mu\text{g g}^{-1}$ DW) in Posidonia oceanica from two sites in the Ionian (April) were:

site 1 (Ionian Sea): roots 17.4 > young leaves 13.8 > old leaves 10.4 > rhizomes 8.4
site 2 (entrance of the Amvrakikos): young leaves 12.4 > old leaves 8.4 > rhizomes 7.8

For Jania rubens (April) site 1: 7.2 ; site 2: 5.0

For Padina pavonica (April) site 2: 3.2 ; (July) site 1: 10.4 ; site 2: 8.4

For Cystoseira sp. (April) site 2: 2.2 and Liagora viscida (July) site 1: 9.8

Inside the Amvrakikos Gulf Cymodocea nodosa from one site had copper concentrations of $5.2 \mu\text{g g}^{-1}$ in the leaves and >3.0 in the roots (April) whereas in the same site in July the concentrations were 19.2 and 3.2 respectively. The same seaweed was sampled in five sites within the Amvrakikos in July and considerable variations were observed (for leaves, from 6.8 to 59.8 and; for roots 3.6 to $7.2 \mu\text{g g}^{-1}$); these differences were attributed to the influence of runoff.

3.5.3 Crustaceans

Relatively very few data exist for zinc and copper levels in Mediterranean crustaceans (see Table 14).

Table 14

Average zinc and copper concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$) in crustaceans from the Mediterranean.

Species	No of samples	Zinc mean	Standard Deviation	No of samples	Copper mean	Standard Deviation
<u>Nephrops norvegicus</u> (1)	279	15(fw)	2.8	303	5.7(fw)	1.9
<u>Parapenaeus longirostris</u>	19	11(fw)	3.4	22	8.5(fw)	8.0
<u>Penaeus kerathurus</u> (1)	22	22(fw)	16	12	5.2(fw)	2.7
<u>Carcinus mediterraneus</u> (1)	13	41(fw)	29	-	-	-
Decapoda (2)			(range)			(range)
<u>Senestides articus</u>	5	51(dw)	37-61	5	17.7(dw)	12.6-28.9
<u>Senestides spp</u>	6	68(dw)	60-79	6	27.7(dw)	20.2-31.6
<u>Gennadas elegans</u>	3	69(dw)	63-73	3	38.7(dw)	24.5-49.7

(1) from UNEP/FAO (1986a) (concentrations in fresh weight)

(2) from Fowler (1986) (concentrations in dry weight)

Panayotidis and Florou (1989) reported copper concentrations in Penaeus kerathurus (n=8) from the Amvrakikos Gulf (Ionian Sea) collected during cold and warm periods. The concentrations during the warm period were marginally higher ($19 - 25.2 \mu\text{g g}^{-1}$ DW) than those in the cold one ($16.4 - 24.7 \mu\text{g g}^{-1}$ DW).

3.5.4 Molluscs

Mytilus galloprovincialis has been designated as an obligatory species in the MED POL monitoring programme and this explains the abundance of data for this species throughout the Mediterranean. However, concentrations in mussels are difficult to compare when samples are taken at different seasons and locations. Fowler and Oregioni (1976) studied the variation of heavy metal levels in Mytilus galloprovincialis and reported that maximum concentrations occurred in the spring. They suggest that this is probably a result of the reproductive state of the mussels but also of the high particulate metal loads in the sea water caused by increased winter runoff. Majori et al. (1979) and Fowler (1985) report significant variations of trace metal concentrations in Mytilus galloprovincialis. Borchardt et al. (1988) suggest that the metal content in mussels is highly dependent on season, size and body condition.

Tables 15, 16 and 17, show the wide range in concentrations of both zinc and copper in Mytilus galloprovincialis from the Mediterranean region. In Table 15 it is apparent that the mean concentrations of zinc in the various Mediterranean regions in Mytilus galloprovincialis range from $17-45 \mu\text{g g}^{-1}$ wet weight. Overall ranges are between 2.5 and $97.7 \mu\text{g g}^{-1}$, whereas the mean for the entire Mediterranean is $27 \mu\text{g g}^{-1}$ wet weight. Similar levels have been reported for M. edulis in the North Sea (ICES, 1974, 1977a, 1977b).

Individual values of zinc for Mytilus galloprovincialis are shown in Table 17 and range between 12 and $644 \mu\text{g g}^{-1}$ dry weight which agree with the above range assuming a wet/dry weight ratio of 6.

Table 15

Zinc concentrations in Mytilus galloprovincialis $\mu\text{g g}^{-1}$ (fresh weight)
(UNEP/FAO, 1986a).

Region	No of samples	Min	Max	Mean	Standard Deviation
II	26	13.00	60.20	28.0	10.7
IV	84	3.15	63.00	34.0	11.2
V	58	2.50	64.25	17.0	12.0
VIII	21	9.20	97.70	45.0	24.6
All regions	179			27.0	13.0

Table 16

Copper concentrations in Mytilus galloprovincialis $\mu\text{g g}^{-1}$ (fresh weight)
(UNEP/FAO, 1986a).

Region	No of samples	Min	Max	Mean	Standard Deviation
II	55	0.504	4.80	1.50	0.90
IV	85	0.070	6.00	1.90	1.10
V	58	0.163	4.40	1.00	0.90
VIII	13	0.750	2.80	1.60	0.60
All regions	179			1.30	0.70

Copper concentrations are considerably lower with means ranging from 1.0-1.9 $\mu\text{g g}^{-1}$ wet weight. The mean value for the entire Mediterranean is 1.3 $\mu\text{g g}^{-1}$ wet weight (Table 16). These values are within the ranges reported for Mytilus edulis in the North Sea (0.6-9.4 $\mu\text{g g}^{-1}$) (ICES, 1977a, 1977b).

The copper values in Table 17 for Mytilus galloprovincialis range from 2.4 to 154 $\mu\text{g kg}^{-1}$ dry weight, and agree with the data in Table 16, the highest values being reported for the Ligurian Sea (off Monaco) and the Turkish coast.

Martinè et al. (1987) studied copper accumulation in native mussels Mytilus galloprovincialis (L.) and its correlation with free and labile complexes of dissolved copper in the seawater of the Limski Kanal (N. Adriatic). A significant seasonal variation in the copper content of the soft part of the mussel and in the organs (with the exception of the foot and the kidney) was found. The highest concentrations of copper (1.59 $\mu\text{g g}^{-1}$ wet weight, in total soft tissues, in mantle 1.51 $\mu\text{g g}^{-1}$, in gill 1.94 $\mu\text{g g}^{-1}$ and in viscera 2.2 $\mu\text{g g}^{-1}$) were associated with the concentration of bioavailable copper (mainly ionic) in the ambient water. Particulate matter in the water

column stimulates water transport and thus influences copper accumulation and its distribution between the organs. The equilibration of copper within the different organs (with the exception of labial palps) is relatively rapid (less than 30 days).

Table 17

Zinc and copper concentrations in Mytilus galloprovincialis and other molluscs from selected Mediterranean areas (in $\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight).

Species	Zn	Cu	Region	References
	μg g ⁻¹ (dry weight)			
1. <u>Mytilus galloprovincialis</u>	97 - 644*	2.4 - 154	Ligurian Sea Med II	Fowler & Oregioni (1976)
2. <u>Mytilus galloprovincialis</u>	87 - 137	6.2 - 9.8	Adriatic Sea Med V (Gulf of Trieste)	Majori <u>et al.</u> (1979)
3. <u>Mytilus galloprovincialis</u>	12 - 87	4 - 5	Aegean Sea (Saronikos Gulf)	Grimanis <u>et al.</u> (1979) Papadopoulou & Kanias (1976)
4. <u>Mytilus galloprovincialis</u>	336 - 452	36 - 64	Turkish Coast Med VIII	Uysal (1979)
Recent data:				
6. <u>Mytilus galloprovincialis</u> April (cold period) July (warm period)		4.1 - 10.9 5.2 - 15.6	Ionian Sea Med VI (Amvrakikos Gulf)	Panayotidis & Florou (1989)
7. <u>Mytilus galloprovincialis</u>	190 ± 44	15.0 ± 16.5	L'Etang de Berre/Fos (FR) MED II	Catsiki & Arnoux (1987)
8. <u>Murex trunculus</u>	540 ± 744	65 ± 21		
9. <u>Venerupis aurea</u>	119 ± 53	13.5 ± 7.5		
10. <u>Venus verrucosa</u> Branchies Masse visc "Restie"	65 ± 20 81 ± 92 57 ± 1 93 ± 34	6.9 ± 1.7 9.2 ± 2.0 8.0 ± 2.0 7.0 ± 1.0	Port-Vendres/Roussillon (FR) MED II	Gnassia-Barelli <u>et al.</u> (1988)
11. <u>Perna perna</u> (L.)	243 ± 25 133 ± 26 174 ± 91	10.9 ± 1.0 13.1 ± 4.2 10.9 ± 1.4	Amiroute (Alger) (ALG) Chenoua (ALG) Sondja (ALG) MED III	Asso (1985)
12. <u>Donax trunculus</u>	126 ± 104**	21 ± 10	All Med Regions	UNEP/FAO (1986a)

Note: * Concentrations of No 1 to 6 are given in ranges; for References of No 1 to 5 see in Fowler (1985)

** No 12 was converted using a wet/dry weight ratio of 6

In other molluscs (Table 17) the highest concentrations of both zinc and copper were recorded in Murex trunculus from Etang de Berre /Fos (Zn 540 $\pm$ 744 and Cu 65 $\pm$ 21 $\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight). The concentrations measured in other molluscs from the same area were also particularly high. Perna perna (L.) collected near Amiroute in Algeria (Zn 243 $\pm$ 25 and Cu 10.9 $\pm$ 1 $\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight) and Donax trunculus from various parts of the Mediterranean (Zn 126 $\pm$ 104 and Cu 21 $\pm$ 10 $\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight) have the highest concentrations but the associated fluctuations are considerable.

3.5.5 Fish

Tables 18, 19 and 20 summarize the zinc and copper concentrations found in Mullus barbatus (an obligatory species for MED POL monitoring) from various regions and localities of the Mediterranean.

Table 18

Zinc concentrations in Mullus barbatus $\mu\text{g g}^{-1}$ (fresh weight)
(UNEP/FAO, 1986a).

Region	No of samples	Minimum	Maximum	Mean	Standard Deviation
II	132	0.10	7.10	4.00	0.97
IV	221	0.40	7.00	4.00	1.00
VII	11	2.70	5.80	4.30	0.86
VIII	40	2.57	6.89	3.50	0.80
IX	12	3.66	7.40	5.10	1.04
X	23	3.06	5.87	4.40	0.65
All regions	453			3.90	0.90

Table 19

Copper concentrations in Mullus barbatus $\mu\text{g g}^{-1}$ (fresh weight)
(UNEP/FAO, 1986a).

Region	No of samples	Minimum	Maximum	Mean	Standard Deviation
II	153	0.20	1.30	0.405	0.97
IV	208	0.0025	1.00	0.380	1.00
VII	10	0.36	2.70	0.930	0.86
VIII	60	0.22	1.47	0.600	0.80
X	23	0.069	2.55	0.800	0.65
All regions	444			0.400	0.14

Tables 21 and 22 summarize the zinc and copper concentrations in various marine fish from the Mediterranean and from the Eastern (Levantine) sector. Zinc is

present in considerably higher concentrations than copper in Mullus barbatus, but there is a wide spectrum of values for the various species.

Table 20

Comparison of zinc and copper ($\mu\text{g g}^{-1}$ fresh weight) in Mullus barbatus found in several Eastern Mediterranean regions (Hornung and Ramelow, 1987).

Region	Zn	Cu	Reference
Israel	1.8-10.9	0.005-0.19	Hornung and Ramelow (1987)
Italy	2.4-9.5	0.33-1.30	Capelli <i>et al.</i> (1983)
Greece	3.6-6.9	0.30-0.51	Grimanis <i>et al.</i> (1981)
Greece	2.1-7.7	0.16-1.48	Voutsinou-Taliadouri (1983)
ex-Yugoslavia	3.4-5.45	0.43-0.78	Vukadin <i>et al.</i> (1985)
Turkey	3.7-5.98	0.48-0.95	Uysal and Tuncer (1985)
Turkey	4.5*	0.48*	Balkas <i>et al.</i> (1979)
Egypt	---	0.32-0.65	Emara (1983)
Israel	14.9-25.5	3.30-6.40	Roth and Hornung (1977)

(*) average value

Zinc concentrations for Mullus barbatus range from 0.4 to 7.4 $\mu\text{g g}^{-1}$ (fresh weight) whereas the mean regional ones are within 3.5 and 5.1 $\mu\text{g g}^{-1}$ (fresh weight) with higher mean values recorded in the North Levantine and high individual concentrations in samples from the Ligurian and the N.Western part. However, there are no significant regional variations. The overall Mediterranean average (435 samples, excluding the 5% highest values) is 3.9 $\mu\text{g g}^{-1}$ (fresh weight) with a standard deviation of 0.9. The widest zinc variations and the highest concentration of 10.9 $\mu\text{g g}^{-1}$ (fresh weight) were recorded by Hornung and Ramelow (1987) (see Table 20) from the coast of Israel. The same authors have reported in an earlier work (1977) even higher zinc concentrations in Mullus barbatus, ranging between 14.9 and 25.5 $\mu\text{g g}^{-1}$ (fresh weight).

Copper concentrations in Mullus barbatus (see Table 19) range widely from 0.0025 to 2.7 $\mu\text{g g}^{-1}$ (fresh weight) with mean regional values ranging between 0.38 and 0.93 $\mu\text{g g}^{-1}$ (fresh weight) and an overall Mediterranean average (444 samples) of 0.4 $\mu\text{g g}^{-1}$ (fresh weight) with a standard deviation of 0.014.

No significant variations between regions can be established for copper because of the high standard deviations. The widest range, however, was again reported for the Levantine, off the coast of Israel (from 0.005 to 6.4 $\mu\text{g g}^{-1}$ fresh

weight) by Hornung and Ramelow (1987). Such a variation requires confirmation and, if genuine, further investigations into its cause will be necessary.

Table 21

Concentrations of zinc and copper in twelve species of fish from far eastern Mediterranean. Ranges, (averages and standard deviations) are given for composite (C) and individual (I) samples. Total number of specimens in each sample are indicated in parenthesis (From Hornung and Ramelow, 1987).

Species	No of samples	Range of lengths (cm)	Zn	Cu
			$\mu\text{g g}^{-1}$ (dry weight)	
<u>Mullus barbatus</u>	C(35)	10.9-20.8	6.7 - 58.8 (22.0 $\pm$ 8.8)	0.9 - 14.7 (3.7 $\pm$ 3.0)
	I(24)	14.0-23.0	8.8 - 47.7 (20.6 $\pm$ 8.8)	0.02 - 5.3 (1.8 $\pm$ 1.3)
<u>Upeneus moluccensis</u>	C(15)	9.6-17.7	10.7 - 36.2 (19.3 $\pm$ 6.3)	0.48 - 8.32 (3.1 $\pm$ 2.7)
	I(17)	13.6-20.6	10.2 - 25.0 (16.8 $\pm$ 3.9)	(0.35 $\pm$ 3.46) (2.0 $\pm$ 0.8)
<u>Saurida undosquamis</u>	C(13)	17.0-30.0	11.3 - 20.0 (15.8 $\pm$ 2.4)	0.18 - 2.33 (1.4 $\pm$ 0.6)
	I(22)	13.1-31.5	10.6 - 30.0 (16.5 $\pm$ 5.1)	0.26 - 8.08 (1.5 $\pm$ 1.7)
<u>Pagellus erythrinus</u>	C(9)	13.7-17.1	13.4 - 34.5 (23.2 $\pm$ 6.0)	0.80 - 4.53 (2.2 $\pm$ 1.3)
	I(17)	12.2-20.2	10.0 - 32.3 (22.0 $\pm$ 6.1)	0.12 - 3.44 (1.5 $\pm$ 0.8)
<u>Pagellus acarne</u>	C(1)	13.8	19.5	2.53
	I(1)	16.2	11.1	2.80
<u>Sphyraena sphyraena</u>	C(2)	21.9-29.5	15.2 - 22.8	1.36 - 5.45
	I(3)	27.1-31.0	4.1 - 23.3	1.03 - 3.44
<u>Sphyraena chrysotaenia</u>	I(2)	26.7-26.7	12.9 - 20.8	3.12 - 3.74
<u>Chelidonich thyslucernus</u>	I(1)	17.9	21.2	3.64
<u>Boops boops</u>	C(3)	15.8-19.8	17.6 - 28.2	0.30 - 2.81
<u>Merluccius merluccius</u>	I(2)	19.4-22.2	15.9 - 12.1	1.50 - 2.40
<u>Trachurus mediterraneus</u>	C(5)	17.8-21.5	12.2 - 31.6	0.30 - 5.57
	I(3)	15.0-26.4	22.6 - 26.8	2.24 - 6.24
<u>Mullus surmuletus</u>	I(1)	13.4	15.0	2.75

The same authors measured copper and zinc concentrations in a number of other fish from the Eastern Mediterranean (Table 21) and examined in more detail the ranges and natural variability of copper and zinc in 4 fish species of economic importance for the area (Mullus barbatus, Upeneus moluccensis, Saurida undosquamis, Pagellus erythrinus). They concluded that zinc concentrations generally decrease with the length of the fish but the correlation was not significant; copper did not show any such tendency. Metal concentrations in these fish species seemed to generally decrease with the depth sampled but again the correlations were not significant.

Amiard et al. (1987) in a comparative study of bioaccumulation patterns of trace metals, did not observe any correlation between zinc concentrations in fish tissue and in sea water.

Table 22

Average zinc and copper concentrations in marine fishes from all Mediterranean regions $\mu\text{g g}^{-1}$ (fresh weight) (UNEP/FAO, 1986a).

Species	No of samples	Zinc mean	Standard deviation	No of samples	Copper mean	Standard deviation
<u>Engraulis encrasicolus</u>	75	18.0	6.7	97	0.99	0.66
<u>Mugil auratus</u>	66	10.6	15.0	31	0.70	0.96
<u>Mullus surmuletus</u>	24	10.0	14.0	20	0.60	0.54
<u>Upeneus moluccensis</u>	13	2.9	1.1	-	-	-
<u>Sarda sarda</u>	-	-	-	27	2.1	1.7

From the data in Tables 21 and 22 it is clear that very wide interspecies variations occur in the concentrations of both zinc and copper. Mediterranean average values for zinc as low as $2.9 \mu\text{g g}^{-1}$ fresh weight for Upeneus moluccensis to as high as $18.0 \pm 6.7 \mu\text{g g}^{-1}$ fresh weight for Engraulis encrasicolus or above $30.0 \mu\text{g g}^{-1}$ (dry weight) for Saurida undosquamis and Sphyraena sphyraena etc. occur in the literature.

Similarly for copper the Mediterranean average ranges between $0.60 \pm 0.54 \mu\text{g g}^{-1}$ (fresh weight) for Mullus surmuletus to $2.1 \pm 1.7 \mu\text{g g}^{-1}$ (fresh weight) for Sarda sarda (see Table 22) whereas in the Eastern Mediterranean (see Table 21) values higher than $3.0 \mu\text{g g}^{-1}$ (dry weight) have been reported for several species.

The main characteristic in most of the studies is the very wide fluctuations in the values for individual fish. Samples are often collected without taking into account the sex and size of the fish and the season of sampling. Panayotidis and Florou

(1989) reported the following copper concentrations for four fish species during "cold" and "warm" periods from Amvrakikos Gulf (Ionian Sea):

	Range of Cu concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight)		
	No samples	Cold per.	Warm per.
<u>Mullus barbatus</u> (L.)	13	1.0-2.0	1.4-2.6
<u>Sardina pilchardus</u> (W.)	10	2.0-2.3	2.6-4.0
<u>Mugil cephalus</u> (L.)	10	1.4-1.6	1.0-3.0
<u>Mugil auratus</u> (R.)	14	1.4-2.2	1.0-3.2

It is apparent that the range and maximum values are higher during the warm period (July).

Apostolov *et al.* (1985) reported copper and zinc concentrations in the flesh and liver of the edible fish Gobius niger in a comparable study including samples from the Varna Bay (Bulgaria) and the Saronikos and Petalion Gulfs (Greece) (see Table 23). Capelli and Minganti (1987) found that copper and zinc levels were higher in the liver of Sarda sarda than in other organs.

Table 23

Average concentration ($\mu\text{g g}^{-1}$ wet weight) of copper and zinc in the flesh and liver of Gobius niger from Varna Bay, Bulgaria and Saronikos and Petalion Gulfs, Greece.
(from Apostolov *et al.*, 1985).

Station	Specimen per composite sample	Mean length (cm)	Cu flesh	Zn	
				flesh	liver
Varna Bay					
1	20	10	0.326±0.029	10.00±0.60	59.35±3.56
2	20	10.5	0.956±0.086	10.60±0.64	47.90±2.87
3	19	10	1.040±0.094	9.37±0.56	36.10±2.16
4	18	9.5	0.587±0.053	7.74±0.46	---
Saronikos Gulf					
1	10	10	0.228±0.023	4.84±0.28	12.60±0.88
2	12	9.5	0.180±0.018	3.82±0.23	10.90±0.76
Petalion Gulf					
3	20	10.5	0.202±0.020	4.14±0.25	11.90± 0.83

The level in the samples of the Varna Bay were higher than those determined in the Greek gulfs. However, the concentrations are comparable to those reported for other benthic fishes, even to those from areas considered to be less polluted and clearly not dangerous for human health. Zinc concentrations in the liver seem to be 3 to 6 times higher than in flesh.

3.5.6 Birds and marine mammals

No data are available on zinc and copper concentrations in birds and marine mammals from the Mediterranean.

3.6 Levels in ecosystems under the influence of anthropogenic activities

The previous sections have shown that, except for a few cases, there seems to be little correlation between zinc and copper concentrations in marine organisms and the pollution status of their environment. This may be due in part to the occurrence of wide natural fluctuations. It may be also that the way in which the research and monitoring programmes were designed and conducted was insufficient to provide all the necessary features for reliable assessments of this kind.

Amiard-Triquet et al. (1987) examined the relationship between copper and zinc concentrations in seawater and gastropods as well as the importance of the transfer of these metals in short food chains (algae to grazing gastropods) and attempted to establish the natural fluctuations. Three species of algae (Fucus seratus, Ulva lactuca, Porphyra sp.) and 15 specimens of flat top shells (Gibbula umbilicalis) and of edible winkle Littorina littorea were collected monthly. In experimental studies the gastropods were exposed for 4, 8 or 16 days to a range of high zinc concentrations. The authors concluded that in many cases it will be difficult to attribute the metal concentrations in living organisms to either natural causes or to a pollution source unless the pollution is excessive. The ratios between maximum and minimum concentrations observed under the above conditions are comparable to those calculated from the data of several authors (see Table 24) who have studied the fluctuations due to natural factors and/or pollution.

The correlations between the metal concentrations in algae and in gastropods are shown in Table 25. The number of significant correlations is limited, contrary to the observations of Bryan (1983) on closely allied species. The possible cause of this discrepancy, according to Amiard-Triquet et al. (1987), is the extent of the metal contamination at the two sites, being low in the bay studied by Amiard-Triquet et al., and high in the estuaries studied by Bryan. The significant positive correlations which may support this hypothesis are that the responses of both algae and gastropods to environmental fluctuations are similar, and the fluctuations of metal concentrations in grazing gastropods reflect the fluctuations in the food which may be their main environmental source of metals.

Table 26 gives a comparison between the metal levels in primary producers and herbivorous species. The level of copper is considerably higher in the gastropods than in their food and the cause of this difference remains unknown. The concentrations of zinc are of the same order of magnitude in the grazing gastropods

Table 24

Variation in the ratio between the highest and the lowest trace metal concentrations according to the origin of the fluctuations investigated by different authors.

Species	Origin of fluctuation	Concentration	(max/min)	Calculated from the data of
		Cu	Zn	
<u>Ulva lactuca</u>	Temporal	6.4	6.3	(1)
<u>Ulva lactuca</u>	Regional	2.0	1.8	(2)
<u>Porphyra sp.</u>	Temporal	4.6	5.3	(1)
<u>Fucus serratus</u>	Temporal	7.1	5.7	(1)
<u>Fucus serratus</u>	Temporal	1.9-2.2	2.3-3.6	(3)
<u>Fucus serratus</u>	Regional	1.4	3.7	(3)
<u>Fucus vesiculosus</u>	Individual	-	1.4-4.1	(4)
<u>Fucus vesiculosus</u>	Temporal	-	2.7	(4)
<u>Fucus vesiculosus</u>	Temporal	1.3-4.0	1.8-2.9	(3)
<u>Fucus vesiculosus</u>	Temporal	-	1.8-2.0	(5)
<u>Fucus vesiculosus</u>	Regional	7.0	44.4	(3)
<u>Fucus vesiculosus</u>	Regional	-	6.6	(5)
<u>Fucus vesiculosus</u>	Temporal+regional	73.3	16.6	(6)
<u>Gibbula umbilicalis</u>	Temporal	3.0	1.3	(1)
<u>Littorina littorea</u>	Temporal	3.0	1.5	(1)
<u>Littorina littorea</u>	Regional	4.9	1.7	(7)
<u>Littorina littoralis</u>	Temporal+regional	7.0	15.1	(6)

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

and F. serratus and they are lower in the other two species of algae. The ability of the winkles and top shells to regulate the zinc concentration in their whole soft tissues has been established but such regulation is initiated above a certain threshold concentration, the level of which decreases with increasing duration of exposure. Similarly, it has been postulated that L. littoralis possesses some ability to regulate copper and zinc (Young, 1975; Bryan, 1983).

Table 25

Correlation coefficients between the trace metal concentrations in molluscs and algae calculated from all the available sampling data. (n=26)

	Fucus	Ulva	Porphyra
Copper			
<u>L. littorea</u>	-0.59 (**)	-0.41 (*)	-0.31
<u>G. umbilicalis</u>	+0.22	+0.14	+0.25
Zinc			
<u>L. littorea</u>	+0.69 (**)	+0.40 (*)	+0.23
<u>G. umbilicalis</u>	+0.12	+0.07	+0.19

(*) significant correlation (P<0.05)

(**) highly significant correlation (P<0.01)

Table 26

Bioconcentration factors (BCFs) of copper and zinc in algae and molluscs (BCF= ratio of mean metal conc. in the organism to mean metal conc. in seawater).

Species	Cu	Zn
<u>Fucus serratus</u>	2500	8200
<u>Ulva lactuca</u>	1700	3700
<u>Porphyra sp.</u>	3600	4700
<u>Gibbula umbilicalis</u>	79900	8600
<u>Littorina littorea</u>	55900	9900

In conclusion, as a consequence of the essential trace metals being regulated, the levels of copper and zinc in gastropods will be partly independent of the concentrations in their ecosystems, at least in moderately polluted areas. Acute pollution episodes within these systems may remain undetected since short-term exposures to high levels of zinc do not cause a significant change in concentration in G. umbilicalis and L. littorea.

Catsiki and Florou (1985) studied the concentrations of several metals, including copper, in benthic species and fish living in the Gulf of Geras, Lesvos isl. The Gulf receives the effluents from a large tannery and Scoullos et al. (1981, 1982) have reported that high metal concentrations, particularly chromium, are present in the waters and sediments of the Gulf. Copper was identified by Scoullos et al. as one of the metals whose distribution was not affected so much by this pollution source as by agricultural practices.

Copper concentrations in the species collected are given in Table 27. Although the authors concluded that the tannery effluents do not contribute to the pollution of the Gulf with copper (copper concentration in the effluents are ~30 ppm), elevated copper concentrations were measured in some of the benthic species collected from the vicinity of the waste outlets. The copper concentrations in the fish species, and particularly in Mullus barbatus, are within the lower limits of the Mediterranean average.

Table 27

Copper in benthic animals and fish species from the
Gulf of Geras, Greece. (Catsiki and Florou, 1985).
(A: Close to the tannery B: Far from the tannery)

	Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$ DW)	
Benthic species	A	B
<u>Eledone moschata</u>	26.40	23.2
<u>Ostrea edulis</u>	135.80	-
<u>Arca sp.</u>	5.10	-
<u>Murex trunculus</u>	532.00	110.5
<u>Murex brandaris</u>	71.40	53.4
<u>Paracentrotus lividus</u>	6.60	1.6
<u>Dasycladus clavaef</u>	5.00	-
Fish species		
<u>Mullus surmuletus</u>	2.20	
<u>Mullus barbatus</u>	2.60	
<u>Boops boops</u>	3.00	
<u>Trachurus trachurus</u>	2.60	
<u>Gobius sp.</u>	3.60	
<u>Maena chryselis</u>	2.40	
<u>Serranus scriba</u>	2.40	
<u>Diplodus annularis</u>	2.80	
<u>Pagellus erythrinus</u>	2.20	

Krumgalz and Fleisher (1984) attempted to identify useful bio-indicators of copper and zinc pollution in the Haifa Bay (Israel). They examined sediments and a number of gastropods and bivalves and concluded that, for both copper and zinc, gastropod molluscs bioaccumulated more than bivalves. However, there was no significant correlation between the metal concentrations in the animal tissues and in the sediment apart from a relatively good correlation for copper in the gastropod Arcularia gibbosula.

Uysal and Tuncer (1985) studied the levels of copper and zinc in sediments and fish species from the Izmir Bay. Although they did not attempt to correlate the two, the highest values (Table 28) in D. annularis were recorded in the inner Bay where copper and zinc concentrations in sediments ranged from 33 - 866 mg kg⁻¹ (dry weight) and 53- 8660 mg kg⁻¹ respectively whereas in the Gulbahce Bay the concentrations in the sediments were for copper 12-56 mg kg⁻¹ and for zinc 16-135 mg kg⁻¹. However, such a trend was not reflected in M. barbatus tissue concentrations.

Table 28

Average heavy metal concentrations (µg g⁻¹ fresh weight) in fish from Izmir Bay (from Uysal and Tuncer, 1985).

Species	Location	Cu	Zn
<u>S. scriba</u>	Gulbahce bay	0.70	5.30
<u>D. gibbossus</u>	Gulbahce bay	0.88	4.50
<u>P. erythrinus</u>	Gulbahce bay	0.67	3.50
<u>S. alsedo</u>	Gulbahce bay	0.90	6.70
<u>D. annularis</u>	Gulbahce bay	0.40	8.00
	Inner bay	1.57	12.20
<u>M. barbatus</u>	Gulbahce bay	0.95	5.98
	Inner bay	0.54	4.80

3.7 Summary and conclusions

This Chapter has examined the distribution of zinc and copper in the Mediterranean. Background levels of zinc measured in offshore waters can be as low as 0.02 µg l⁻¹ but the normal range found is 1 to 5 µg l⁻¹; this can rise to as high as 450 µg l⁻¹ in polluted harbours. Similarly, copper concentrations in offshore waters are about 0.2 µg l⁻¹ and can rise to around 50 µg l⁻¹ in the vicinity of point source discharges.

A need for caution has been expressed about the accuracy of these measurements because of the ease with which water samples can become

contaminated by these metals. This does not apply to the same extent for sediment samples where the concentrations of zinc and copper are much higher. However, for both water and sediment samples the physico-chemical state of each metal should be determined, especially in relation to their bioavailability for marine organisms.

The data presented in this Chapter do not show in general that particularly high concentrations of zinc and copper are being accumulated in Mediterranean organisms. However, the way in which research and monitoring programmes have been designed and conducted in most cases has been insufficient to provide reliable information. Thus, a consideration of the data available together with information on bioconcentration rates and the data on zinc and copper levels in seawaters and sediments reported in Chapter 3, does not exclude the possibility that certain species of commercial value with high zinc or copper concentrations could occur at polluted sites.

4. EFFECTS OF COPPER AND ZINC ON MARINE BIOTA

4.1 Biochemical effects

Trace metals are usually divided into two subclasses. The first includes Zn and Cu together with Fe, Mg, Mn and Co, which are "essential" for the functioning of certain biochemical processes. The second subclass is made up of metals (Cd, Hg, Cr, Pb, etc.) which have no established biological function and therefore comprise the more important contaminants in the aquatic environment. Viarengo (1985) summarised the biochemical properties of zinc and copper in comparison with those of other metals (Hg, Cd, Pb, Ag). This chapter is largely based on his review.

4.1.1 Zinc uptake and effects on cell membranes

The metal uptake mechanism by the cells has not yet been fully elucidated; the evidence indicates that metals cross the cell membranes essentially by a passive transport process although endocytosis may also occur (George and Viarengo, 1985). Studies by Simkiss (1983) suggest that the metal complex goes through the biological membranes as a lipophilic compound, although this simplified model does not seem to be applicable to the uptake of all metals.

Recent studies have demonstrated that correct ratios between zinc in the external medium, zinc bound to the membranes and zinc in the internal environment, are essential in the maintenance of the structure and function of the cell membranes (Bettger and O'Dell, 1981). Zinc ions stabilize the plasma and internal membranes either by binding to structural components or by preventing metal-catalyzed lipid peroxidation (Chvapil, 1973). This is important particularly when compared with other metals such as Cd and Pb, which react with phosphate groups on the lipid bilayer before being complexed by intracellular ligands (George and Viarengo, 1985). Moreover, in fish Hg and Cd are able to disrupt the ionic balance by altering the permeability characteristics of the cell membranes.

4.1.2 Zinc and copper interactions with cytosolic components and effects on intermediate metabolism

When metals cross the cell membrane they react with the cytosolic component, and are usually complexed in different ways (by sulphydrylic binding, chelation, salt formation) to cytosolic compounds such as high affinity specific ligands (metallothioneins), substrates, products of enzymatic activity or enzymes themselves.

Metals can bind to functional groups of proteins, such as imidazole, sulphydryl, carboxyl, amino and peptide groups. Two possible molecular mechanisms for enzyme-related metal toxicity have been identified: (a) the toxic metal displaces a beneficial metal from the active site of the enzyme; (b) the toxic metal binds to a deactivating site of the molecule. It should be noted, however, that the binding of the metallic cations to enzymes could alter their activity, not only by inhibiting but also by stimulating the catalytic function of the enzyme (Eichhorn *et al.*, 1969).

Metals may affect enzymatic activity in different ways, depending on whether their activity is assayed after in vivo exposure to the metal, or by in vitro addition to the incubation mixture.

Data for fish show that copper (and Pb) in vitro inhibits alkaline phosphatase, but that this is stimulated following in vivo exposure. It should be stressed that, irrespective of the metal examined, in vivo exposure of animals to a metal may result in either stimulation, no change, or inhibition of the enzyme activity tested, depending on the duration of exposure and the dosage used (Jackim, 1974), even for enzymes belonging to the same biochemical pathway; this makes the interpretation of the data extremely complicated.

In order to achieve some understanding of the effects of trace metals on intermediate metabolism, the alteration of the activity of rate limiting enzymes induced by heavy metal exposure of the animal was suggested by Livingstone (1982) as a useful starting point.

Variations in the activity of enzymes that catalyze essentially irreversible reactions (rate limiting enzymes) seem to be more appropriate for providing information on the alteration of a particular aspect of intermediate metabolism, since they represent the maximum potential flux related to the metabolic pathway considered. Data are limited, but the case described by Webb (1979) may be a good example. It has been shown that Cd alters glucose metabolism in metal-treated mammals, by affecting the activity of rate limiting enzymes such as glucose-6-phosphatase, fructose-1, 6-diphosphatase, pyruvate-carboxylase etc; however, this effect is achieved mainly by altering the hormonal status of the animals. This emphasizes that care must be taken in interpreting in vivo effects of heavy metals.

Carpene *et al.* (1984) have studied the effects of zinc on a phosphoryl-transferring enzyme, pyruvate kinase, isolated from the adductor muscle of the Adriatic mollusc Venus gallina. This enzyme is very common in the majority of invertebrates and is generally reported to be a non-equilibrium glycolytic enzyme

important for the survival of these bivalves and other organisms which live under intermittently anaerobic conditions.

The pyruvate kinase value of K_1 for Zn^{2+} for pH 7.6 is 1.0 and zinc (as well as Cd) has a serious inhibitory effect on its activity. Nevo *et al.* (1988) examined samples of the shrimp Palaemon elegans and the marine gastropods Monodonta turbinata collected near Shikmona, an unpolluted site, south of the Haifa Bay. Both dead and live animals subjected to electrophoresis; Palaemon elegans was analyzed for variations in phosphoglucumutase (PGM) and Monodonta for phosphoglucose isomerase (PGI). It was found that copper and zinc at high concentrations mainly inhibited the PGM-M (M= medium migrating allelic isozymes) but at low concentrations (for copper in the range of 0.02 - 0.8 mg l⁻¹) there was an activator effect on the same allozyme (the same effect occurred with PGI-M).

4.1.3 The role of zinc and copper in nuclear metabolism

Metals can interact with nuclear proteins by altering the complex structure of chromatin or the catalytic activity of the enzymes involved in DNA and RNA metabolism. *In vitro*, metal ions can bind directly to nucleic acids, either to the phosphate groups, ribose-hydroxyl or to the heterocyclic bases (Eichhorn, 1973), which implies that metal cations could affect the correct replication or transcription of DNA, as well as the fidelity of the translation of mRNAs during the process of protein synthesis at the ribosomal level. The *in vivo* effects of heavy metals on the transcriptional process would indicate that there is a diphasic response in the cell nucleus: metals such as copper (but also Cd and Hg), initially decrease RNA synthesis which subsequently returns to the control level or higher (Viarengo *et al.*, 1982).

Despite the net decrease of RNA synthesis observed initially when metals accumulate in nuclei, the effects of metals on the synthesis of the different messenger RNAs range from inhibition to stimulation, as in the case of the specific messenger RNA that codes for metallothioneins (Andersen and Weser, 1978). The fact that heavy metals are able to induce the synthesis of metallothioneins is considered the most important factor in zinc and copper homeostasis and in the detoxication of the xenobiotic divalent cations Cd and Hg.

4.1.4 The role of Cu-, Zn- and other metallothioneins in marine animals

Metallothioneins are a class of soluble, low molecular weight proteins (about 6800-7000), characterised by their high affinity for heavy metal cations, heat stability, virtual lack of aromatic amino-acids and histidine and by an unusually high content (30-35%) of cysteine (Kagi and Nordberg, 1979). These metalloproteins are widely distributed in the animal and plant kingdom. In 1972, metallothioneins were first shown to be present in the tissues of fish exposed to Cd and Hg. Subsequently metallothioneins were reported in metal-exposed marine invertebrates (Roesijadi, 1980), and in particular for decapod crustaceans (Bryan, 1968). White and Rainbow (1986) studied the zinc and copper binding components in the decapod crustacean Palaemon elegans. Metal binding mechanisms in other crustaceans have been

studied by Jennings et al. (1979), Olafson et al. (1979) and Overnell and Trehwella, (1979).

Three low molecular weight, metal-binding components, identified as metallothioneins, have been isolated by White and Rainbow (1986) from the hepatopancreas (an excretory organ) of the shrimp Palaemon elegans. The two larger components P-I (11-15000) were associated with large amounts of copper in field-collected and copper-exposed shrimps and with cadmium in shrimps exposed to elevated cadmium concentrations.

A smaller component, P-III (3500-4500) was associated with zinc although it was also able to complex copper. It was found that copper and zinc are not evenly distributed between individual tissues of P. elegans, the highest concentrations occurring in the hepatopancreas, gills and eyes as shown in Table 29.

Table 29

Mean percentage distributions (SD) of total dry weight and total body burdens of copper and zinc among tissues of Palaemon elegans.
Data are for pooled tissues from four animals, N=3.
(from White and Rainbow, 1986).

Tissues	Percentage total body dry weight	Percentage total body metal burden	
		Cu	Zn
Cuticle	52.2 (4.7)	39.4 (4.0)	48.4 (4.0)
Muscle	28.0 (3.1)	7.5 (1.2)	17.2 (1.9)
Hepatopancreas	8.0 (1.9)	38.9 (7.2)	17.2 (1.0)
Gill	1.3 (0.1)	3.2 (0.6)	2.1 (0.3)
Eye	1.3 (0.1)	1.3 (0.4)	3.5 (0.6)
Rest	9.2 (2.6)	9.7 (2.9)	11.6 (2.9)

Flatou et al. (1985) determined the organically bound copper, isolated from liver of injured fishes Sparus auratus and Dicentrarchus labrax from the Mediterranean. They found that, for S. auratus, 52.6 $\mu\text{g l}^{-1}$ of copper is bound to compounds of low molecular weight (around 6000) while 34.7 and 22.1 $\mu\text{g l}^{-1}$ of copper were bound to compounds of molecular weight of 15000 and 25000 respectively. The distribution was different for D. labrax: 18 $\mu\text{g l}^{-1}$ and 35 $\mu\text{g l}^{-1}$ were bound to fractions of 8000 and 14000 respectively. The authors concluded that the low molecular weight compounds were most probably metallothioneins and/or polypeptides, whereas those with molecular weights between 10000 and 30000 could be di-,tri-, and tetrameres of metallothioneins and mixtures.

Metallothioneins have also been detected in the tissues of some uncontaminated organisms; their physiological role could be related to the control of zinc and copper metabolism, either through the binding of the excess quantity of divalent cations that penetrate into the cell or by permitting the redistribution of these essential trace metals among the appropriate apoenzymes. Metallothioneins usually are not saturated by a single metal but 6-7 ions of Cu and Zn, and Cd, Hg and Ag, when present, coexist on the same molecule. In Cd-induced thioneins the metal is bound to cysteine residues by trimercaptide bonds but this simple scheme of metal interaction does not seem to apply to (Cu-Zn) or (Cd-Cu-Zn) thioneins (Webb, 1979). When Cd, Hg or excess copper penetrate into the cells they are able to displace zinc from (Zn-Cu) thioneins normally present in the cytosol (Viarengo *et al.*, 1985). This buffer effect of preexisting thioneins represents a first step in the process of heavy metal homeostasis.

If the concentrations of metals taken up into the cell is high and the metals saturate the physiological pool of (Zn- Cu) thioneins, then the excess of cations can stimulate the synthesis of new thioneins either acting at the nuclear level or by stimulating the translation of thionein mRNA at the ribosomal level. In this way, although the concentration of metal in the cell may be abnormally high most of the metal is present in a non-toxic form bound to the neosynthesised thioneins. It is currently assumed (Viarengo, 1985) that only if the rate of influx of metals into the cells exceeds the rate of metallothionein synthesis and/or if the maximum value of thioneins produced in the cell is exceeded by the metals, which can then interact with subcellular components, does cellular toxicity occur.

4.1.5 Effects of copper and zinc on lysosomal biochemistry

Lysosomes, the subcellular organelles involved in the degradation of the food taken up by endocytosis into the cell and principally in the regulation of macromolecular half-life (Moore *et al.*, 1982), are one of the most interesting targets of heavy metals.

Although the acidic pH present in the internal environment of these organelles would not seem ideal for metal accumulation, the data demonstrate that lysosomes are the most important sites of metal compartmentation in the cell (Sternleib and Goldfischer, 1976). *In vivo* studies of the effects of copper on mussel digestive gland demonstrate that one of the first alterations to be detected at the lysosomal level is the loss of membrane stability (Viarengo *et al.*, 1981; Moore *et al.*, 1984). The destabilisation of lysosomal membranes, which as an extreme consequence of damage could involve leakage of hydrolytic enzymes into the cytosol of the cell, is usually interpreted as an uncontrolled activation of the catabolic activity of the organelles. Studies on mammals, however, indicate that a decrease of lysosomal stability probably represents only an initial transient stage of increased protein catabolism; treatment of animals with Cd or Hg may lead to an inhibition of lysosomal proteolytic enzymes such as acid phosphatase and to a longer half-life of cellular proteins (Mego and Chain, 1975).

Not all heavy metals exert damaging effects on lysosomes. Various studies indicate that zinc, in particular, is able to stabilize the lysosomal membranes (Sternleib and Goldfischer, 1976) and has stimulatory effects on lysosomal enzymes (Webb, 1979).

Copper and zinc are important in the lipid peroxidation mechanisms but in a different way. The term lipid peroxidation covers a complex sequence of biochemical reactions classified by Bus and Gibson (1979) as three sequential steps: a) the initiation process which comprises the generation of lipid radicals, b) the series of propagation reactions in which peroxidation continues and the presence of free radicals is maintained and c) the termination reactions in which free radicals are destroyed. During the termination reaction adjacent fatty acids are joined by abnormal bonds, probably altering the structure of enzymes and their catalytic activity; moreover, lipid peroxy radicals produced in the propagation reactions could abstract hydrogen atoms from neighbouring proteins, resulting in lipid-protein and protein-protein cross-linking. The accumulation of this kind of reaction product leads to the formulation of lypofuscin granules, often detected in the cells of metal-exposed animals (Sternleib and Goldfischer, 1976; George and Viarengo, 1985). Copper plays an important role in the initiation step of lipid peroxidation and it was found that trace amounts of metal ions catalysed the propagation reactions (Bus and Gibson, 1979). Contrary to the effects of copper, cadmium etc, zinc inhibits the process of lipid peroxidation (Chvapil, 1973). There are several data indicating that zinc and copper act antagonistically for this reaction, and that the activity of metal ions in lipid peroxidation is probably dependent upon the balance between zinc and copper or other metals, rather than on the absolute concentrations of copper or cadmium etc. themselves. These results also help in the understanding of the role of zinc in membrane stability and in enzyme activity protection.

Lobel (1987) reported that it became apparent from several studies that there is a considerable "inherent" variability (unexplained residual variability) in the ratio of zinc to the other heavy metals in the kidney of unpolluted mussels with as much as 40-fold variation between individual kidneys. This was not due, according to the author, to variability in the quality of lypofuscin granules which act as storage reservoirs for zinc prior to excretion, which then raises the question of whether this large variability was an effect on the ability of individual mussels to preserve their membrane integrity when subject to pollutant stress.

Lysosomes also play an important role in the catabolism and elimination of metallothioneins. Several studies on metal detoxification in the digestive gland of mussels exposed to copper and cadmium have shown that, as with other cytosolic proteins, (Cu-Zn) (Cd-Zn) thioneins are taken up by the lysosomes (George, 1983; Viarengo *et al.*, 1983). Once inside these organelles they follow different metabolic pathways, probably related to the particular metals associated with the apoprotein. During the detoxification period, the thioneins present in the digestive gland cell of copper-exposed mussels are accumulated as an insoluble polymer in the lysosomes and subsequently eliminated by exocytosis.

Using a reducing solution, it is possible to solubilize more than 80% of the copper present in an insoluble form in the organelles. It has been found that most of the solubilized metal is associated with a low molecular weight protein showing the general characteristics of metallothioneins (Viarengo *et al.*, 1983). (Cu-Zn)thioneins, due to the acidic environment of the lysosomes, probably lose part of the zinc, but not the copper; subsequently the metalloproteins that became rich in free sulphhydrylic groups tend to polymerize by disulphide bridges.

The metal trapped in the lipofuscin granules, which are always present in the lysosomes of copper-exposed mussels, probably accounts for the remaining 20% of metal present in the organelles in an insoluble form (Moore, pers. comm.). This particularly efficient double way of elimination of copper via lysosomes is consistent with the short biological half time of this metal in the digestive gland cells of mussels (7-8 days). By contrast, experiments on cadmium detoxification processes have demonstrated that the biological half time of this metal in mussel digestive gland cells is 6-7 months longer than that of copper (Viarengo *et al.*, 1985). This may be related to the finding that even after only 1 month of detoxication most of the cadmium present in the digestive gland cells is bound to thioneins (80-90%), and the decrease of cadmium in the tissue essentially follows the slow diminution of Cd-thionein content. This fact seems to imply that there is a "closed cycle" of (Cd-Zn) thioneins, in which the metalloproteins are taken up into the lysosomes and metals released from the metallothioneins which are then hydrolyzed.

The complex role of thioneins and lysosomes in heavy metal homeostasis is summarized in Fig. 11 (Viarengo, 1985). The scheme of metal homeostasis presented is consistent with most of the data for animals irrespective of their phyla. However, great differences exist among different sub-groups of animals (and different tissues of the same organism), in particular with regard to the elimination by exocytosis of the metal-rich residual bodies. In vertebrates, for example, this form of elimination is not properly utilised in liver hepatocytes and is absent in the cells of the nervous system, and the accumulation of the metal there is associated with serious diseases (Sternleib and Goldfischer, 1976).

However, different methods of storage and detoxification of heavy metals have been developed especially by aquatic invertebrates, i.e. metal compartmentation in membrane limited vesicles as well as the formation of inorganic endocellular precipitates. These metal sequestration mechanisms are extremely important in metal homeostasis of many invertebrate groups and the literature has been reviewed by Coombs (1980).

Betaines such as homarine have been proposed as low molecular weight Zn-binding ligands (Dall'Aglio, 1971; Coombs, 1974). Wong and Rainbow (1987) isolated a non-proteinaceous Zn-binding ligand of low molecular weight (ca. 300) from a hepatopancreas extracts of the crustacean *Carcinus maenas*. The complex is highly polar, lacks nitrogen and aromatic groups, and it was thought to consist of a dicarboxylic acid with complex aliphatic backbone or of several related carboxylic acid species. It is probable that the ligand is a TCA-metabolite since it is widely accepted that most organisms have large pools of TCA-metabolites possessing carboxylic functional groups.

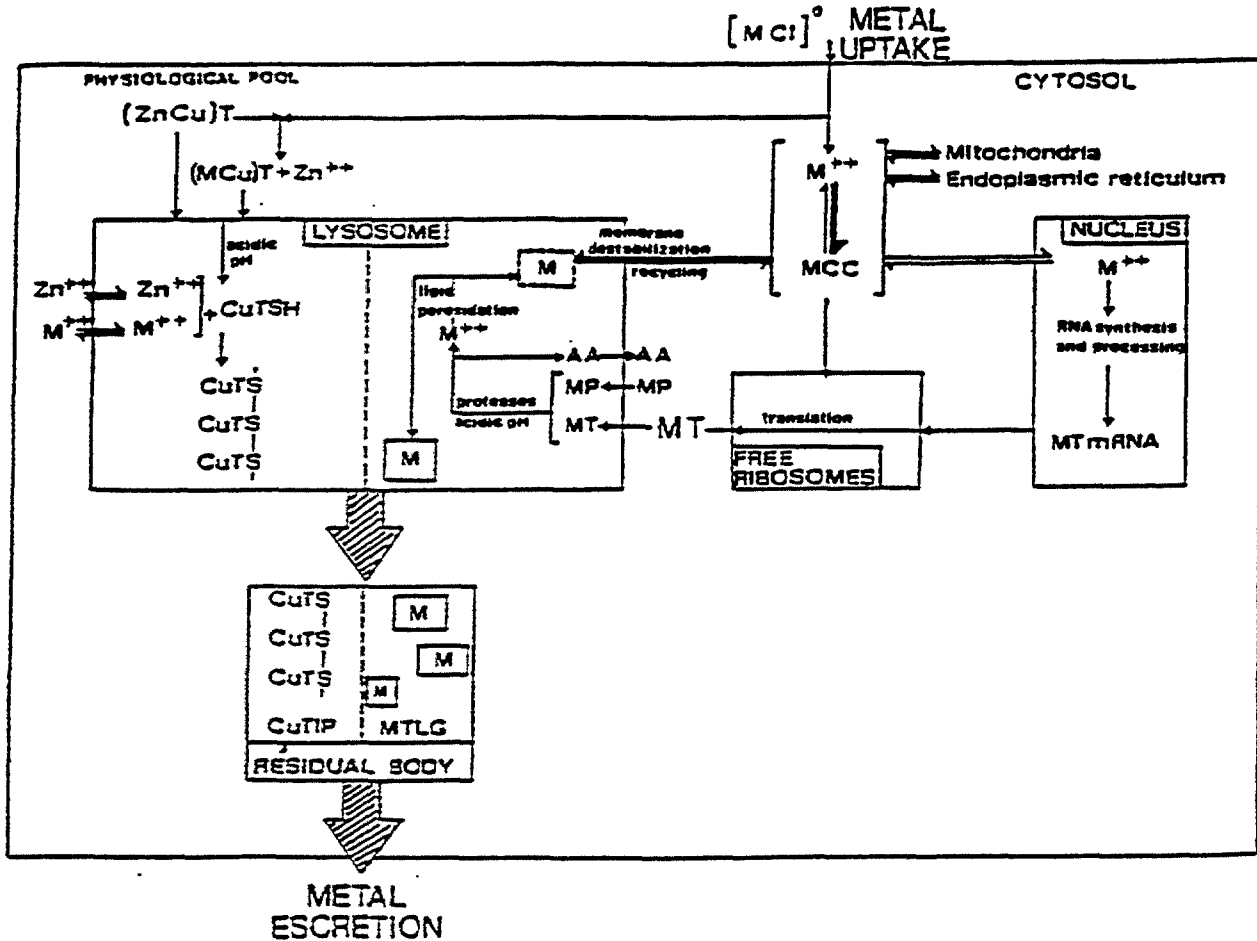


Fig. 11 Proposed scheme of the role of metallothioneins and lysosomes in metal homeostasis. M^{2+} = divalent metal cation; MCC = metal bound to cytosolic components; MT = metallothioneins; MP = metal bound to enzymatic and structural proteins; AA = amino acid; M = metal weakly bound to lipid peroxidation products; M = metal bound to lipofuscin granules in a non-interchangeable manner; CuTiP = Cu-thionein insoluble polymer; MTLG = metals trapped in lipofuscin granules

4.1.6 Effects of copper and zinc on the endoplasmic reticulum

It has been shown that cadmium, mercury and copper in the cells of metal-exposed organisms are able to reduce the rate of protein synthesis (Viarengo *et al.*, 1980), not only by reducing the rate of RNA synthesis as reported above, but also by influencing the attachment of polyribosomes to the rough endoplasmic reticulum and probably damaging the ribosomes themselves. Zinc also has an

adverse effect and the important role of this cation (and Mg) in the maintenance of the structure and function of polyribosomes and in general, of the endoplasmic membranes, is well known.

4.1.7 Effects of copper and zinc on ATP synthesis

It is well-known that mitochondria, the organelles responsible for aerobic ATP production, are able to accumulate high concentrations of Ca by an active transport process. Zinc and many other metal cations, such as Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} and Hg^{2+} are actively accumulated by these organelles (George, 1982). There is evidence that copper is taken up by a passive process (Zaba and Harris, 1978). Results of in vitro and in vivo studies have demonstrated that extremely low concentrations of heavy metals can inhibit oxidative phosphorylation. These data indicate that mitochondria may be considered as one of the most important targets of heavy metals in cells.

4.1.8 Summary

This review of biochemical effects provides an insight into the mechanisms used by marine organisms to translocate and detoxify zinc and copper ions that are surplus to their biological requirements. The presence of such processes indicate that organisms may be able to adapt to elevated levels of these metals in the environment. However, when environmental concentrations rise above a certain level, these processes will become overloaded and consequent damage will be caused to tissues and ultimately to the organism. The state of knowledge about biochemical effects is at present insufficient to predict the concentrations at which such overloading will occur for the various groups of marine organisms. These critical levels can only be measured by long-term toxicity tests on the whole organism, taking into account all the factors that are known to affect accumulation, translocation and detoxification.

4.2 Other effects

It is well known that high concentrations of heavy metals in the water have a direct disruptive effect on the external cell membranes or cell walls of organisms, causing rapid mortality. While acute toxic effects are of some biological interest, the longer-term effects caused by lower concentrations are more important in the setting of water quality standards for environmental protection.

However, many research workers have carried out marine toxicity tests without due regard to the chemistry of the test substance in sea water. For example, the solubility of zinc in seawater is 1.2 mg l^{-1} , so that higher concentrations will be present as a precipitate and not as free ions. Also, copper can readily form soluble complexes with organic substances in the water; these are much less toxic than the ionic forms and so the toxicity of the total dissolved copper content is reduced. Therefore, the true toxic concentrations may be lower than the nominal ones recorded. The following sections focus on those experiments that demonstrate harmful effects on organisms at zinc and copper concentrations of $<1 \text{ mg l}^{-1}$.

4.2.1 On algae

Scoullou *et al.* (1989) and Scoullou and Caberi (1991) have studied the effects of zinc, copper and other metals on the seaweeds Ulva lactuca and Enteromorpha, in samples collected from the Saronikos Gulf, Greece, and in mesocosm enclosures placed in the Gulf of Elefsis (Caberi, 1990).

Free floating, mature growths of Ulva lactuca were used by Caberi (1990). In three mesocosms, trace metal concentrations were adjusted to high levels: 30, 60, 300 times for zinc (between 200 to 2000 $\mu\text{g l}^{-1}$) and 10, 20, 100 times for copper (between 15 to 150 $\mu\text{g l}^{-1}$) higher than those of the local environment, whereas in the fourth (reference mesocosm) the concentrations were kept at about the natural levels. All other factors (T, S‰, pH and DO) were kept identical with those of the natural environment of the area. However, the existence of the mesocosms themselves had some impact on the conditions. Nutrients showed a slight increase within the mesocosms and in the mesocosm with the highest metal concentrations, lethal effects were observed.

No algae were alive after 15 days. Algal degradation resulted in indirect changes of pH and DO and also to the production of relatively large quantity of particulate matter. The trace metal content of the latter was very high, and considerably higher than the content of the algal tissues, indicating that this organic matter acts as an effective scavenger of metal ions. Similar conclusions were reached by using different methodologies by De Filippis *et al.* (1981) and Haritonidis *et al.* (1981) who have reported that zinc and cadmium respectively tend to accumulate rapidly in dead algal cells.

Stromgren (1979a, 1979b; 1980a, 1980b) investigated the relationship between the percentage reduction (z) in growth rate and the product of time (x) and concentration (y) in copper and zinc treated fucoid algae (Fucus, Ascophyllum and Pelvetia): $z = Kxy$. He found at least 60% reduction in growth rates at copper concentrations above 33 $\mu\text{g l}^{-1}$ during the course of an 11 day *in vitro* incubation.

The effect of copper on the early stages of the kelp Laminaria saccharina was studied by Chung and Brinkhuis (1986) using 5, 10, 50, 100 and 500 $\mu\text{g Cu l}^{-1}$ in the plants culture medium. Copper toxicity is believed to be related mainly to the concentration of the free cupric ion, as chelating agents detoxify Cu-spiked seawater. The authors found that the density of meiospore release was reduced in concentrations higher than $\text{Cu} > 50 \mu\text{g l}^{-1}$ in treated sorus materials. Settlement and germination were not affected by the range of copper concentrations up to 500 $\mu\text{g l}^{-1}$. Development of gametophytes and gametogenesis were delayed in copper concentrations $> 50 \mu\text{g l}^{-1}$. Growth of sporophytes in terms of length increase or relative blade area increase was inhibited by copper concentrations $> 10 \mu\text{g l}^{-1}$. The critical concentrations of copper which inhibit the development of gametophytes and young sporophytes is between 10 and 50 $\mu\text{g l}^{-1}$.

According to Braek *et al.* (1976), copper and zinc acted synergistically to the dinoflagellate Amphidinium carteri and the diatom Thalassiosira pseudonana, while the same metals acted antagonistically towards the diatom Phaeodactylum

tricornutum. Mixtures of the metals may be additive in producing acute but interact in rather unpredictable ways in producing chronic effects.

Data reviewed by the UK Water Research Centre (WRC, 1984a) showed that effects of zinc on algal growth were not found at concentrations $<50 \mu\text{g l}^{-1}$. Data on the toxicity of copper (WRC, 1984b) were more variable; for a range of species the lower concentrations that limited growth were between 5 and $6000 \mu\text{g l}^{-1}$.

4.2.2 On crustacea

4.2.2.1 Zinc

The LC_{50} values for the brine shrimp (Artemia salina) is $100 \mu\text{g l}^{-1}$ zinc within an exposure time of 150 hours (Brown and Ahsanullah, 1971).

Bagshaw et al. (1986) studied the effects of zinc on the hatching of Artemia larvae. The results are summarized in Table 30. In all cases the total number of embryos that developed up to at least the emergence stage was similar to that in the controls, i.e. zinc did not affect development before emergence (which is the last step before hatching).

Table 30

Effects of zinc on the hatching of Artemia larvae
(from Bagshaw et al., 1986).

ZINC CONCENTRATION $\mu\text{g l}^{-1}$	EXPOSURE TIME			
	24h		48h	
	% EMERGED	% HATCHED	% EMERGE D	% HATCHED
Control	8.7 $\pm$ 4.3	56.1 $\pm$ 8.1	5.1 $\pm$ 3.2	64.7 $\pm$ 7.7
1360 $\mu\text{g Zn Cl}_2 \text{ l}^{-1}$	65.1 $\pm$ 4.9	4.0 $\pm$ 2.8	59.8 $\pm$ 7.8	6.3 $\pm$ 5.9
136 $\mu\text{g ZnCl}_2 \text{ l}^{-1}$	51.7 $\pm$ 7.4	12.9 $\pm$ 5.8	40.2 $\pm$ 19	20.6 $\pm$ 7.8
13.6 $\mu\text{g ZnCl}_2 \text{ l}^{-1}$	31.8 $\pm$ 15.1	24.1 $\pm$ 10.2	22.3 $\pm$ 7.7	49.7 $\pm$ 6.1

The hatching stage of Artemia development is highly sensitive to the presence of zinc which seems to inhibit the rupture of the hatching membrane. The developing post-gastrula embryos are protected by an impermeable chitinous shell and suffer little or no apparent damage. The emerging pre-nauplius larvae are sensitive to zinc which may affect their further development. After hatching, however, the nauplius larvae are far less sensitive to heavy metal toxicity. Thus, $1360 \mu\text{g l}^{-1} \text{ ZnCl}_2$ produced no significant mortality in hatched nauplii.

Hardouvelis (1988) studied the survival and fertility of four successive generations of the harpacticoid copepod, Tisbe holothuriae, after exposure to three sublethal zinc concentrations (70, 10 and 7 $\mu\text{g l}^{-1}$).

At 70 $\mu\text{g l}^{-1}$ zinc, a concentration equal to 1/10 of the LC_{50} , the population size was reduced to zero after the first generation, whereas the population size of the fourth generation was not affected by a zinc concentration of 7 $\mu\text{g l}^{-1}$. The highest mortalities were found at 70 $\mu\text{g l}^{-1}$ zinc for the first generation and at 10 $\mu\text{g l}^{-1}$ for the fourth, while nauplii proved to be more sensitive than the copepodites.

An increase in zinc concentration from 0-70 $\mu\text{g l}^{-1}$ decreased the percentage of animals with egg-sacs. At 70 $\mu\text{g l}^{-1}$, only 0.38% of the population produced a third egg-sac whereas in the other concentrations, a greater number of animals produced up to 5 egg-sacs. The percentage of the population producing egg-sacs decreased from generation to generation at the 10 $\mu\text{g l}^{-1}$ level, something that was not observed at the 7 $\mu\text{g l}^{-1}$ level and in the controls. The results show that zinc is harmful not only at high zinc concentrations, but also at lower sublethal concentrations and especially after prolonged exposure of the population to the pollutant.

4.2.2.2 Copper

The acute toxicity of copper to Artemia salina was found to be 480 $\mu\text{g l}^{-1}$. Similar toxicities have been found for copper and other small crustaceans (Moraitou-Apostolopoulou, 1978; Moraitou-Apostolopoulou and Verriopoulos, 1982).

De Nicola Giudici *et al.* (1989) studied the effects of acute and chronic exposure to copper and cadmium on the isopod crustacean Idothea baltica collected from the bay of Naples. Acute toxicity tests showed that copper, an essential metal, was more toxic than non-essential cadmium. Similar results were found with toxicity studies on other crustaceans (Bryan and Hummerstone 1971; Ahsanullah *et al.*, 1981a, b; Negilski *et al.*, 1981). Furthermore, females of Idothea baltica showed a significantly higher tolerance than males did. Males had a significantly higher tolerance than juveniles. When the adults and juveniles were exposed to metal concentrations higher than 1 mg l^{-1} , there was a marked levelling in the LT_{50} curves. This may suggest the existence of a threshold concentration above which there is no further significant increase in toxicity. Formation of organo-metal complexes might reduce the free ion levels in the solution (Moraitou-Apostolopoulou, 1978). Moreover, the slopes of the LT_{50} curves were not parallel, which indicates that copper and cadmium have different mechanism of action, as previously reported (Ahsanullah *et al.*, 1981b; Negilski *et al.*, 1981).

Demographic parameters, viability, sex ratio, and growth, were strongly affected by long-term exposure to 0.5 mg l^{-1} of both metals. Growth was reduced, survival at the 120th day dropped to about 10% and females markedly exceeded the males. The toxic effect on males occurred mainly in the first 2 months of development, before the juveniles attained sexual maturity. Therefore Idothea baltica populations may be unable to survive long-term exposure to 0.5 mg l^{-1} copper.

In juveniles exposed to $5 \mu\text{g l}^{-1}$ copper, growth and sex ratio were similar to those found in control animals, while survival was dramatically reduced at the 120th day (about 60%). Exposure to copper during embryonic and juvenile development had the greatest toxic effect; exposure during embryonic development only was the less toxic of the two. In juveniles exposed to copper the mortality rate was high during the first 3 months; once sexual maturity was reached, survival did not differ significantly from the controls. This indicates that the first months of development are the most sensitive stage.

In conclusion, a long-term exposure to $5 \mu\text{g l}^{-1}$ copper can halve an Idothea population.

Direct interference with heart action by copper ions has been reported by Kerkut and Munday (1962). A concentration of $25 \mu\text{g l}^{-1}$ copper inhibited contraction of excised Carcinus maenas hearts and the respiratory rate of the heart muscle fell by 34%.

Eisler and Hennekey (1977) reported a 96hr LC_{50} of $400 \mu\text{g l}^{-1}$ for copper for the adult crab, Pagurus longicarpus.

Verriopoulos *et al.* (1986), studied the acute toxicity of 4 toxicants (Cu, Cr, oil and oil dispersant) to adult Artemia salina acting individually and jointly (in combinations of 2, 3 or 4 chemicals). The individual toxicity tests showed that copper was the most toxic:

$\text{Cu} > \text{Oil dispersant} > \text{Cr} > \text{Oil}$

In the copper mixtures the toxic effects was less than additive (Cu+Cr, Cu+Oil) which indicates antagonism between the components. In the 3 and 4 pollutant mixtures with copper the toxicity was markedly less than additive.

Moraitou-Apostolopoulou and Verriopoulos (1982) demonstrated an obvious synergism of the effects of three metals (Cu, Cd, Cr) to Tisbe holothuriae when acting in mixtures of two. The mixture of the three metals were more toxic than that of the individual metals acting separately, but lower than that of two metal mixtures. It seems that the mode of joint action of pollutants can depend on the organism tested.

The WRC review (1984a) confirms that $100 \mu\text{g l}^{-1}$ zinc was the lowest effect concentration recorded for crustaceans up to that time; for copper (WRC, 1984b) no effects had been recorded below $10 \mu\text{g l}^{-1}$.

4.2.3 On polychaetes

A zinc concentration of $1000 \mu\text{g l}^{-1}$ resulted in a 13 hour LC_{50} in the polychaete Ophryotrocha (Brown and Ahsanullah, 1971).

The WRC review (1984a) reveals that polychaetes are relatively resistant to zinc, with lowest effect concentrations being generally $>1 \text{ mg l}^{-1}$. Copper is more toxic (WRC, 1984b) with effects being recorded at $>40 \mu\text{g l}^{-1}$.

4.2.4 On echinoderms

Inhibition of larval development was observed with Paracentrotus lividus at a zinc concentration of $30 \mu\text{g l}^{-1}$ (Bernhard and Zattera, 1975).

The WRC review (1984a) contains little information on the toxicity of zinc to the various life stages of this group of organisms; in general, effects have not been recorded at concentrations $<1 \text{ mg l}^{-1}$. In contrast, copper (WRC, 1984b) is toxic to larval development at concentrations $>10 \mu\text{g l}^{-1}$.

4.2.5 On molluscs

Because molluscs are generally found in inshore areas and estuaries where discharges of wastes are likely to occur, a considerable amount of information has been obtained on their reaction to chemicals, particularly the heavy metals.

4.2.5.1 Effects on burrowing and crawling

Amiard and Amiard-Triquet (1986), studied the natural and metallic pollution factors which may influence the burrowing activity of the bivalve molluscs Cardius edule (L.). A partial inhibition was observed for copper and zinc at concentrations of 0.1 mg l^{-1} and for 2.5 mg l^{-1} respectively. For copper this concentration is similar to the 96hr LC_{50} , whereas for zinc it is two times lower.

4.2.5.2 Effects on shell growth

The effect of copper and zinc on the shell growth of Mytilus edulis has been measured by a laser diffraction technique, accurate to $3\mu\text{m}$, by Manley *et al.*, 1984. The results show that within three days $10 \mu\text{g l}^{-1}$ added copper has a significant inhibitory effect on shell growth. Longer term experiments have been undertaken which show that the effects of $10 \mu\text{g l}^{-1}$ copper become more severe as the exposure time increases. Recovery of near normal shell growth occurs on transfer to clean sea water even after a 14 day exposure to this concentration. The effects of zinc on shell growth are less severe. Thus, $75 \mu\text{g l}^{-1}$ zinc had no apparent effect on the shell growth whereas $200 \mu\text{g l}^{-1}$ decreased the growth by 20-30% of that shown by the control over a three day period.

4.2.5.3 Effects on valve closure and heart rate

Mussels are able to detect and respond to increased levels of copper in their environment. Manley (1983) measured a threshold detection response of $20 \mu\text{g l}^{-1}$ and complete valve closure at $200 \mu\text{g l}^{-1}$. He described the threshold detection responses as an intermittent movement of the shell valves, along with periodic opening and closing of the exhalent siphon. This behaviour, which he called "testing behaviour", decreased in frequency as copper concentration increased above the threshold concentration until a concentration was reached above which the animals did not open. Heart rates recorded before and during the addition of copper showed immediate short-term changes. These changes are most likely the result of "testing

behaviour" or valve closure. Long term effects of copper on heart rate are rare. Davenport (1977) studied heart rates of mussels exposed to a cyclical copper regime for 6 days. Grace and Gainey (1987) reported that long-term changes in heart rates appeared at copper concentrations ranging between 50 and 400 $\mu\text{g l}^{-1}$ and the time necessary to effect these changes increased as copper concentrations decreased; at the highest concentration (400 $\mu\text{g l}^{-1}$), a decrease in rate and irregularities in rhythm were detected after 2h exposure.

The most frequent change noted apart from a straightforward decrease in rate, was a pattern consisting of a series of beats followed by a pause and then another series of beats (burst activity). The same phenomenon was observed also after 10 days exposure at the lowest concentration of copper (50 $\mu\text{g l}^{-1}$); moreover burst activity appeared in both open and closed animals. In some of the animals exposed to the two lower concentrations, burst activity disappeared after several days and regular beating resumed, indicating that no irreversible damage had occurred.

The final change in heart rate was a completely irregular rhythm pattern. This occurred in mussels exposed to the three higher concentrations and appeared around 3-4 days after exposure; in addition, all mussels exposed to the two higher concentrations of copper (200, 400 $\mu\text{g l}^{-1}$) died within 5-7 days of exposure.

4.2.5.4 Effects on filtration rates

Oxygen uptake and feeding in bivalves are dependent on a flow of water across the gills. Water is drawn into the mantle cavity through the inhalant aperture; it passes between the gill filaments into the subbrachial cavity and is ejected through the exhalant aperture. The difference in area between the large inhalant and small exhalant aperture results in a low inflow and a fast outflow speed.

The flow of water through a bivalve can be measured as the filtration rate (the volume of water cleared of particles per unit time) or as the pumping rate (the volume of water passing through the animal per unit time). The two parameters are almost identical in most circumstances as there is virtually a 100% retention of particles $>2\mu\text{m}$ in diameter.

Filtration in Perna perna, Choromytilus meridionalis, Crassostrea margaritacea and Crassostrea gigas is reduced by 50% by zinc and copper in the ranges 750-2000 $\mu\text{g l}^{-1}$ and 60-160 $\mu\text{g l}^{-1}$ respectively (Watling, 1981; Watling and Watling 1982). The zinc and copper concentrations which cause total inhibition of pumping, and the zinc concentrations which cause measurable decreases in pumping, are clearly higher than recorded environmental levels even in polluted Mediterranean areas.

A series of investigations focussed on the cause of the response of M. edulis and other bivalves to copper. Abel (1976) and Howell *et al.* (1984) investigated the effects of some pollutants on the filtration rate of groups of mussels using the algal removal method. Abel (1976) produced dose-response curves for copper and zinc showing a gradual decrease in filtration with increasing metal concentration. He

reported EC₅₀ for filtration of 150 µg l⁻¹ copper using intact animals after immediate exposure, while Manley (1983) found an EC₅₀ of 30 µg l⁻¹ copper in intact animals after immediate exposure. Davenport and Manley (1978) found that valve closure in mussels not exposed to copper resulted in lowered filtration rates as well as decreased heart rates; they suggested that the apparent immediate effects of copper are due to the previously mentioned "testing behaviour"; however, Howell *et al.* (1984) cut the adductor muscle to prevent valve closure and obtained an EC₅₀ of 94 µg l⁻¹ copper. Filtration rates measured by Grace and Gaaney (1987), from animals kept for 5 days after exposure to copper yielded an EC₅₀ of 2 µg l⁻¹, which is much lower than those previously reported and close to concentrations recorded in several polluted localities in the Mediterranean.

Other data

The WRC review (1984a) indicates that harmful effects of zinc on molluscan larvae can occur at concentrations >40 µg l⁻¹, and for copper (WRC, 1984b) this value was >5 µg l⁻¹. Gould *et al.* (1988) reported the very strong inhibition effects of copper on the production of gametes and the spawning of the scallop Plactopecten magellanicus.

4.2.6 On fish

Steele *et al.* (1973) studied the effect of sublethal exposure to copper on the diel activity of sea catfish, Arius felis, after 72 h static exposure to copper (0.0, 0.05, 0.1 or 0.2 mg l⁻¹). He did not find any significant differences in activity between control fishes and those exposed to 0.05 mg l⁻¹ Cu. Fishes in the 0.1 and 0.2 mg l⁻¹ Cu-exposure groups reacted to a similar extent with significantly greater activity compared to that of the controls and the fish in 0.05 mg l⁻¹. Hyperactivity of fish following sublethal exposure to copper may have been induced by a general excitation of behaviour, by irritation of external chemo- or mechanoreceptors and/or by avoidance behaviour of the fish. The diel cycle remained but at proportionally increased levels of activity, probably attributable to an effect of the metal on the neural control centres.

Studies on the toxicity of methylmercury and copper to the blue gourami Trichogaster trichopterus indicated that the two toxicants may interact antagonistically.

The WRC review (1984a) shows that fish are comparatively resistant to zinc, with LC₅₀ values being >1 mg l⁻¹; some of the higher values may be erroneous because the solubility of zinc would have been exceeded. For copper (WRC, 1984b) embryos of two fish species were sensitive to concentrations >25 µg l⁻¹.

4.2.7 Summary

The data presented in the second section of this Chapter show that there is a considerable range of sensitivity to zinc and copper between the various groups of organisms tested. This variability will be due in part to the extent to which the organisms at different stages of their life cycles can detoxify these metals. But some

of the variability may depend on the experimental conditions used, in particular the sources of the sea water and of the test organisms. The former may be important if the sea water contains organic matter that can form soluble complexes with copper; the latter may be important if the test organisms have been obtained from areas where the environmental concentrations of zinc or copper were elevated above background levels.

The lowest concentration at which zinc is reported to be toxic is $>10 \mu\text{g l}^{-1}$ using the copepod Tisbe as the test organism. This value is close to the normal background concentrations of $1\text{--}5 \mu\text{g l}^{-1}$ found in offshore waters.

The lowest concentrations at which copper has been found to be toxic is $5 \mu\text{g l}^{-1}$ for reproduction in the isopod Idothea baltica and $10 \mu\text{g l}^{-1}$ for shell growth in the mussel Mytilus edulis. A value of $2 \mu\text{g l}^{-1}$ for the inhibition of filtration rate in mussels seems to be rather low and needs confirmation. As with zinc, these effect concentrations are very close to the levels found in Mediterranean offshore waters.

There appears to be a need for a further critical examination of the ecotoxicological and the environmental chemistry data to determine whether the small margin of safety between the two sets is real or the result of analytical errors or of inappropriate experimental procedures.

Several of these tests have been carried out and indicate that a number of organisms are particularly sensitive to copper and to a lesser extent zinc. In most acute toxicity tests on crustaceans the no effect level for copper was $10 \mu\text{g l}^{-1}$ whereas the lowest effect concentration recorded for zinc was $100 \mu\text{g l}^{-1}$.

Harmful effects of zinc on mollusc larvae can occur at levels $>40 \mu\text{g l}^{-1}$ whereas for copper this value was $>5 \mu\text{g l}^{-1}$. The latter coincides with the level where survival of crustacean juveniles were reduced by 60% at the 120 day of exposure. Zinc effects on the hatching stage of Artemia were detected at levels $>15 \mu\text{g ZnCl}_2 \text{ l}^{-1}$.

Finally, based on filtration rates of Mytilus edulis for mussels exposed for 5 days to copper yielded an EC_{50} of $2 \mu\text{g l}^{-1}$.

5. EFFECTS OF ZINC AND COPPER ON HUMAN HEALTH

5.1 Toxicity of zinc and copper to man

Seafood provides a major source of zinc and copper to man. Several species such as oysters have bioconcentration factors of many thousands both for copper and zinc, whereas common edible species such as mussels, shrimps and crabs have bioconcentration factors of several hundreds.

Further information on the concentrations of zinc and copper in the tissues of marine organisms found in the Mediterranean, including those from polluted areas, has been tabulated in Section 3.5.

Zinc toxicity on humans has been reviewed by IRPTC/UNEP (1978) and is summarised in Table 31.

NIOSH (1978) reported that the lowest lethal dose (LDLo) known for a human is $500 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ bw/day}$. ITII (1975) has reported an LD50 of $630 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ bw/day}$ for the rat. The respiratory toxic low dose (TDLo) for zinc oxide is $600 \mu\text{g m}^{-3}$. In this case the zinc oxide was inhaled and affected the pulmonary system.

Adverse effects of zinc include acute metal fume fever by the inhalation of fumes, throat irritation, coughing, dyspnea, muscle and joint pain (Lehmann, 1910), gastric irritation (Chrometzka, 1936), peptic ulcers and various liver effects (Guja, 1973).

There have been reports of human cases of zinc poisoning associated with the prolonged consumption of water from galvanised pipes. In two adults who drank water containing 40 mg l^{-1} of zinc, irritability, muscular stiffness and pain, loss of appetite and nausea were reported. There is no evidence that zinc in excess is carcinogenic, mutagenic, or teratogenic (NAS, 1977).

The only zinc salt on which several toxicity studies have been carried out is zinc chromate (reviewed by Berlin *et al.*, 1989). Various forms of this compound could produce malignant or unspecified tumours at the site of application; it is DNA damaging, mutagenic in cultured mammalian cells and induces lung cancer. However, it is clear that it is the chromate and not the zinc that is responsible for the main toxic effects. Zinc is not found in the marine environment in this form.

Zinc has not been implicated in any human disease derived from the eating of seafood (Osterberg and Keckes, 1977). The low toxicity of zinc and efficient homeostatic control mechanisms make chronic zinc toxicity from drinking water and dietary sources an unlikely hazard in man (WHO, 1984).

Copper is widely distributed in foods. Intake of excessively large doses by man leads to severe mucosal irritation and corrosion, widespread capillary damage, hepatic and renal damage and central nervous system irritation followed by depression. Severe gastrointestinal irritation and possible necrotic changes in the liver could occur. Application of copper salts to the skin is corrosive and may lead to papulovesicular eczema (WHO, 1984). However, copper poisoning of dietary origin is rare in man and higher mammals owing to the powerful emetic action of copper (WHO, 1984).

5.2 Relationship between the uptake of zinc and copper from seafood and the ADI for man

Daily doses of 150 mg of zinc interfere with copper and iron metabolism, because zinc is a metabolic antagonist of both these metals. However, where dietary intakes of copper and iron are adequate, there is little problem even with high zinc doses. Zinc is also a metabolic antagonist of cadmium. High zinc intakes may therefore, be expected to afford some protection against the toxic effects of cadmium

Table 31

Effect of zinc on man and other mammals (from IRPTC/UNEP, 1978).

description of organism	exposure			retention tissue/percen/time	clearance rate percent/time	metabolite mean half life	citation (as reported)
	route	concent.	duration exposure				
human (patients)	intravenous	100µCi	single dose	liver:3.8%/174 days	-	-	Siegel et al., 1961 (FIRL, 1978 p.55)
human (patients)	intravenous	100µCi	single dose	% dose/g wet tissue: liver:0.061/1 day, 0.015/71 days kidney:0.040/1 day, 0.004/71 days spleen:0.012/1 day 0.0002/71 days lung:0.004/1 day 0.001/71 days intestine:0.004/1 day, stomach:0.01/1 day, skeletal muscle: 0.001/1 day, 0.002/71 days pancreas: 0.011/1 day, 0.001/71 days adrenal:0.009/1 day, 0.002/71 days prostate:0.002/1 day, 0.003/71 days	-	-	Spencer et al., 1965 (FIRL, 1978 p.57)
human	oral	0.6-1.0µCi	-	50%/154 days (29-48 years old)	-	-	Richmond et al., 1962 (FIRL, 1978 p.57)
human	intravenous	-	-	18%/30 days in faeces, 1%/30 days in urine	-	-	Prasad, 1966 (FIRL, 1978 p.57)
human	oral	-	-	19-76% days in faeces 0.7-2.1%/15 days in urine	-	-	Prasad, 1966 (FIRL, 1978 p.57)

exposure from the environment (Underwood, 1977). There is no official acceptable daily intake for zinc. In the case of drinking water, WHO recommends a guideline value of 5.0 mg l⁻¹ which, however, is based primarily on aesthetic and organoleptic considerations, rather than health hazards as such (WHO, 1984).

In the case of copper, the position is similar in that there is no official acceptable daily intake. The guideline value for drinking water is 1.0 mg l⁻¹, mainly to prevent interference with intended domestic uses of water, rather than in connection with health hazards (WHO, 1984).

Both zinc and copper are classified as inorganic dietary constituents of potential health significance (WHO, 1984). In the case of the Mediterranean, seafood consumption may be said to present no general hazard, although problems could result from heavy consumption of seafood from highly polluted areas, particularly where intake from other sources is also higher than average.

6. CONTROL MEASURES AND RECOMMENDATIONS CONCERNING COPPER AND ZINC

6.1 The existing provisions within the Barcelona Convention

The Contracting Parties to the Convention for the Protection of the Mediterranean Sea Against Pollution (1976) undertook an obligation to take all appropriate measures to prevent, abate and combat pollution of the Mediterranean Sea area caused by discharges from rivers, coastal establishments or outfalls, or emanating from any other land-based sources within their territories (Article 8).

In order to implement the above obligation, the Protocol for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution from Land-Based Sources (LBS Protocol) was adopted in 1980 and came into force in 1983.

The Protocol lays down (Article 6) that the Contracting Parties shall strictly limit pollution from land-based sources in the Protocol area by substances or sources listed in Annex II ("Grey list of substances") to the Protocol and that to this end, they shall elaborate and implement, jointly or individually, as appropriate, suitable programmes and measures.

Zinc and copper are included in Annex II which is a list of substances which are less harmful than those of Annex I. These metals were so classified because it is widely believed that they affect only relatively restricted coastal marine areas.

Their discharges are subject to special authorization (permit) by the Contracting Parties to the Barcelona Convention (National Authorities and the EC) according to the provisions of Annex III to the protocol.

The process for granting the permit for discharges containing zinc and copper should take into account in every case a number of factors under the following heading:

- a) The characteristics of the metals.
- b) Their ecotoxicological properties (persistence, toxicity, bioaccumulation, biotransformation, catalytic activity, etc).
- c) The characteristics of the mode of discharge and of the recipient body of marine water.
- d) The available waste water treatment and/or alternative technologies.
- e) The potential disturbances caused to marine ecosystems and/or the seawater uses.

In addition, the Protocol lays down (Article 7) that the Contracting Parties shall progressively formulate and adopt, in cooperation with competent international organizations, common guidelines and, as appropriate, standards or criteria on specific requirements concerning the quantities of the substances listed in Annexes I and II discharged, their concentration in effluents and methods of discharging them.

The timetable of activities for the progressive implementation of the Protocol approved by the Fifth Ordinary Meeting of the Contracting Parties (Athens, September 1987) envisages that by 1995 common measures will be adopted for all substances listed in Annexes I and II to the Protocol.

The protocol for the prevention of pollution of the Mediterranean by dumping from ships and aircrafts includes in its Annex II para 1(i) zinc and copper. According to this Article the dumping of wastes and matter containing these metals requires "special care".

Annex III provides for the factors to be considered in establishing criteria governing the issue of permits for the dumping of matter containing zinc and copper at sea according to Article 7 of the protocol. These refer to the characteristics and the composition of the matter including its ecotoxicological properties, characteristics of the dumping site and method of disposal as well as potential effects on amenities, the marine life, various uses of the sea and the available alternative land-based methods of treatment, elimination, disposal etc.

6.2 National regulations

It was not possible to identify any systematic review of the existing national provisions at Mediterranean level governing the levels of zinc and copper in marine waters or permissible discharges to the sea. Several countries seem to have regulations at national regional or local level whereas the E.C. has also issued directives dealing indirectly with these two metals among many other parameters.

Croatia, France, Greece, Italy, the Libyan Arab Republic, Spain, Tunisia and Turkey seem to have pieces of legislation dealing with zinc and/or copper. It is most probable that other countries have similar provisions too but they were not available for this review.

More specifically:

- (a) Croatia allows a maximum permissible concentration of 5.0 mg l⁻¹ for zinc, and 0.1 mg l⁻¹ for copper for water used or intended to be used as drinking water, and 0.01 mg l⁻¹ for copper and 0.1 mg l⁻¹ for zinc for fresh water used or intended to be used for aquaculture, watering of animals or public bathing area. Maximum permissible concentration for copper and zinc in coastal marine waters used or intended for use for mariculture and public bathing are 0.005 mg l⁻¹ and 0.05 mg l⁻¹, respectively.
- (b) Greece has issued in the late 70's and the beginning of 80's emission standards for liquid industrial effluents discharged into six of the most important semi-enclosed gulfs and bays of the country namely Saronikos, N. and S. Euvoikos, the Gulf of Geras, Patraikos-Korinthiakos, Pagassitikos and Thermaikos, as well as for industrial discharges received by the sewage networks.

The relevant number of the legislative act (usually a Common Prefectural Decision) and the corresponding values are given in the following Table 32. However, since the implementation of the E.C. directive (see section 6.3) in the late 80's this legislation has become rather inactive.

Table 32

Permitted effluent copper and zinc levels set in Greek legislation.

NAME	LEGISL. ACT	Cu (mg l ⁻¹)	Zn (mg l ⁻¹)
Saronikos	CPD 17823	1.5	1
N.S. Euvoikos	CPD 19640	1.5	7
Gulf of Geras (Lesvos)	Y 1052	0.1	0.5
Pagassitikos	CPD 119731	(30) ?	-
Patraikos and Korinthiakos	E2/11300	15	1
Thermaikos		30	-
Sewers (waste treat.)	CPC 1791	1	20
Directly discharged	82/656	0.2	0.5

The different order of magnitude of the standards probably reflects the degree of treatment considered as necessary to protect the various recipient waters.

- (c) Italy has recommended limits for industrial and urban effluents of 1.0 mg l⁻¹ of zinc discharged into public sewers, and 0.5 mg l⁻¹ as zinc discharged into surface waters.
- (d) The Libyan Arab Republic has proposed standards of 1.0 mg l⁻¹ of zinc for effluents discharged into surface water reservoirs, for direct use in

agriculture, discharged into aquifers used for public water supply and for effluents discharged into urban sewage systems.

- e) In Turkey, a number of regulations were formulated in accordance with the Environment Law 2872 of 1983. A regulation on water pollution control was published in 1988. According to article 15 of this regulation general seawater quality criteria are established which are mandatory. These criteria include maximum levels for copper and zinc which are 0.01 mg L^{-1} and 0.1 mg L^{-1} respectively. In wastewaters from mining industries the concentration of zinc should not exceed 3 mg L^{-1} and that of copper 5 mg L^{-1} on a 2-hour composite sample. On a 24-h composite sample the concentration of copper should not exceed 3 mg L^{-1} .

Compliance with provisions of international treaties signed by Turkey is also mandatory.

6.3 The E.C. and other provisions

The legislation introduced by the European Communities is particularly important for the management and environmental strategies of the Mediterranean because the E.C. regulations are binding for all its Member States and in fact this legislation prevails over the national ones in cases of discrepancies. Six of the signatories to the Barcelona Convention, (the EC and five countries: France, Greece, Italy, Spain and indirectly also Monaco) are bound by the relevant E.C. legislation:

- a) The E.C. as a Contracting Party to the Barcelona Convention has signed and ratified in 1977 the Convention as well as the related protocols with Council decision 77/585/EEC of 25 July 1977 (OJ L 240/19 Sept. 77).
- b) According to the Council framework Directive 76/464/EEC of 4.5.1976 (OJ L 129/18.5.76) concerning pollution from certain dangerous substances discharged into the Community marine environment, the Member States take the necessary measures to eliminate pollution due to substances appearing in List I (or Black List) of the Annex to the Directive and to reduce pollution due to substances appearing in List II (or Grey List) of the Annex which also includes zinc and copper.
- c) Council Directive 79/923/EEC of 30.10.1979 (OJ L 281/10.11.79) concerning the required quality of shellfish waters aims at protecting and improving the quality of both the coastal waters and of brackish waters designated by the Member States as requiring protection or improvement for shellfish to live and grow in them.

According to the Annex, monitoring is required at least every six months for both metals to be determined in the water and in the flesh of the shellfish, employing AAS. According to the Directive the concentrations should not exceed levels that affect the shellfish or their larvae. The possibility of synergistic effects of copper and zinc with the other metals

listed (Ag, As, Cd, Cr, Hg, Ni and Pb) should be considered. No specific standards are set but the 100% of samples examined should fulfil the above mentioned provisions.

- d) Council Directive 80/68/EEC of 17.12.1979 (OJ L 20/26.1.80), concerning the protection of underground waters from pollution by certain dangerous substances, lays down controls for the discharge of zinc and copper in the underground waters of the European Community. The Directive classifies zinc and copper in List II substances "the discharges of which should be reduced as much as possible" (Article 3b).

Article 5.1 requires that for an underground discharge an impact assessment and a permit are necessary. Article 10 requires that detailed instructions, and the maximum acceptable discharge, is specified by the Authorities in every case.

- e) Council Directives 80/778/EEC of 15.7.1980 (OJ L 229/30.8.80) on the quality of drinking water and 75/440/EEC of 16.6.1975 (OJ L 194/25.7.75) on the quality of surface waters destined for the production of drinking water in the Member States set both compulsory and target values for the concentrations of copper and zinc in:

- drinking water, with a "guide" value of 100 µg l⁻¹ for each one of them, and
- surface waters used for the production of drinking water, where the compulsory and guide values respectively for the two metals are: for Cu: 0.05 mg l⁻¹ and 0.02 mg l⁻¹, and for Zn: 3 mg l⁻¹ and 0.5 mg l⁻¹.

The Ministerial meeting of the Oslo and Paris Commissions adopted PARCOM Recommendation 92/4 at their Paris meeting (21-22 September 1992) which deals with the reduction of emissions from the electroplating industry. It is recommended that treatment should be provided for the effluents from this industry so that the concentrations of the following metals do not exceed the levels shown in Table 33.

At the same meeting the ministers adopted PARCOM Recommendation 92/3 concerning the limitation of pollution from new secondary steel production and rolling mills. It is recommended that waste water flow from pickling and plating should be reduced as far as possible. The maximum concentration of metals in effluent water in unfiltered samples are shown in Table 34.

6.4 Scientific rationale for establishing control and restriction measures for copper and zinc

6.4.1 Environmental protection

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 or in sludges. 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). From the review of the data presented in the previous chapters it became apparent that levels as low as $10 \mu\text{g l}^{-1}$ for zinc and $5 \mu\text{g l}^{-1}$ for copper could be harmful to sensitive marine organisms.

Table 33

Maximum concentrations allowed in treated effluents.

Metal	Concentration (mg l^{-1})
Chromium (total)	0.5
Chromium (VI)	0.1
Copper	0.5
Lead	0.5
Nickel	0.5
Silver	0.1
Tin	2.0
Zinc	0.5*

- * only in justified cases a maximum zinc concentration of 2 mg l^{-1} may be allowed

Table 34

Maximum concentrations in effluent unfiltered samples.

Metal	Concentration (mg l^{-1})
Nickel	1
Chromium (total)	1
Chromium (VI)	0.1
Zinc	2
Cadmium	0.2

These values are close to the marine environmental standards proposed by the UK Water Research Centre (WRC) based on a more comprehensive and critical review of the literature which were $40 \mu\text{g l}^{-1}$ for zinc and $5 \mu\text{g l}^{-1}$ for copper, both as total metal and in the dissolved form. If a more stringent standard of $10 \mu\text{g l}^{-1}$ is

adopted for zinc, then both standards are close to the higher concentrations of these metals found in "unpolluted" Mediterranean waters of $3 \mu\text{g l}^{-1}$ zinc and $0.2 \mu\text{g l}^{-1}$ copper.

To some extent, this apparent small difference between natural and incipient harmful concentrations may be due to unadapted organisms being suddenly exposed to these higher concentrations in laboratory conditions; organisms living in higher concentrations of zinc and copper may develop some resistance and this acclimation may continue if the concentrations are raised a little further by anthropogenic inputs.

In the case of copper, a further complicating factor is that some of the soluble copper, particularly in inshore areas receiving organic inputs, will be in the form of less toxic organo-metal complexes. This factor will also reduce the toxicity of any ionic copper discharged to such areas. For these reasons, the UK WRC state that marine communities may be unaffected in areas where the proposed standard is exceeded because of a) adaptation of the organisms, and b) the formation of soluble cupro-organic complexes.

Assuming that effluents discharged to marine waters through jet diffusers obtain an immediate dilution of 100-fold, the concentration of zinc in such wastes should not exceed 1 mg l^{-1} and for copper 0.5 mg l^{-1} . This report has shown that for wastes discharged from the metal industries, these standards can be obtained by existing treatment processes. Also, existing standards set for zinc and copper in effluents in some countries are close to these values.

In areas where a lesser dilution is obtained immediately after discharge (e.g. a high volume of waste being discharged to a semi-enclosed area), a mixing zone will be formed within which the environmental standard will be exceeded. Monitoring of the size of this zone can be carried out by chemical analysis of the water, by observing the status of the biological community, and by measuring trends of metal concentration in the biota, in transects away from the discharge point. However, because of all the variable factors mentioned in this Report, interpretation of such data may be difficult and this must be taken into account before surveys are carried out.

So far, only the dissolved forms of zinc and copper have been considered. Less attention has been given to the discharge of the metals incorporated into organic and inorganic particulate matter. While it is certain that some of this metal will subsequently become bioavailable, the extent to which this will occur in the water column and in different types of sediment is uncertain. It may be for these reasons that there are no international standards for the permitted concentrations of zinc and copper in solid wastes discharged to sea. Controls tend to be exercised in terms of total load of metal discharged to specific areas. Known local discharges of heavily contaminated solids should be examined in detail and in the context of all the relevant physical, chemical and biological features of the surrounding environment. If the discharge of such solid wastes to the Mediterranean area is perceived to be a general problem, then consideration will have to be given to the derivation of appropriate limiting concentrations for the metals and to the administrative procedures required for enforcement and control.

The control of these liquid and solid discharges will, as shown in earlier Chapters, only partially reduce the total anthropogenic load of copper and zinc entering the Mediterranean. However, it will reduce the extent of high concentrations found in polluted estuaries and coastal waters.

6.4.2 Human health protection

The enforcement of legal limits on the permissible concentrations of a substance in seafood is normally practised when seafood constitutes major source of human intake of such substance or, when this is not the case, such a limit is usually combined with complementary limits on the permissible concentrations of 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 amount consumed, with a built-in safety factor. Usually it is not designed to guarantee absence of any adverse health effects to individuals or population groups, who consume amounts significantly exceeding calculated average values although the use of an adequately high safety factor is expected to cover the majority of this cases. For rare local cases or habits of individuals of selected groups of high risk, separate measures have to be taken.

In the case of zinc and copper (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 zinc and copper containing effluents in the vicinity. In this case, therefore, a limitation of the amount of the metals discharged into the marine environment will alleviate the general position, as long as the alternative means of disposal employed does not result directly or indirectly in a proportionate increase in the concentration of these metals in the mean intake.

No Mediterranean country is reported to have a legal limit for copper or zinc in seafood. Some countries may find it advisable, particularly in view of the observed trend towards an increasing fish consumption in the Mediterranean especially from intensive marine aquaculture, to impose some restrictions, particularly in the case of those species of seafood with relatively high copper and zinc concentrations, or high concentration potentials. However, such restrictions would be determined entirely by local circumstances and consider the relative intakes from other sources.

A scientific justification exists for imposing an upper limit on zinc and copper 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 more justifiable at national or local, rather than regional level. Even more important is that the intake of zinc and copper from seafood presents a sectorial rather than a general hazard, requiring regular zinc and copper monitoring of sites designated for fish and shellfish aquaculture in parallel with the protection of specific individuals and population groups. The main measures taken, therefore, would have to be by their very nature recommendatory rather than statutory.

In Chapter 2 the information on the release of copper and zinc from relevant industries as well as from effluents and sludges has been reviewed. It has also been reported that oysters and mussels polluted by copper (e.g. in Schereningen, Netherlands, where some heavily copper contaminated "green" oysters were produced) have found their way to the markets of Europe and the USA. The copper concentrations in the edible part of polluted oysters from Japan (Nebeoka) were found to be 320-687 mg kg⁻¹ wet weight; unaffected oysters of the same region did not exceed 40-99 mg kg⁻¹. We do not know, however, of any similar case of such polluted oysters being found in the Mediterranean, but a special short-term survey, to monitor commercial species as they reach the fishmarkets, could be very useful for Mediterranean consumers.

Special attention should be paid to the food habits of those communities and fishermen who obtain large amounts of their seafood from heavily contaminated areas. Limits on aquaculture and fishing activities in such polluted areas could be set until "safe" levels have been reached. In this regard, any action taken should be based on a calculation of copper and zinc intake from other sources, in order to ensure that any additional intake through seafood would not result in exceeding tolerable limits.

7. CONCLUDING RECOMMENDATIONS

7.1 Marine ecosystems

For the protection of marine life in the Mediterranean, it is proposed that

- (a) the concentration of total dissolved zinc in sea water should not exceed 10 µg l⁻¹,
- (b) the concentration of total dissolved copper in sea water should not exceed 5 µg l⁻¹.

It is recognised that in waters with a high dissolved organic carbon content, copper may form less toxic cupro-organic complexes and in exceptional cases the proposed standard may be relaxed where this occurs.

It is also recognised that sensitive marine biota may not be harmed in areas where these proposed standards are slightly exceeded, if such organisms can become adapted to the higher concentrations. In the same way, the proposed standards may be relaxed in those areas where the natural or historic concentrations of zinc or copper already approach these values.

In order to achieve this water quality objective in the vicinity of pipeline discharges to coastal waters,

- (a) an effluent concentration of 1.0 mg l⁻¹ for total dissolved zinc and 0.5 mg l⁻¹ for total dissolved copper would have to be set as limit values.

- (b) the discharge of the outfall would have to be placed and its configuration adapted in such a way as to guarantee a minimum dilution of at least a hundred-fold in the mixing zone adjacent to the outfall.
- (c) 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 during a 24 hour period.

Further consideration needs to be given to the discharge of zinc and copper as suspended particulates and in solid wastes, if there is a perceived need to reduce the total load of these metals discharged to the Mediterranean. It must be recognised that coastal pipeline discharges of these metals form only a small proportion of the total load entering the Mediterranean. If there is a need to reduce the offshore concentrations of zinc and copper, then stricter controls will need to be placed on discharges to freshwater and to the atmosphere from which the greater load arises. To some extent, the need for such controls will depend on a further critical examination of the actual concentrations of these metals in Mediterranean sea water and their physico-chemical state, and of the conditions of the experiments that demonstrated an apparent extreme sensitivity of certain marine organisms.

7.2 Human health

The overall criterion for the protection of human health from excessive copper and zinc intake should take all sources of intake of zinc and copper 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 above) to contribute to an amelioration of the position by reducing the overall amount of zinc and copper in the marine environment:

- (a) the monitoring of marketed species of seafood to determine their usual copper and zinc content;
- (b) the identification of areas where the current concentrations of copper and zinc in edible species of seafood might pose a health problem, taking into account metal intake from other sources;
- (c) the imposition of legal limits on the copper and zinc content of seafood in such areas (or any other restrictions considered appropriate under prevailing conditions) should the local situation so demand, including prohibition of aquaculture and fishing activities in such areas;
- (d) the formulation and implementation of advisory and recommendatory 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 general nature.

8. REFERENCES

- Abdel-Moati, A.R. and N.M. Dowidar (1988), Trace elements status in surficial sediments of lake Manzaleh (Egypt). Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 31(2):68
- Abel, P.D. (1976), Effects of some pollutants on the filtration rates of Mytilus. Mar.Pollut.Bull., 7:228-231
- Added, A., F. Fernex et J.P. Mangin (1981), Répartition des oligoéléments métalliques dans les sédiments marins devant l'embouchure du grand Rhône. Diverses mobilités de transports. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):535-543
- Ahsanullah, M., D.S. Negilski and M.C. Mobley (1981a), Toxicity of zinc, cadmium and copper to the shrimp Gallianas australiensis. I. Effects of individual metals. Mar.Biol., 64:299-305
- Ahsanullah, M., D.S. Negilski and M.C. Mobley (1981b), Toxicity of zinc, cadmium and copper to the shrimp Gallianas australiensis. II. Accumulation of metals. Mar.Biol., 64:311-316
- Alpha, M., C. Caristi, G. Cimino and M. Ziino (1982), Heavy metals in Ionian and Tyrrhenian waters from a section of the Sicilian coast. Mar.Pollut.Bull., 13:399-400
- Amiard, J.C. and C. Amiard-Triquet (1986), Influence de différents facteurs écologiques et de contaminations métalliques expérimentales sur le comportement d'enfouissement de Cardium edule L. (Mollusques: Lamellibranches) [Cd, Cu, Pb, Zn] Water Air Soil Pollut., 27:117-130
- Amiard, J.C., C. Amiard-Triquet, B. Berthet and C. Metayer (1987), Comparative study of the patterns of bioaccumulation of essential (Cu, Zn) and non-essential (Cd, Pb) trace metals in various estuarine and coastal organisms. J.Exp.Mar.Biol.Ecol., 106:73-89
- Amiard-Triquet, C., C. Metayer and J.C. Amiard (1987), Etudes in situ et expérimentales de l'écotoxicologie de quatre métaux (Cd, Pb, Cu, Zn) chez des algues et des mollusques gastéropodes brouteurs. Water Air Soil Pollut., 34:11-30
- Amiel A.J. and J. Navrot (1978), Nearshore sediment pollution in Israel by trace metals derived from sewage effluent. Mar.Pollut.Bull., 9(1):10-14
- Angela, G., O. Donazollo, O. Hieke Merlin, A.A. Menegasso Vitturi, A.A. Orio, G. Pavoni, G. Perin and S. Rabitti (1981), Heavy metal contents in bottom sediments from the Gulf of Venice and comparison of their nature. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):399-406

- Angelidis, M., A.P. Grimanis, D. Zafiropoulos and M. Vassilaki-Grimani (1981), Trace metals in sediments of Evoikos Gulf, Greece. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):413-418
- Angelidis, M., D. Zafiropoulos and A.P. Grimanis (1983), Hydrochloric acid extractable and residual trace element concentration in sediments around the Athens sewage outfall. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982): 339-343
- Apostolov, D., M. Iovchev, L. Kinova, I. Penev, E. Taskaev, A.P. Grimanis, G. Kanas, C. Papadopoulou, M. Vassilaki-Grimani and D. Zafiropoulos (1985), Studies of nine elements in flesh and liver of the fish Gobious niger from Varna Bay, Bulgaria, and Saronikos and Petalion Gulfs, Greece (First part). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):399-404
- Arnold, M. (1985), Géochimie et transport des aérosols métalliques au-dessus de la Méditerranée occidentale. Thèse de Doctorat es Sciences, Univ. de Paris, VII
- Arnold, M., A. Seghaier, D. Martin, P. Buat-Menard et R. Chesselet (1983), Géochimie de l'aérosol marin au-dessus de la Méditerranée occidentale. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):27-37
- Arnoux, A., J.L. Monod, J. Tatossian, A. Blanc and F. Oppetit (1981a), La pollution chimique des fonds du Gulf de Fos. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):447-458
- Arnoux, A., D. Bellan-Santini, J.L. Monod and J. Tatossian (1981b), Polluants minéraux et organiques dans les sédiments prélevés entre la Provence et la Corse (Mission Biomed I.). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):423-432
- Arnoux, A.H., H. Chamley, D. Bellan-Santini, J. Talossian and C. Diana (1983), Etude minéralogique et chimique de sEdiments profonds de Méditerranée occidentale (Mission Biomed II). Journ.Etud.Pollut. CIESM, 6(1982):385-394
- Asso, A. (1985), Etude des teneurs globales eu métaux lourds chez la moule Perna perna (L.) dans la region d' Alger. Variations de ces teneurs en fonction de quelques paramètres biologiques. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):411-415
- Aubert, M., R. Bittel, F. Laumond, M. Roméo, B. Donnier and M. Barelli (1974), Utilisation d'une chaine trophodynamique de type neritique à mollusque pour l'étude des transferts des polluants métalliques. Revue Int. Océanogr.Med., 33:7-29
- Aubert, M., P. Revillon, G. Flatau, J.Ph. Breittmayer and J. Aubert (1979), Métaux lourds en Méditerranée. Campagnes Océanographiques du C.E.R.B.O.M. 1965-1979. Rev.Int.Océan.Médec., Vol. 56-57, 304 p.

- Badie, C., A. Added, F. Fernex, F. Rapin and D. Span (1983), Determination de la part qui revient à la contamination dans l'apport en métaux par le Rhône. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):65-72
- Baffi, A., R. Dadone and R. Frache (1983), Heavy metals in inshore waters near Genoa. Mar.Pollut.Bull., 14:469-471
- Baffi, F., M. Fabiano, R. Frache et A. Dadone (1984), Determination des métaux lourds dans la mer Ligurienne . IV, Cd, Cu, Fe et Ni dans le filtre, dans le periculate et paramètres de l'environnement dans les eaux côtières Liguriennes. Chem.Ecol., 2:23-28
- Bagshaw, J.C., P. Rafiee, C.O. Matthews and T.H. Macrae (1986), Cadmium and zinc reversibly arrest development of Artemia larvae. Bull.Environ. Contam.Toxicol., 37:289-296
- Balci, A. and M. TürkoTMlu (1993), Heavy metals in sediments from Izmir Bay, Turkey. Mar.Pollut.Bull., 26(2):106-107
- Balci, A. and F. Küçüksezgin (1994), Trace metal concentrations in surficial sediments from Eastern Aegean continental shelf. Chimica Acta Turcica, 22(1):97-101
- Baldwin, A., T.A. Brown, P.H.T. Beckett and G.E.P. Elliot (1983), The forms of combination of Cu and Zn in digested sewage sludge. Water Res., 17:1935-1944
- Balkas, T.I., I. Salihoglu, G. Tuncel, S. Turgul and G. Ramelow (1979), Trace metals and organochlorine residue content of Mullidae family fishes and sediments in the vicinity of Erdemli (İçel), Turkey. Journ.Etud. Pollut.CIESM, 4(1978):159-163
- Bei, F., E. Papathanassiou and V.A. Catsiki (1990), Heavy metal concentrations in selected marine species from Milos island (Aegean Sea). Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 32(1):126
- Benon, P., F. Blanc, B. Bourgade, P. David, R. Kantin, M. Leveau, J.-C. Romano and D. Sautriot (1978), Distribution of some heavy metals in the golf of Fos. Mar.Pollut.Bull., 9:71-75
- Bergametti, G (1987), Apport de matière par voie atmosphérique à la Méditerranée occidentale: Aspects géochimiques et météorologiques. Ph.D. Thesis, University of Paris 7, France, 1987, 296 p.
- Bergametti, G., A.L. Dutot, P. Buat-Menard, R. Lonso and E. Remoudaki (1989a), Seasonal variability of the elemental composition of atmospheric aerosol particles over the NW Mediterranean. Tellus, 41B:353-361

- Bergametti, G., L. Gomes, E. Remoudaki, M. Desbois, D. Martin and P. Buat-Menard (1989b), Present transport and deposition patterns of African dust to the NW Mediterranean. NATO EASY Series. Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport, edited by M. Leinen and M. Sarnthein, New York, Kluwer Academic Publishers, pp.227-252
- Berlin, A., M. Draper, E. Krug, R. Roi and M.Th. Van der Vennes (eds) (1989), The toxicity of chemicals. 1. Carcinogenicity. Summary reviews of the scientific evidence. Vol.1. CEC Industrial health and safety series, EUR 12029, Luxembourg, 147 p.
- Bernhard, M. (1983), Levels of trace metals in the Mediterranean. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):237-243
- Bernhard, M. and A. Zattera (1975), Major pollutants in the marine environment. In: Marine Pollution and Marine Waste Disposal, edited by Pearson and Frangipane, Oxford, England, Pergamon Press, 200 p.
- Bettger, W.J. and B.I. O'Dell (1981), A critical physiological role of zinc in the structure and function of biomembranes. Life Sci., 28:1425
- Blondi, M., E. Ghiara and R. Gragnani (1986), Trace element distribution in the major aquifers of the Apulian region (Italy). In: International conference Heavy metals in the environment, edited by T.D. Lekkas, Edinburgh, CEP Consultants, pp.100-102
- Bodur, M.N. and M. Ergin (1988), Heavy metal concentrations in recent inshore sediments from the Mersin Bay, Turkey, NE-Mediterranean. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 32(2):31
- Borchardt, T., S. Burchert, H. Hablizel, L. Karbe and R. Zeitner (1988), Trace metal concentrations in mussels: comparison between estuarine, coastal and offshore regions in the southeastern North Sea from 1983 to 1986. Mar.Ecol.Progr.Ser., 42:17-31
- Bouquegneau, J.M. and M. Martoja (1982), La teneur en cuivre et son degré de complexation chez quatre Gastéropodes marins. Données sur le cadmium et le zinc. Oceanol.Acta, 5(2):219-228
- Boyle, E.A., F. Sclater and J.M. Edmond (1977), The distribution of dissolved copper in the Pacific. Earth Planet.Sci.Lett., 37:38-54
- Boyle, E.A., S.D. Chapnick, X.X. Bai and A. Spivack (1985), Trace metals enrichments in the Mediterranean Sea. Earth Planet.Sci.Lett., 74:405-419
- Braek, G.S., A. Jensen and A. Mohus (1976), Heavy metals tolerance of marine phytoplankton. III. Combined effects of copper and zinc ions on cultures of four common species. J.Exp.Mar.Biol.Ecol., 25:37-50

- Breder, R. (1987), Distribution of heavy metals in Ligurian and Tyrrhenian coastal waters, Mediterranean Sea. Sci.Total Environ., 60:197-212
- Breder, R., H.W. Nurnerg and M. Stoeppler (1981), Toxic trace metals levels in water and sediments from the estuaries of the southern Ligurian and northern Tyrrhenian coasts: a comparative study. Journ.Etud.Pollut. CIESM, 5(1980):285-292
- Brown, B.E. and M. Ahsanullah (1971), Effects of heavy metals on mortality and growth. Mar.Pollut.Bull., 2:182-188
- Brown, B.E. and R.C. Newell (1972), The effects of copper and zinc on the metabolism of the mussel Mytilus edulis. Mar.Biol., 16:108-118
- Brown, B.E. and J.N. Lester (1979), Metal removal in activated sludge: The role of bacterial extracellular polymers. Water Res., 13:817-837
- Bruland, K.W. (1980), Oceanographic distribution of cadmium, zinc and copper in the North Pacific. Earth Planet.Sci.Lett., 47:176-198
- Bruland, W. and P. Franks (1979), Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc and nickel at the nanogram per liter level in seawater. Anal.Chim.Acta, 105:233-245
- Bruland, K.W., G.A. Knauer and J.H. Martin (1978a), Cadmium in north-east Pacific waters. Limnol.Oceanog., 23:618-625
- Bruland, K.W., G.A. Knauer and J.H. Martin (1978b), Zinc in north-east Pacific waters. Nature (Lond.), 271:741-743
- Bryan, G.W. (1968), Concentrations of zinc and copper in the tissues of decapod crustaceans. J.Mar.Biol.Assoc.UK, 48:303-321
- Bryan, G.W. (1983), Brown seaweed, Fucus vesiculosus, and the gastropod Littorina littoralis, as indicators of trace-metal availability in estuaries. Sci.Total Environ., 28:91-104
- Bryan, G.W. and L.G. Hummerstone (1971), Adaption of polychaete Nereis diversicolor to estuarine sediments containing high concentrations of heavy metals. I. General observations and adaptation to copper. J.Mar.Biol.Assoc.U.K., 51:845-863
- Buat-Menard, P., C.E. Lambert, M. Arnold and R. Chesselet (1980), Multielement neutronactivation analysis measurements towards the geochemistry of particulate matter exchange between continent-atmosphere-ocean. Radioanal.Chem., 55:445-452
- Bucher, A., J. Dubief and C. Lucas (1983), Retombées estivales de poussières sahariennes sur l'Europe. Rev.Geogr.Phys.Geol.Dynam., 24:153-165

- Bus, J.S. and J.E. Gibson (1979), Lipid peroxidation and its role in toxicology. In: Reviews in biochemical toxicology, edited by E. Hodgson, J.R. Bend and R.M. Philpot, Amsterdam, Elsevier, pp.125-149
- Caberi, H. (1990), Uptake and release of heavy metals (Zn, Cu, Cd) by the green alga Ulva lactuca. Dipl. in Oceanography thesis, University of Athens (Greece), 92 p.
- Capelli, R. and V. Minganti (1987), Total mercury, organic mercury, copper, manganese, selenium, and zinc in Sarda sarda from the gulf of Genoa. Sci.Total Environ., 63:83-99
- Capelli, R., V. Contardi, B. Cosma, V. Minganti and G. Zanicchi (1983), A four-year study on the distribution of some heavy metals in five marine organisms of the Ligurian sea. Mar.Chem., 12:281-293
- Caprene, E., F. Cortesi, G. Isani and O. Cattani (1984), Characteristics of pyruvate kinase isolated from the adductor muscle of the Adriatic mollusc Venus gallina. Comp.Biochem.Physiol., 77B(4):693-698
- Castagna, A., F. Sarro and F. Sinatra (1982), Studio delle condizioni oceanografiche di una zona basso-ionica della piattaforma continentale siciliana. Inquinamento, 7/8:45-48
- Catsiki, V.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
- Catsiki, V.A. and A. Arnoux (1987), Etude de la variabilité des teneurs en Hg, Cu, Zn et Pb de trois espèces de mollusques de l'étang de Berre (France). Mar.Environ.Res., 21:175-187
- Cauwet, G. and A. Monaco (1983), Pollution des zones profondes de la Méditerranée par les métaux lourds. Rôle de la dynamique sédimentaire. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):53-58
- CEC/EOA (1977), Metallic Effluents of Industrial Origin in the Marine Environment. The Commission of the European Communities/European Oceanic Association
- Cenciarini, J and F. Fernex (1980), Dosage de métaux associés à diverses fractions chimiques des sédiments marins du plateau continental devant Nice et Villefranche. In: Actes 105 Congrès Nat.Soc. Savantes, Caen, Sciences. fasc.II, pp.351-362
- Chabert, D. and N. Vicente (1981), Pollution chimique par les métaux lourds et les composés organochlorés d'un milieu lagunaire (lagune du Brusca, Méditerranée, France). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):232-334

- Chapman, D.H. (1986), The distribution of metals in sewage sludge and their fate after dumping at sea. Sci.Total Environ., 48:1-11
- Chapvil, M. (1973), New aspects in the biological role of zinc: a stabilizer of macromolecules and biological membranes. Life Sci., 13:1041-1049
- Chen, K.Y., C.S. Young, T.K. Jan and N. Rohatgi (1974), Trace metals in wastewater effluents. J.Water Pollut.Control Fed., 46:2663-2675
- 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 and F. Voutsinou (1981), The initial assessment of trace metal pollution in coastal sediments. Mar.Pollut.Bull., 12:84-91
- Chester, R., E.J. Sharple, G.S. Sanders and A.C. Saydam (1984), Saharan dust incursion over the Tyrrhenian Sea. Atmos.Env., 18:929-935
- Chouikhi, A, B. Sellali and M. Azzouz (1988), Heavy metal concentrations contained on the sediment's surface of Algiers bay. Rapp.P.-V.Réun. CIESM, 31(2):161
- Chrometzka, F. (1936), On zinc vapor poisoning (Giessfieber)-Clinical observations and therapy of the disease aspect. Dtsch.Arch.Klin.Med., 179:569-576 (in German)
- Chung, I.K. and B.H. Brinkhuis (1986), Copper effects in early stages of the kelp Laminaria bsaccharina. Mar.Pollut.Bull., 17(5):213-218
- Contu, A., G. Sarritzu, M. Bordigoni, P. Meloni and M. Schintu (1988), Heavy metal concentrations in superficial sediments from the Gulf of Olbia, Sardinia. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 31(2), C-I8, 32 p.
- Coombs, T.L. (1974), The nature of zinc and copper complexes in the oyster Ostrea edulis. Mar.Biol., 28:1-10
- Coombs, T.L. (1980), Heavy metal pollutant in the aquatic environment. In: Animals and environmental fitness, edited by R. Gillies, Oxford, Pergamon Press, pp.283-302
- Cosma, B., M. Drago, M. Picazzo, G. Scarponi and S. Tucci (1979), Heavy metals in the Ligurian Sea sediments: distribution of Cr, Cu, Ni and Mn in superficial sediments. Mar.Chem., 8:125-142
- Cosma, B., R. Frache, F. Baffi and A. Dadone (1982), Trace metals in sediments from the Ligurian coast, Italy. Mar.Pollut.Bull., 13(4):127-132

- Cosma, B., V. Contardi, G. Zanicchi and R. Capelli (1983), Heavy metals in superficial sediments of a contaminated estuary (Santa Gilla, Sardinia). Chem.Ecol., 1(4):331-344
- Cullinane, J.P. and P.M. Whelan (1982), Copper, cadmium and zinc in seaweeds from the South Coast of Ireland, Mar.Pollut.Bull., 13:205-208
- Dall'Aglio, M. (1971), Comparison between hydrogeochemical and stream- sediment methods in prospecting of mercury. Geochem.Explor., 11:1-6
- Davenport, J. (1977), A study of the effects of copper applied continuously and discontinuously to specimens of Mytilus edulis L. exposed to steady and fluctuating salinity levels. J.Mar.Biol.Assoc.U.K., 57:63-74
- Davenport, J. and A. Manley (1978), The detection of heightened seawater copper concentrations by the mussel Mytilus edulis. J.Mar.Biol.Assoc. U.K., 58:843-850
- Davies, A.G. (1978), Pollution studies with marine plankton. Part II. Heavy metals. Adv.Mar.Biol., 15:381-508
- De Filippis, L.F., R. Hampf and R. Ziegler (1981), The effects of sublethal concentrations of Zn, Cd and Mg on Euglena. Growth and pigments. Z.Pflanzenphysiol., 101:37-47
- De Leon, A.R., J. Guerrero and F. Faraco (1983), Evolution of the pollution of the coastal lagoon of Mar Menor, Spain. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):355-358
- De Leon, A.R., J. Mas, J. Guerrero and A. Jornet (1985), Monitoring of heavy metal in superficial sediment and some marine organisms from the western Mediterranean coast. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):321-326
- De Nicola Giudici, M., L. Milgiore and S.M. Guarino (1989), Effects of chronic exposure to Cd or Cu on Idothea baltica (Crustacea:Isopoda). Mar.Pollut.Bull., 20(2):69-73
- Donazzolo, R., A.A. Orio, B. Pavoni and G. Perin (1984a), Heavy metals in sediments of the Venice Lagoon. Oceanol.Acta, 7(1):25-32
- Donazzolo, R., O. Hieke Merlin, L. Menegazzo Vitturi and B. Pavoni (1984b), Heavy metal content and lithological properties of recent sediments in the northern Adriatic. Mar.Pollut.Bull., 15(3):93-101
- Dorten, W.S., F. Elbaz-Poulichet, L.R. Mart and J.M. Martin (1991), Reassessment of the river input of trace metals into the Mediterranean Sea. Ambio, 20(1):2-6

- Draxler, A.F.J. (1979), Transient effects of ocean waste water sludge dumping. J.Water Pollut.Control Fed., 51:741-748
- Dulac, F., P. Buat-Menard, M. Arnold and U. Ezat (1987), Atmospheric input of trace metals to the Western Mediterranean Sea. 1. Factors controlling the variability of atmospheric concentrations. J.Geophys.Res., 92:8437-8453
- Durum, W.H. et al. (1971), Reconnaissance of selected minor elements in surface waters of U.S. U.S.Geological Survey Circular 643
- Eichhorn, G.L. (1973), Complexes of polynucleotides and nucleic acids. In: Inorganic biochemistry, edited by G.L. Eichhorn, Amsterdam, Elsevier Scientific, Vol.2, pp.1210-1245
- Eichhorn, G.L., P. Clark and E. Tarien (1969), The interaction of metal ions with polynucleotides and related compounds. XIII. The effect of metal ions of the enzymatic degradation of ribonucleic acid by bovine pancreatic ribonuclease and of deoxyribonucleic acid by bovine pancreatic deoxiribonuclease I. J.Biol.Chem., 244:937-942
- Eisler, R. and R.J. Hennekey (1977), Acute toxicities of Cd, Hg, Ni and Zn to estuarine macrofauna. Arch.Envir.Contam.Toxic., 6:315-323
- Elbraz-Ponlichat, F., G. Cauwet, D.M. Guan, D. Faguet and J.M. Martin (1990), Variation in C₁₈SEP-PAK extractable trace metals in samples from the Gulf of Lion. In: Water Pollution Research Reports, EROS 2000, 2nd Workshop, Blanes, Spain 1990, pp.347-360
- El-Sayed, M.A. and M.Kh. El-Sayed (1981), Levels of heavy metals in the surface waters of a semi-enclosed basin along the Egyptian Mediterranean coast. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):223-227
- El-Sayed, M.Kh., M.A. El-Sayed and A.A. Moussa (1981), Athropogenic material in sediments from the Eastern Harbour of Alexandria, Egypt. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):215-222
- El-Sokkary, I.H. (1979), Distribution and nature of heavy metals in some marine sediments of the Mediterranean Sea coast, east of Alexandria, Egypt. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):183-185
- Emara, H. (1983), Some heavy metals in Abu-Qir bay and lake Idku, Egypt. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):395-400
- Emelyanov, E.M., A.A. Moussa and A.J. Mitropolsky (1978), Mineralogical and chemical composition of the Nile alluvial deposits. Lithol.Miner. Resour., 4:134-139
- Faisst, W.K. (1980), Characterisation of particles in digested sludge. Adv.Chem.Ser., 189:259-282

- FAO/UNEP (1975), Report of the FAO(GFCM)/UNEP expert consultation on the joint coordinated project on pollution in the Mediterranean. (Rome, 23 June-4 July 1975), 42 p.
- Fascardi, F., M. Frignani, P. Giordani, S. Guerzoni and M. Ravaioli (1984), Sedimentological and geochemical behaviour of heavy metals in the area near the Po river delta. In: Proceedings of the 1st International Meeting on Marine Geology, Italy, S. Benedetto dell Tronto, 16-18 April, 1984
- Ferrara, R. and A. Seritti (1989), Mercury and trace metals in waters of the western Mediterranean. In: Water Pollution Research Report, No. 13, edited by G.M. Martin and H. Barth, 1st EROS 2000 Workshop, (Paris 7-9 March 1989), pp.199-206
- FIRL (1978), Occupational Health and Safety and Environmental Aspects of Zinc Chloride. A Literature review- Problem definition studies on selected toxic chemicals. The Franklin Institute Research Laboratories, Philadelphia, Pennsylvania, supported by U.S. Army Medical Research and Development Command
- Flatau, G.N., P. Revillon, M. Aubert, J. Aubert et R. Clement (1983), Répartition du mercure, cadmium, plomb et cuivre dans les sédiments superficiels de la baie de Nice (France). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):373-376
- Flatau, G.N., R.L. Clement and M.J. Gauthier (1985), Substances liant le cadmium, le plomb et le cuivre dans certains organes de poissons Méditerranéens. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):733-736
- Forstner, U. and G. Wittmann (1983), Metal pollution in aquatic environment. Berlin, Springer Verlag, 2nd edn, 486 p.
- Foster, C.F. (1985), Heavy metal ions and digestive sludge. In: International conference Heavy metals in the environment, edited by T.D. Lekkas, Edinburgh, CEP Consultants, pp.475-477
- Fowler, S.W. (1974), Biologically transformed zinc and its subsequent availability to marine biota. Tech.Rep.IAEA, No. 163, Vienna, Austria, pp.62-70
- Fowler, S.W. (1977), Trace elements in zooplankton particulate products. Nature (Lond.), 269:51-53
- Fowler, S.W. (1985), Heavy metal and radionuclide transfer and transport by marine organisms. In: Proceedings of Symposium on Heavy Metals in Water Organisms, edited by J. Salanski, Budapest, Akademiai Kiado, 1985 (Symp.Bio.Hung. 29), pp.191-206
- Fowler, S.W. (1986), Trace metal monitoring of pelagic organisms from the open Mediterranean sea. Environ.Monitor.Assessm., 7:59-78

- Fowler, S.W. and B. Oregioni (1976), Trace metals in mussels from the N.W. Mediterranean. Mar.Pollut.Bull., 7:26-29
- Fowler, S.W., C. Papadopoulou and D. Zafirooulos (1985), Trace elements in selected species of zooplankton and nekton from the open Mediterranean Sea. In: International conference Heavy metals in the environment, edited by T.D. Lekkas, Edinburgh, CEP Consultants, pp.670-672
- Frache, R., F. Baffi, A. Dadone, G. Scarponi and I. Dagnino (1980), The determination of heavy metals in the Ligurian sea. I. The distribution of Cu, Co, Ni and Cd in surface waters. Mar.Chem., 4:365-375
- Franklin, F.L. (1983), Laboratory tests as a basis for the control of sewage sludge dumping at sea. Mar.Pollut.Bull., 14:217-223
- Frea, J.I., R.M. Pfiester and P.R. Dugan (1971), Implications of microbial polymer synthesis in waste treatment and lake eutrophication. In: Proc. 5th Int. Conf. Water Pollut.Res., 2, Paper No. III-20, 10 p.
- Frignani, M. and P. Giordani (1983), Metalli pesanti in sedimenti antichi e recenti dei mari Italiani. In: 5 Congresso della Associazione Italiana di Oceanologia e Limnologia. Stresa, 19-22 Maggio, 1982, pp.525-534
- Fukai, R. and L. Huynh Ngoc (1976), Trace metals in Mediterranean seawaters. In: Activ.Int.Lab.Marine Radioactivity Monaco Ann.Rep. IAEA-187, IAEA, Vienna, pp.122-132
- 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
- Fuge, R. and K.H. James (1973), Trace metal concentrations in brown seaweeds, Cardigan Bay, Wales. Mar.Chem., 1:281-293
- Fytianos, K. and G.S. Vassilikiotis (1983), Concentration of heavy metals in sea water and sediments from the Northern Aegean Sea, Greece. Chemosphere, 12(1):83-92
- Ganor, E. and V. Mamade, (1982), Transport of saharan dust across the eastern Mediterranean. Atmos.Env., 10:1079-1084
- George, S.G. (1982), Subcellular accumulation and detoxication of metals in aquatic animals. In: Physiological mechanisms of marine pollutant toxicity, edited by W.B. Vernberg, A. Calabrese, F.P. Thurberg and F.J. Vrenberg, New York, Academic Press, pp.3-52
- George, S.G. (1983), Heavy metal detoxication in the mussel Mytilus edulis L. Composition of Cd-containing kidney granules (tertiary lysosomes). Comp.Biochem.Physiol., 76C:49-58

- George, S.G. and A. Viarengo (1985), A model for heavy metal homeostasis and detoxication. In: Marine Pollution and Physiology: Recent Advances, edited by J. Vernberg, F.P. Thurberg, A. Calabrese and W.B. Vernberg, 13:125-144
- GESAMP (1976), Review of Harmful Substances, GESAMP Rep.Stud., No.2, 80 p.
- GESAMP (1989), The atmospheric input of trace species to the world oceans. GESAMP Rep.Stud., No.38, 111 p.
- Gibbs, R.J. (1982), Particle dynamics of ocean dumped sewage sludge. In: Ocean Marine Pollution Papers, Oceans '82. MTS/IEEE Conference, Washington DC, pp.950-961
- Gnassia-Barelli, M., M. Roméo, J.M. Amouroux and Z. Sidoumou (1988), Comparaison des concentrations métalliques (Cd,Cu,Fe,Mn,Zn) de Venus verrucosa. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 31(2):155
- Gomes, L., G. Bergametti, A.L. Dutut (1985), The atmospheric emissions of an industrial area (Fos sur-mer, France) and their implications for the heavy metal cycles in the western Mediterranean. In: International conference Heavy metals in the environment, edited by T.D. Lekkas, Edinburgh, CEP Consultants, pp.177-179
- Gomes, L., G. Bergametti, B. Chatenet and A.L. Bulot (1988), The use of a simple predictive model to qualify trace elements emissions from an industrial complex (Fos/Mer, France). Environ.Technol.Lett., 9:721-730.
- Gould, E., R.J. Thompson, L.J. Buckley, D. Rusanowsky and G.R. Sennefelder (1988), Uptake and effects of copper and cadmium in the gonad of the scallop Plactopecten magellanicus: concurrent metal exposure. Mar.Biol., 97:217-223
- Grace, A.L. and L.F. Gainey (1987), The effects of copper on the heart rate and filtration rate of Mytilus edulis. Mar.Pollut.Bull., 18(2):87-91
- Grancini, G., M.B. Stievano, F. Girardi, G. Guzzi 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
- Grimanis, A.P., C. Papadopoulou, D. Zafiropoulos, M. Vassilaki-Grimani and N. Tsimenidis (1979), Pollution monitoring of eleven trace elements in three marine organisms from Saronikos Gulf, Greece. Journ.Etud.Pollut. CIESM, 4(1978):233-234
- Grimanis, A.P., D. Zafiropoulos, C. Papadopoulou and M. Vassilaki-Grimani (1981), Trace elements in the flesh of different fish species from three gulfs of Greece. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):407-412

- Grunseich, G.S. and W. Duedall (1978), The decomposition of sewage sludge in sea water. Water Res., 12:535-545
- Guerzoni, S., R. Lenaz and G. Quarantotto (1987), Atmospheric input of metals into the Mediterranean sea. Eos, 68(22):1125
- Guerzoni, S., R. Lenaz and G. Quarantotto (1989), Trace metals characterization of airborne particles from different Mediterranean areas. In: Airborne pollution of the Mediterranean Sea. Report and proceedings of a WMO/UNEP Workshop. MAP Technical Reports Series No. 31. UNEP, Athens, 247 p.
- Guja, A., Jr. (1973), Gastric disorders and the uropepsin level in persons exposed to the action of zinc oxides. Wiad.Lek., 26:141-143 (in Polish)
- Hamanaka, J. and T. Tsujita (1981), Cadmium and zinc concentrations in zooplankton in the subarctic region of the North Pacific. J.Oceanogr.Soc.Jap., 37:160-172
- Hamouda, M.S. and J.G. Wilson (1989), Levels of heavy metals along the Libyan coastline. Mar.Pollut.Bull., 20(12):621-624
- Hardouvelis, D. (1988), Sublethal effects of zinc on the survival and the fertility of four successive generations of Tisbe holothuriae. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 31(2):158
- Hardstedt-Roméo, M. (1982), Some aspects of the chemical composition of plankton from the North-Western Mediterranean Sea. Mar.Biol., 70:229-236
- Hardstedt-Roméo, M. and F. Laumond (1980), Zinc, copper and cadmium in zooplankton from the N.W. Mediterranean. Mar.Pollut.Bull., 11:133-138
- Haritonidis, S., H.G. Jager and H.O. Schwantes (1981), Accumulation of cadmium, zinc, copper and lead by marine macrophyceae under culture conditions. Angew.Botanik., 57:311-330
- Holtzclaw, K.M., D.A. Keech, A.L. Page and G. Sposito (1978), Trace metal distributions among the humic acid, the fulvic, and precipitable fractions extracted with NaOH from sewage sludges. J.Environ.Qual., 127:124-127
- Hornung, H. and G.L. Ramelow (1987), Distribution of Cd, Cr, Cu and Zn in eastern Mediterranean fishes. Mar.Pollut.Bull., 18(1):45-49
- Howell, R., A.M. Grant and N.E.J. MacCoy (1984), Effect of treatment with reserpine on the change in filtration rate of Mytilus edulis subjected to dissolved copper. Mar.Pollut.Bull., 15:436-429
- Huyng Ngoc, L. 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. Zafiropoulos (1981), A preliminary investigation of Cu, Cd and Zu concentrations in seawater from Northern Saronikos Gulf, Greece, by differential pulse Anodic Stripping. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 27:9-11
- Huynh Ngoc, L., N. Whitehead and B. Oregioni (1987), Distribution of zinc in a Northwestern Mediterranean river. Water Air Soil Pollut., 34:315-324
- IAEA (1978), Intercalibration of analytical methods on marine environmental samples. Prog.Rep. No. 19, International Laboratory of Marine Radioactivity, Principality of Monaco
- IAEA (1985), Intercomparison of trace element measurements in marine sediment sample SD-N-1/2, IAEA Report No. 24 (IAEA/RL/124 - MONACO/24), 74 p.
- ICES (1974), Report of Working Group for the International Study of the Pollution of the North Sea and its effects on living resources and their exploitation. ICES Coop.Res.Rep. No. 39, 191 p.
- ICES (1977a), The ICES Co-ordinated monitoring programme in the North Sea. ICES Coop.Res.Rep. No. 58
- ICES (1977b), The ICES Co-ordinated monitoring programmes 1976 and 1977. ICES Coop.Res.Rep. No. 72
- IRPTC/UNEP (1978), Data profiles for chemicals and the evaluation of their hazards to the environment of the Mediterranean Sea. UNEP, Geneva, Switzerland, 927 p.
- ITI (1975), Toxic and hazardous industrial chemicals safety manual for handling and disposal with toxicity and hazardous data, The International Technical Information Institute, Tokyo, Japan
- Jackim, E. (1974), Enzyme responses to metals in fish. In: Pollution and physiology of marine organisms, edited by J.F. Vernberg and W.B. Vernberg. New York, Academic Press, pp.59-65
- Jenkison, I.R. (1972), SLudge dumping and benthic communities. Mar.Pollut. Bull., 3:102-105
- Jennings, J.R., P.S. Rainbow and A.G. Scott (1979), Studies in the uptake of cadmium by the crab Carcinus maenas in the laboratory. II. Preliminary investigation of cadmium-binding proteins. Mar.Biol., 50:141-149
- Kagi, J.H.R. and M. Nordberg (Eds.) (1979), Metallothionein. In: Proceedings of the First International Meeting on Metallothionein and other Low Molecular Weight Metal-binding Proteins. Birkhauser, Basel

- Kalogeropoulos, N., A.P. Grimanis, M. Vassilaki-Grimani, L. Viras and R. Ashrafi (1989), Co, Sb and Zn in Saronikos Gulf and in the atmosphere in the city of Athens. In: Conference on Environmental Science and Technology, Mytilini, September 1989 (in Greek) pp.315-324
- Kalogeropoulos, N., M. Vassilaki-Grimani and A.P. Grimanis (1990), Fate of trace elements (Co, Sb, Zn) entering Saronikos Gulf, Athens. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 32(1):51
- Kerkut, G.A. and K.A. Munday (1962), The effect of copper on the tissue respiration of the crab Carcinus maenas. Cashiers Biol.Mar., 3:27-35
- Klinkhammer, G. (1980), Early diagenesis in sediments from the eastern equatorial Pacific, II. Pore water metal results. Earth Planet Sci.Lett., 41:81-101
- Kremling, K. and H. Peterson (1981), The distribution of zinc, copper, manganese and iron in waters of the open Mediterranean Sea. Meteor. Forsch.-Ergebn., 23:5-14
- Krishnaswami, S., M. Baskaran, S.W. Fowler and M. Heyrand (1985), Comparative role of salps and other zooplankton in the cycling and transport of selected elements and natural radionuclides in Mediterranean waters. Biogeochemistry, 1:353-360
- Krumgalz, B.S. and Z. Fleisher (1985), Seeking biological indicators for heavy metal (Pb, Cd, Cu and Zn) pollution in warm Mediterranean waters. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):241-249
- Krumgalz, B., G. Fainshtein, M. Sahler and L. Gorfunkel (1989), Field error related to marine sediment contamination studies. Mar.Pollut.Bull., 29(2):64-69
- Lagerwerff, J.V., G.T. Biersdorf and D.L. Brower (1976), Retention of metals in sewage sludge. 1. Constituent heavy metals. J.Environ.Qual., 5:19-23
- Laumond, F., G. Copin-Montegut, P. Courau and E. Nicolas (1984), Cadmium, copper and lead in the western Mediterranean sea. Mar.Chem., 15(3):251-262
- Leatherland, T.M., J.D. Burton, P. Culkin, M.J. Mc Cartney and R.J. Morris (1973), Concentrations of some trace metals in pelagic organisms and of mercury in Northwest Atlantic Ocean water. Deep Sea Res., 20:679-685
- Lehmann, K.B. (1910), Studies on technically and hygienically important gases and vapors. XIV. Metal-fume or brass-founders fever. Arch.Hyg., 72:358-381 (in German)
- Lester, J.N., R.M. Harrison and R. Perry (1979), The balance of heavy metals through a sewage treatment works. I. Lead, cadmium and copper. Sci.Total Environ., 12:13-23

- Livingstone, D.R. (1982), General biochemical indices of sublethal stress. Mar.Pollut.Bull., 13:261-263
- Lobel, P.B. (1987), Intersite, intrasite and inherent variability of the whole soft zinc concentrations of individual mussels Mytilus edulis: importance of the kidney. Mar.Environ.Res., 21:59-71
- Loyle-Pilot, M.D., J.M. Martin and J. Morelli (1986), Influence of saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean. Nature (Lond.), 324:427-428
- Lyngby, J.E. and H. Brix (1989), Heavy metals in eelgrass (Zostera marina L.) during growth and decomposition. Hydrobiologia, 176/177:189-196
- Majori, L., G. Nedoclan, G.B. Modonutti 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
- Manley, A.R. (1983), The effects of copper on the behaviour, respiration, filtration and ventilation activity of Mytilus edulis. J.Mar.Biol. Assoc.U.K., 63:205-222
- Manley, A.R., L.D. Gruffydd and P.C. Almada-Villela (1984), The effect of copper and zinc on the shell growth of Mytilus edulis measured by a laser diffraction technique. J.Mar.Biol.Assoc.U.K., 64:417-427
- Marijanovic, P., J. Makjanic and V. Valkovic (1983), Trace element analysis of waters by X-ray emission. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1982):345-347
- Martin, J.M. and G.A. Knauer (1973), The elemental composition of plankton. Geochim.Cosmochim.Acta, 37:1634-4653
- Martin, J.M. and V.V. Gordeev (1986), River input to the ocean system: a reassessment. In: Proscientific Workshop on Estuarine Processes. UNESCO/IOC/CNA, Lisbon, pp.203-240
- Martin, J.M., W.W. Huang and Y.Y. Yoon (in press), Total concentration and chemical speciation of dissolved copper, nickel and cadmium in the Western Mediterranean. In: Water Pollution Research Reports, EROS 2000, 4th Workshop, Plymouth, United Kingdom (28 September-2 October 1992)
- Martinèæ D., M. Stoeppler and M. Branica (1987), Bioaccumulation of metals by bivalves from the Limski Kanal. IV. Zinc distribution between Mytilus galloprovincialis, Ostrea edulis and ambient water. Sci.TotalEnviron., 60:143-172
- Mee, L. and B. Oregioni (1991), World wide intercomparison of trace element measurements in marine sediments. SD-M-2/TM, IAEA Report no. IAEA/AL/053 Monaco, 1991, 108 p.

- Mego, J.L. and J.A. Chain (1975), An effect of cadmium on heterolysosome formation and function. Biochem.Pharmacol., 24:1227-1232
- Modamio, X. (1986), Heavy metal distribution on the coast of Catalonia. Mar.Pollut.Bull., 17(8):383-385
- Moore, M.N., R.K. Pipe and S.V. Farrar (1982), Lysosomal and microsomal responses to environmental factors in Littorina littorea from sullom Voe. Mar.Pollut.Bull., 13:340-345
- Moore, M.N., J. Widdows, J.J. Cleart, R.K. Pipe, P.N. Salkeld, P. Donkin, S.V. Farrar, S.V. Evans and P.E. Thomson (1984), Responses of the mussel Mytilus edulis to copper and phenanthrene. Mar.Environ.Res., 14:167-183
- Moraitou-Apostolopoulou, M. (1978), Acute toxicity of copper to a copepod. Mar.Pollut.Bull., 10:278-280
- Moraitou-Apostolopoulou, M. and G. Verriopoulos (1982), Individual and combined toxicity of three heavy metals Cu, Cd and Cr to the marine copepod Tisbe holothuriae. Hydrobiologia, 87:83-87
- Morley, N.H., J.D. Burton and P.J. Statham (1990), Dissolved trace metals in the golf du Lion: preliminary results. In: Water Pollution Research Report, No. 20, edited by J.M. Martin and H. Barth, 2nd EROS 2000 Workshop, (Blanes, Spain, 6-9 February 1990), pp.309-328
- Morris, A.W. and A.J. Bale (1975), The accumulation of Cd, Cu, Mn, Zn in Fucus vesiculosus in the Bristol channel. Estuar.Coast.Mar.Sci., 3:153-163
- Moussa, A.A. (1977), Distribution of trace elements: Zn, Cd, V, Cu, Ni,Co and Mo in the Eastern Mediterranean sediments in relevance to sedimentary processes. Ph.D. Thesis, Odessa State University, 140 p. (in Russian)
- Moussa, A.A. (1983), Trace elements in recent sediments of the Nile Delta continental shelf: their accumulation and significance. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):401-404
- Moussa, A.A. (1985), Estimation of metal pollutant levels in sediments from lake Brullus (Mediterranean coast, Egypt). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):373-378
- Moussa, A.A. and M.A. El-Sayed (1990), Geochemistry of Fe, Mn, Zn and Cu in sediment cores from Lake Edku. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 32(1):67
- Munda, I.M. (1990), Trace metals in Adriatic seaweeds from the Istrian coast. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 32(1):4
- NAS (1977), Drinking Water and Health. National Academy of Sciences, Washington, D.C., USA

- Negilski, D.S., M. Ahsanullah and M.C. Morley (1981), Toxicity of zinc, cadmium and copper on the shrimp Callinassa australiensis. II. Effect of paired and triad combination of metals. Mar.Biol., 64:305-309
- Nevo, E., B. Lavie and R. Ben-Shlomo (1988), Population genetic structure of marine organisms as detectors and monitors of marine pollution. In: MAP Technical Reports Series No. 24, UNEP, Athens, pp.37-49
- NIOSH (1978), Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS), edited by R.J. Lewis, Sr. and R.L. Tatken, National Institute of Occupational Safety and Health, Cincinnati, Ohio
- Nolting, R.B. (1990), Dissolved and particulate trace metals in sediments of the Gulf of Lions. In: EROS 2000 (European Rivers Ocean System). Water Pollution Research Report 20. Project Workshop in Blanes (Spain), edited by J.M. Martin and H. Barth, Commission of the EEC, 1990, pp.314-340
- Norton, M.G., R.A. Eagle, R.S. Nunny, M.S. Rolfe, P.A. Hardiman and B.L. Hampson (1981), The field assessment of effects of dumping wastes at sea: 8 Sewage sludge dumping in the outer Thames Estuary. Fish.Res.Tech.Rep., MAFF. Direct.Fish.Res., Lowestoft, 62, 62 p.
- Norton, M.G., P.G.W. Jones, A. Frankling and S.M. Rowlett (1984), Water quality studies around the sewage sludge dumping site in Liverpool Bay, Estuar.Coast.Shelf Sci., 19:53-67
- Nurberg, H.W., L. Mart and P. Valenta (1977), Concentrations of Cd, Pb and Cu in Ligurian and Tyrrhenian coastal waters. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 24(8):25-29
- Obiols, J. and L. Peiro (1981), Heavy metals from marine sediments from the delta del Ebro. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):391-394
- OECD (1975), Mediterranean pilot study of environmental degradation and pollution from coastal development. Final Report, Paris
- Olafson, R.W., R.G. Sim and A. Kearns (1979), Physiological and chemical characterization of invertebrate metallothionein-like proteins. In: Metallothionein, edited by J.H.R. Kagi and M. Nordberg, Stuttgart, Birkhauser, pp.197-204
- Oliver, B.G. and E.G. Cosgrove (1974), The efficiency of heavy metal removal by a conventional activated sludge treatment plant. Water Res., 8:869-874
- Overnell, J. and E. Trehwella (1979), Evidence for the natural occurrence of (cadmium-copper-) metallothionein in the crab Cancer pagurus. Comp.Biochem.Physiol., 64C:69-76
- Osterberg, C. and S. Keckes (1977), The state of pollution of the Mediterranean Sea. Ambio, 6(16):321-326

- Ozkan, M.A. (1978), The analysis of selected trace metals in marine sediments-effect of sediment structure on extraction efficiency. M.Sc.Thesis, Inst. of Mar. Sci., Middle East Technical University, Erdemli/Içel (Turkey)
- Ozkan, M.A., G. Uncel, S. Tugrul, G. Ramelow and T. Balkas (1980), Extraction of heavy metals from marine sediments for analysis by atomic absorption spectrometry. Some factors affecting extraction efficiency. In: Analytical techniques in environmental chemistry, edited by J. Albaigés, New York, Pergamon Press, pp.616-619
- Panayotidis, P. and E. Florou (1989), Bioconcentration of Cu and Cd in benthic organisms and fish of the Amvrakikos Gulf. In: Conference in Environmental Science and Technology, September 1989, Mytilini, Lesbos island, pp.377-387
- Panayotidis, P., P. Makris and V.A. Catsiki (1990), Cycle de bioaccumulation du Cu, Cd et Cr dans les écailles de Possidonia oceanica. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 32(1):13
- Papadopoulou, C. and G.D. Kanas (1977), Trace element distribution in seven mollusc species from Saronikos Gulf, Acta Adriat., 18:367-378
- Pavoni, B., A. Marcomini, A. Sfriso and A. Orio (1988), Multivariate analysis of heavy metal concentrations in sediments of the lagoon of Venice. Sci.Total Environ., 77:189-202
- Peters, R. and K. Young (1985), The use of activated carbon following sulfite precipitation for removal of residual Zn from plating waters. In: International conference Heavy metals in the environment, edited by T.D. Lekkas, Edinburgh, CEP Consultants, pp.644-648
- Pettine, M., T. La Noce, G. Macchi and F.J. Millero (1982), Heavy metals in the Tiver River Basin. Mar.Pollut.Bull., 13:327-329
- Prasad, A.S. (1966), Zinc metabolism. Charles Thomas, Springfield Illinois, pp.3-26, 38-47, 225-338, 250-303, 334-362
- Prodi, F., G. Santachiara and F. Olisi (1983), Characterization of aerosols in marine environments (Mediterranean, Red Sea and Indian Ocean). J.Geophys.Res., 88:10957-10968
- Remoudaki, E. (1990), Etude des processus controlant la variabilité temporelle des flux atmosphériques de polluants et de pounières minerales en Méditerranée occidentale. Ph.D. Thesis, Université Paris 7, 232 p.
- Remoudaki, E., G. Bergametti and P. Buat-Menard (1991a), Temporal variability of atmospheric lead concentrations and fluxes over the Northwestern Mediterranean Sea. J.Geophys.Res., 96(No D1):1043-1055

- Remoudaki, E., G. Bergametti and R. Losno (1991b), On the dynamic of the atmospheric input of copper and manganese into the western Mediterranean Sea. Atmosph.Env., 25A(3/4):733-744
- Richmond, C.R., J.E. Furchner, G.A. Trafton and W.H. Langham (1962), Comparative metabolism of radionuclides in mammal. I. Uptake and retention of orally administered Zn⁶⁵ by four mammalian species. Health Phys., 8:481-489
- Ringot, J.L. (1983), Etude de la répartition et de l'origine de la contamination de sédiments de la baie de Cannes-La Napoule par les métaux lourds. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):283-292
- Roales, R.R. and A. Perlmutter (1977), The effect of sublethal doses of methylmercury and copper, applied singly and jointly on the immune response of the blue gourami Trichogaster trichopterus to viral and bacterial antigens. Arch.Envir.Contam.Toxicol., pp.325-331
- Roesijadi, G. (1980), The significance of low molecular weight metallothionein-like proteins in marine invertebrates: current status. Mar.Environ.Res., 4:167-179
- Rohatgi, W.K. and K.Y. Chen (1976), Fate of metals in wastewater discharge to Ocean, J.Envir.Engng.Div.ASCE, 102(EE3), pp.675-685
- Roméo, M. and E. Nicolas (1986), Cadmium, copper, lead and zinc in three species of planktonic crustaceans from the east coast of Corsica. Mar.Chem., 18:359-367
- Roméo, M., M. Gnassia-Barelli and C. Carré (1987), Trace metals Cd, Cu, Pb and Zn in gelatinous macroplankton from the NW Mediterranean. Wat.Res., 21(10):1287-1292
- Roth, I. and H. Hornung (1977), Heavy metal concentration in water, sediments and fish from the Mediterranean coastal area, Israel. Environ.Sci. Technol., 11:265-269
- Saad, M.A.N., O.A. El-Rayis and F.E. El-Nady (1981), Occurrence of some trace metals in bottom deposits from Abu Qir Bay, Egypt. Journ.Etud.Pollut. CIESM, 5(1980):555-560
- Samanidou, V., K. Fytianos and G. Vasilikiotis (1988), Heavy metal distribution in the different sediment fractions in the estuaries of Axios River in Northern Greece. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 31(2):32
- Sanchiz, C., V. Benedito, A. Pastor and A.-M. Garcia-Carrascosa (1990), Bioaccumulation of heavy metals in Posidonia oceanica L. delile and Cymodocea nodosa (Urcia) aschers, at an uncontaminated site in the East Coast of Spain. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 32(1):4

- Satsmadjis, J. and F. Voutsinou-Taliadouri (1984), Pattern of trace elements in sediments of a Greek tidal channel. Mar.Pollut.Bull., 15(3):117-118
- Scoullou, M.J. (1979), Chemical studies of the Gulf of Elefsis. Ph.D. Thesis, U. Liverpool, Dept. Oceanography, 328 p.
- Scoullou, M.J. (1981), Zinc in seawater and sediments of the Gulf of Elefsis, Greece. Water Air Soil Pollut., 16:187-207
- Scoullou, M.J. (1982), The quality of the coastal waters of Greece. University of Athens. Report prepared for the Directorate General for the Environment, Consumer Protection and Nuclear Safety of the EEC. Part 4, Summary of Quality Data, Fisheries, 296 p.
- Scoullou, M.J. and M. Dassenakis (1982), Copper in the marine environment. In: Proc. VII Panhellenic Chemistry conference, Vol. 1, Greek Chemistry Union, pp.222-223
- Scoullou, M.J. and M. Dassenakis (1983), Trace metals in waters and sediments of the Evoikos Gulf, Greece. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):425-429
- Scoullou, M.J. and M. Dassenakis (1986), Dissolved and particulate zinc, copper and lead in surface waters of the Aegean. In: MAP Technical Reports Series, No. 8 Addendum, UNEP, Athens, pp.45-63
- Scoullou, M.J. and H. Caberi (1991), Microcosm experiments on the accumulation and release of trace metals (Zn, Cu, Cd) by macroalgae (Ulva lactuca). In: Proceedings of the FAO/UNEP/IAEA Consultation meeting on the accumulation and transformation of chemical contaminants by biotic and abiotic processes in the marine environment (La Spezia, Italy, 24-28 September 1990), MAP Technical Reports Series, No.59, UNEP, Athens, pp. 327-340
- Scoullou, M.J., Th. Lekkas, A. Paraskevopoulos and N. Koutsopoulos (1981), Industrial pollution in the greater Thessaloniki area. In: Proc. Int. Conf. Env. Pollut., Athens, pp.364-374
- Scoullou, M.J., N. Mimikos, M. Dassenakis and L. Bachas (1982), Trace metals and petroleum hydrocarbons in the gulf of Geras, Lesbos island, Greece. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1981):411-414
- Scoullou, M.J., N. Mimikos, M. Dassenakis and L. Bahas (1983), Trace metals and petroleum aromatic hydrocarbons in the Gulf of Geras, Lesbos island, Greece. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):425-429
- Scoullou, M.J., D. Melissos and H. Caberi (1989), Zinc concentrations in the green algae Ulva lactuca from Saronikos Gulf. In: Proceedings of the Conference on Environmental Science and Technology, Mytilini, Greece, 4-7 September 1989, Vol. 2, pp.389-400 (in Greek)

- Scoullou, M.J., M. Dassenakis, C. Zeri, K. Papageorgiou and P. Darge (1990a), An account of the levels of the dissolved and particulate trace metals in the Amvrakikos Gulf. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 32(1):54
- Scoullou, M.J., M. Dassenakis, C. Zeri and M. Rapti (1990b), General trends in trace metal distribution of Louros Estuary sediments. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 32(1):54
- Scoullou, M.J., Z. Iordanidou, M. Dassenakis and B. Mantzara (1992), Particulate copper, lead, cadmium in Saronikos Gulf, Greece. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 33:183
- Shaw, H.F. and P.R. Bush (1978), The mineralogy and geochemistry of the recent surface sediments of the Cilicia basin, NE Mediterranean. Mar.Geol., 26:115-136
- Shiber, J. (1980), Metal concentrations in marine sediments from Lebanon. Water Air Soil Pollut., 13:35-43
- Siegel, C., F.A. Graig, M.M. Crystal and E.P. Siegel (1961), Distribution of Zn⁶⁵ in the prostate and other organs of man. Br.J.Cancer, 15:647-664
- Simkiss, K. (1983), Lipid solubility of heavy metals in saline solutions. J.Mar.Biol.Assoc.U.K., 63:1-9
- Sodermark, B. (1983), Projekt Falu Grauva. Measures to prevent metal leakage from mining depositions. SVN PM 1835, National Swedish Environmental Protection Board (in Swedish)
- Spencer, D.W. and P.G. Brewer (1969), The distribution of copper, zinc and nickel in sea water of the Gulf of Maine and the Sargasso Sea. Geochim.Cosmochim.Acta, 33:325-339
- Spencer, H., B. Rosoff and A. Feldstein (1965), Metabolism of Zinc-65 in man. Radiat.Res., 24:432-445
- Spivack, A., S.S. Husted and E.A. Boyle (1983), Copper, nickel and cadmium in the surface waters of the Mediterranean. In: Trace metals in the sea water, edited by C.S. Wong, E. Boyle, K.W. Bruland, J.D. Burton and E.D. Goldberg, New York, Plenum Press, pp.505-512
- Steele, J.H., A.D. McIntyre, R. Johnston, I.G. Baxter, G. Topping and H.D. Dooley (1973), Pollution studies in the Clyde Sea area. Mar.Pollut. Bull., 4:153-157
- Stegnar, P., L. Kosta, V. Ravnik, J. Stirn, A.R. Byrne and M. Dermilj (1979), Trace elements in mesopelagic and some coastal fish from the Adriatic. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):235-236

- Stegnar, P., I. Vukadin, B. Smoldis, A. Vakselj and A. Prosenc (1981), Trace elements in sediments and organisms from Kastela Bay. Journ.Etud. Pollut.CIESM, 5(1980):595-600
- Stenhagen-Schneider, G. (1981), Ber.Insti.Meereskd. Christian-Abrechts-Univ. Kiel, No. 93, 54 p.
- Sternleib, I. and S. Goldfischer (1976), Heavy metals in lysosomes. In: Lysosomes in Biology and Pathology, edited by J.T. Dingle and R.T. Dean, North Holland, Amsterdam, Oxford, New York, American Elsevier, Vol. 5, pp.185-200
- Stover, R.C., L.E. Somers and D.J. Silveira (1976), Evaluation of metals in waste water sludge, J.Water Pollut.Control Fed., 48:2165-2175
- Stromgren, T. (1979a), The effect of zinc on the increase in length of five species of intertidal Fucles. J.Exp.Mar.Biol.Ecol., 40:95-102
- Stromgren, T. (1979b), The effect of copper on length increase in Ascophyllum nodosum L. J.Exp.Mar.Biol.Ecol., 37:153-159
- Stromgren, T. (1980a), The effect of dissolved copper on the increase in length of four species of intertidal fucoid algae. Mar.Environ.Res., 3:5-13
- Stromgren, T. (1980b), The effect of lead, cadmium and mercury on the increase in length of five intertidal Fucles. J.Exp.Mar.Biol.Ecol., 43:107-119
- Talbot, V. and A. Chegwidan (1982), Cadmium and other heavy metal concentrations in selected biota from Cockburn Sound, Western Australia. Austral.J.Mar.Freshwater Res., 33:779-788
- Tan, K.H., L.D. King and H.D. Morris (1971), Complex reactions of zinc with organic matter extracted from sewage sludge. Soil Sci.Soc.Am.Proc., 35:748-752
- Tomadin, L., R. Lenax, V. Landuzzi, A. Mazzucotelli and R. Vannucci (1984), Wind-blown dusts over the central Mediterranean. Oceanol.Acta, 7:13-23
- Tomma, S.A., M.A.H. Saad, M.S. Salama and Y. Halim (1981), The distribution of some absorbed elements on the Nile continental shelf sediments. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):377-382
- Underwood, E.J. (1977), Trace elements in human and animal nutrition, 4th Ed. New York, Academic Press
- 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, 209 p.

- UNEP (1986), Biogeochemical studies of selected pollutants in the open waters of the Mediterranean. (MED POL VIII). Addendum, Greek Oceanographic Cruise 1980. In: MAP Technical Reports Series No. 8, Addendum, UNEP, Athens, 68 p.
- UNEP (1989), State of the Mediterranean marine environment. In: MAP Technical Reports Series No. 28. UNEP, Athens, 225 p.
- UNEP/FAO (1986a), Assessment of the present state of pollution by cadmium, copper, zinc and lead in the Mediterranean Sea. Document UNEP/WG.144/11 submitted to the Fourth Meeting of the Working Group for Scientific and Technical Co-operation for MED POL (Athens, 16-20 June 1986), 41 p.
- UNEP/FAO (1986b), Baseline studies and monitoring of metals, particularly mercury and cadmium in marine organisms (MED POL II). In: MAP Technical Reports Series, No. 2, UNEP, Athens, 220 p.
- UNEP/FAO/WHO (1989), Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by cadmium and cadmium compounds. In: MAP Technical Reports Series, No. 34, UNEP, Athens, 175 p.
- UNEP/ECE/UNIDO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA (1984), Pollutants from land-based sources in the Mediterranean. UNEP Regional Seas Reports and Studies, No. 32, 97 p.
- Uysal, H. (1979), Accumulation and distribution of heavy metals in some marine organisms in the Bay of Izmir and in Aegean coasts. Journ.Etud. Pollut.CIESM, 4(1978):213-217
- Uysal, H. and S. Tuncer (1985), A comparison study on the heavy metal concentrations in some fish species and in the sediments from Izmir Bay. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):275-283
- Van Geen, A., P. Rosener and E.A. Boyle (1988), Entrainment of trace metal enriched Atlantic Shelf water in the inflow to the Mediterranean Sea, Nature (Lond.), 331:423-426
- Varnavas, S.P. (1990), Pollution of the Kalloni Gulf, Lesvos, with toxic elements. In: Proceedings of the Conference on Environmental Science and Technology, Mytilini, September 1989, pp.211-220
- Varnavas, S.P. and G. Ferentinos (1983), Heavy metal distribution in the surface sediments of Patraikos bay, Greece. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):405-409
- Varnavas, S.P., A.G. Panagos and G. Laios (1987), Trace elements in surface sediments of Navarino Bay, Greece. Environ.Geol.Wat.Sci., 10:159-168

- Veglia, A. and R. Vaissiere (1985), Seasonal variations of zinc, copper and nutrients in coastal seawater of the Ligurian sea. Journ.Etud.Pollut. CIESM, 7(1984):297-302
- Veglia, A. and R. Vaissiere (1986), Seasonal variations of heavy metal concentrations in mussels and sea-urchins sampled near a harbour area. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 30(2):113
- Verriopoulos, G., M. Moraitou-Apostolopoulou and E. Milliou (1986), Combined toxicity of four toxicants (Cu,Cr,oil, dispersant) to Artemia salina. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 30(2):138
- Viarengo, A. (1985), Biochemical effects of trace metals. Mar.Pollut.Bull., 16(4):153-158
- Viarengo, A., M. Pertica, G. Mancinelli, R. Capelli and M. Orunesu (1980), Effects of copper on the uptake of amino acids, on protein synthesis and on ATP content in different tissues of Mytilus galloprovincialis Lam. Mar.Environ.Res., 4:745-752
- Viarengo, A., G. Zanichchi, M.N. Moore and M. Orunesu (1981), Accumulation and detoxication of copper by the mussels Mytilus galloprovincialis Lam. A study of the subcellular distribution in the digestive gland cells. Aquat.Toxicol., 1:147-157
- Viarengo, A., M. Pertica, G. Mancinelli, S. Palmero and M. Orunesu (1982), Effects of Cu on nuclear RNA polymerase activities in the mussel digestive gland. Mar.Biol.Lett., 3:345-352
- Viarengo, A., M. Pertica, G. Mancinelli, M. Orunesu, G. Zanichchi, M.N. Moore and R.K. Pipe (1983), Possible role of lysosomes in the detoxication of copper in the digestive gland cells of metal exposed mussels. Mar.Environ.Res., 14:469-470
- Viarengo, A., S. Palmero, G. Zanichchi, R. Capelli, R. Vaissiere and M. Orunesu (1985), Role of metallothionein in Cu and Cd accumulation and elimination in the gill and digestive gland cells of Mytilus galloprovincialis Lam. Mar.Environ.Res., 16:23-36
- Voutsinou-Taliadouri, F. (1983), Metal concentration in polluted and unpolluted Greek sediments: a comparative study. Journ.Etud.Pollut. CIESM, 6(1982):245-259
- Voutsinou-Taliadouri, F., J. Satsmadjis and B. Iatridis (1987), Metal composition in sediments from a grash of Ionian lagoons. Mar.Pollut.Bull., 18:49-52
- Vukadin, I., P. Stegnar, M. Tusek and T. Zvonariæ(1985), Heavy metal analysis in sediments and marine organisms of the bay of Mali Ston and the Adjacent sea. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):327-330

- Wahby, S.D. (1979), Spectrographic determination of trace metals in lake Maryut sediments. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 25(9):77-78
- Watling, H. (1981), The effects of metals on mollusc filtering rates. Trans.Roy.Soc.S.A., 44:441-451
- Watling, H.R. and R.J. Watling (1982), Comparative effects of metals on the filtering rates of the brown mussel Perna perna. Bull.Environ. Contam.Toxicol., 29:651-657
- Webb, M. (1979), The Chemistry, Biochemistry and Biology of Cadmium, edited by M. Webb, Amsterdam, Elsevier
- WHO (1984), Guidelines for Drinking Water Quality. World Health Organization, Geneva, Vol.1 130 p., Vol.2 335 p., Vol.3 121 p.
- White, S.L. and P.S. Rainbow (1986), A preliminary study of Cu-, Cd- and Zn- binding components in the hepatopancreas of Palaemon elegans (Crustacea, Decapoda). Comp.Biochem.Physiol., 83C:111-116
- Wong, V.W.T. and P.S. Rainbow (1987), A low molecular weight Zn-binding ligand in the shore crab Carcinus maenas. Comp.Biochem.Physiol., 87C(1):203-209
- WRC (1984a), Proposed environmental quality standards for List II substances in water. Zinc. Technical Report TR 209. Water Research Centre, UK. 42 p.
- WRC (1984b), Proposed environmental quality standards for List II substances in water. Copper. Technical Report TR 210. Water Research Centre, UK. 53 p.
- Yaramaz, O., H. Mordogan and A. Alpdaz (1990), Etude des métaux lourds (Zn, Cu, Pb, Cd, Cr) dans les sédiments de la pêche de Homa-Izmir. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 32(1):57
- Young, M.L. (1975), The transfer of ⁶⁵Zn and ⁵⁹Fe along a Fucus serratus L. to Littorina obtusata L. food chain. J.Mar.Biol.Assoc.U.K., 55:583-610
- Young, D.R. and G.V. Alexander (1977), Metals in mussels from harbours and outfall areas. Southern California Coastal Water Research Project, Annual Report, El Segundo, California
- Zaba, B.N. and E.J. Harris (1978), Accumulation and effects of trace metals ions in fish liver mitochondria. Comp.Biochem.Physiol., 61C:89-93
- Zafiropoulos, D. (1983), Neutron activation analysis of trace elements in Saronikos Gulf. Ph.D. Thesis, University of Patras (in Greek), 135 p.

Zafiropoulos, D. and A.P. Grimanis (1977), Trace elements in Acartia clausi from Elefsis Bay of the upper Saronikos Gulf, Greece. Journ.Etud. Pollut.CIESM, 3(1976):63-67

Zvonariæ T. and P. Stegnar (1987), Total Hg, Cd, Cu, Zn and As contents in surface sediments from the coastal region of the central Adriatic. Acta Adriat., 28:65-71

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

par

M. Scoullos et V. Constantianos

TABLE DES MATIERES

Page No.

RESUME A L'INTENTION DES DECIDEURS

1.	INTRODUCTION	137
2.	SOURCES ET APPORTS DE ZINC ET DE CUIVRE EN MEDITERRANEE	139
2.1	Sources naturelles	139
2.2	Sources anthropiques	141
2.2.1	Modalités des apports et charges	141
2.2.2	Apports des cours d'eau	142
2.2.3	Apports anthropiques de zinc et de cuivre et leur devenir en Méditerranée	146
2.2.3.1	Exploitation minière du zinc et du cuivre	146
2.2.4	Utilisations industrielles	148
2.2.4.1	Zinc	148
2.2.4.2	Cuivre	153
2.2.5	Eaux usées et boues résiduares	157
2.2.6	Liaison du zinc et du cuivre dans les boues	158
2.2.7	Devenir du zinc et du cuivre après le rejet des eaux usées et des boues dans la mer	159
2.3	Apports atmosphériques de zinc et de cuivre en Méditerranée	160
2.3.1	Données relatives aux concentrations et aux flux	160
2.3.2	Transfert de poussières au-dessus de la Méditerranée du Nord-Ouest	163
2.3.3	Le littoral nord-ouest de la Méditerranée: une étude de cas	164
2.3.4	Récapitulation et conclusions préliminaires pour les apports atmosphériques de zinc et de cuivre	167
2.4	Résumé et conclusions	169
3.	NIVEAUX DE ZINC ET DE CUIVRE EN MEDITERRANEE	170
3.1	Assurance qualité des données et interétalonnage	170
3.2	Le zinc et le cuivre dans l'atmosphère	174

3.3	Le zinc et le cuivre dans l'eau de mer	174
3.3.1	Niveaux de zinc	175
3.3.2	Niveaux de cuivre	181
3.4	Le zinc et cuivre dans les sédiments	184
3.5	Niveaux de zinc et de cuivre dans les biotes	192
3.5.1	Le zinc et le cuivre dans le plancton	193
3.5.2	Algues	198
3.5.3	Crustacés	202
3.5.4	Mollusques	202
3.5.5	Poisson	205
3.5.6	Oiseaux et mammifères marins	211
3.6	Niveaux dans les écosystèmes soumis à l'influence d'activités anthropiques	211
3.7	Résumé et conclusions	215
4.	EFFETS DU CUIVRE ET DU ZINC SUR LES BIOTES MARINS	216
4.1	Effets biochimiques	216
4.1.1	Fixation du zinc et effets sur les membranes cellulaires	216
4.1.2	Interactions du zinc et du cuivre avec les constituants cytosoliques et effets sur le métabolisme intermédiaire	217
4.1.3	Le rôle du zinc et du cuivre dans le métabolisme nucléaire	218
4.1.4	Le rôle de Cu-, Zn- et autres métallothionéines chez les animaux marins	219
4.1.5	Effets du cuivre et du zinc sur la biochimie lysosomiale	220
4.1.6	Effets du cuivre et du zinc sur le réticulum endoplasmique	224
4.1.7	Effets du cuivre et du zinc sur la synthèse de l'ATP	224
4.1.8	Résumé	224
4.2	Autres effets	225
4.2.1	Sur les algues	225
4.2.2	Sur les crustacés	227
4.2.2.1	Zinc	227
4.2.2.2	Cuivre	228

4.2.3	Sur les polychètes	229
4.2.4	Sur les échinodermes	230
4.2.5	Sur les mollusques	230
4.2.5.1	Effets sur l'enfouissement et la reptation	230
4.2.5.2	Effets sur la croissance de la coquille	230
4.2.5.3	Effets sur la fermeture des valves et la fréquence cardiaque	231
4.2.5.4	Effets sur les vitesses de filtration	231
4.2.6	Sur le poisson	232
4.2.7	Résumé	233
5.	EFFETS DU ZINC ET DU CUIVRE SUR LA SANTE HUMAINE	234
5.1	Toxicité du zinc et du cuivre vis-à-vis de l'homme	234
5.2	Relation entre l'absorption de zinc et de cuivre à partir des produits de la mer et l'apport quotidien admissible pour l'homme	236
6.	MESURES ANTIPOLLUTION ET RECOMMANDATIONS CONCERNANT LE CUIVRE ET LE ZINC	237
6.1	Les dispositions existantes au sein de la Convention de Barcelone	237
6.2	Dispositions réglementaires nationales	238
6.3	Les dispositions de la C.E. et autres dispositions	240
6.4	Justification scientifique de l'instauration de mesures antipollution et de mesures de limitation pour le cuivre et le zinc	242
6.4.1	Protection de l'environnement	242
6.4.2	Protection de la santé publique	244
7.	CONCLUSIONS FINALES	245
7.1	Ecosystèmes marins	245
7.2	Santé publique	247
8.	REFERENCES	247

1. INTRODUCTION

Aux termes du Protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique (Protocole "tellurique" de 1980), les Parties contractantes prennent toutes mesures appropriées pour prévenir, réduire, combattre et maîtriser la pollution dans la zone de la mer Méditerranée due aux déversements par les fleuves, les établissements côtiers ou les émissaires, ou émanant de toute autre source terrestre située sur leur territoire.

L'Article 6 dudit Protocole stipule que:

- Les Parties s'engagent à réduire rigoureusement la pollution d'origine tellurique de la zone du Protocole par les substances ou sources énumérées à l'annexe II du présent Protocole;
- A cette fin, elles élaborent et mettent en oeuvre, conjointement ou individuellement selon le cas, des programmes et mesures appropriées;
- Les rejets sont strictement subordonnés à la délivrance, par les autorités nationales compétentes, d'une autorisation tenant dûment compte des dispositions de l'annexe III du présent Protocole.

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

- Groupe I: comprend les éléments pour lesquels on dispose de renseignements suffisants aux fins de leur évaluation et de la préparation du document d'évaluation correspondant.
- Groupe II: comprend les éléments préoccupants et pour lesquels on devrait obtenir dans un proche avenir des renseignements complémentaires permettant une évaluation correcte et la préparation du document d'évaluation correspondant.
- Groupe III: comprend les éléments pour lesquels les renseignements restreints dont on dispose indiquent qu'ils sont peu préoccupants et qu'ils ne nécessitent pas de mesures à l'heure actuelle.

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

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

- sources, points d'entrée et quantités des charges de pollution pour les rejets industriels, municipaux et autres atteignant la mer Méditerranée;
- niveaux de pollution;
- effets de la pollution;
- mesures juridiques, administratives et techniques existant actuellement aux niveaux national et international.

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

La version préliminaire de ce document (UNEP(OCA)/MED WG.66/Inf.3) a été présenté à la réunion conjointe du Comité scientifique et technique et du Comité Socio-économique en 1993, en demandant aux délégations de soumettre leurs observations en vue de l'améliorer, notamment les renseignements sur les sources et sur les dispositions juridiques relatives à la lutte antipollution existant dans les pays. Tous les documents reçus ont été pris en compte lors de l'élaboration d'une nouvelle version (document UNEP(OCA)/MED WG.89/Inf.3) qui a été présentée à la réunion conjointe du Comité scientifique et technique et du Comité socio-économique en 1995. Des observations supplémentaires sont intégrées dans le présent document qui a été présenté à la réunion des coordonnateurs nationaux pour le MED POL (Athènes, 18-22 mars 1996) sous la cote UNEP(OCA)/MED WG.104/Inf.4, et à la réunion des Points Focaux du PAM (6-10 mai 1996) et la réunion extraordinaire des Parties contractantes à la Convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution et à ses Protocoles (Montpellier, 1-4 juillet 1996) sous la cote UNEP(OCA)/MED WG.111/Inf.3.

Des documents d'évaluation ont déjà été établis pour les neuf groupes de substances figurant à l'annexe I du Protocole tellurique de 1980, ainsi que pour les micro-organismes pathogènes qui figurent à l'annexe II. Le présent document est le premier document d'évaluation concernant les éléments et composés énumérés à la rubrique 1 de l'annexe II et auxquels s'applique l'article 6 du Protocole tellurique. Les mesures proposées qui ont été adoptées à la réunion extraordinaire des Parties contractantes à la Convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution et à ses Protocoles (Montpellier, 1-4 juillet 1996) visent à limiter les apports de cuivre et de zinc dans le milieu marin. Elles énoncent des valeurs limites pour les rejets ainsi que des objectifs de qualité pour l'eau de mer.

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

2.1 Sources naturelles

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

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

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

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

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

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

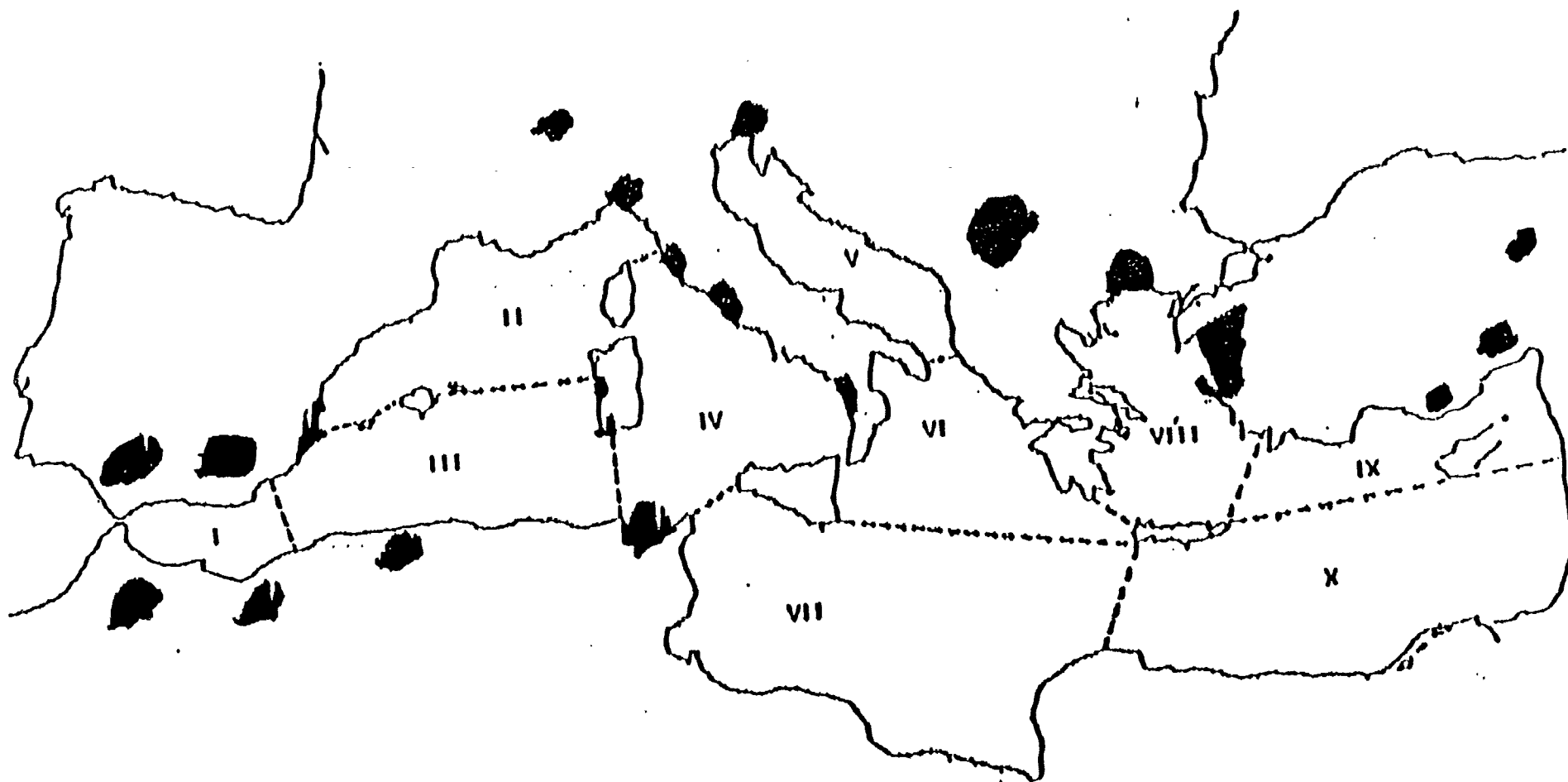


Fig. 1 Zones d'activités extractives de zinc, de cuivre et de plomb dans les régions MED POL

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

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

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

2.2 Sources anthropiques

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

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

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

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

2.2.1 Modalités des apports et charges

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

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

2.2.2 Apports des cours d'eau

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

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

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

- a. **Eaux usées domestiques.** L'évaluation se fondait sur des données telles que la densité de la population résidante, le tourisme et l'industrie. Des mesures directes des concentrations en métaux lourds et du débit des eaux usées domestiques n'ont été disponibles que dans quelques cas.
- b. **Eaux usées industrielles.** Pour l'évaluation des apports de zinc et de quelques autres métaux lourds (mais non pour le cuivre) provenant des eaux usées industrielles, on a utilisé une méthode souple. Chaque fois qu'on disposait de données analytiques sur les concentrations en métaux lourds dans les effluents industriels, elles servaient, en les combinant aux débits d'eaux usées, à calculer les apports. Quand on ne disposait pas de ces données, on avait recours à des renseignements indirects comme les chiffres de la production, de la consommation d'eau et du nombre d'employés. Lors de la collecte de l'information sur les charges de zinc dans les effluents industriels, on s'est heurté aux problèmes ci-après:
 - i) Les renseignements sur l'emplacement exact des établissements industriels par rapport au linéaire côtier manquaient souvent.
 - ii) Les industries n'étaient pas classées de manière cohérente.

- iii) Les données sur les contaminants en traces dans les eaux usées étaient rares.
 - iv) Les systèmes de notification n'étaient pas comparables d'un pays à l'autre.
- c. **Rejets des cours d'eau.** Les cours d'eau faisaient très rarement l'objet d'une surveillance continue pour les concentrations en métaux lourds. Le traitement préalable des échantillons et les techniques d'analyse utilisées étaient très variables selon les pays, rendant ainsi les comparaisons difficiles. Des concentrations moyennes en polluants et des rejets moyens d'eau étaient disponibles pour 30 des 68 fleuves importants de la Méditerranée. Pour les 38 fleuves restants, les apports de métaux lourds ont été estimés par extrapolation.
- d. **Les apports atmosphériques** n'étaient pas inclus dans le projet sus-mentionné. On s'emploiera, à la section 2.3 du présent rapport, de résumer les données existantes sur les apports atmosphériques de zinc et de cuivre en Méditerranée.

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

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

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

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

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

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

Tableau 1

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

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

Tableau 2

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

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

Tableau 3

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

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

^a Données tirées de Martin et al. (1987)

^b Données tirées de Morley et al. (1990)

^c Données tirées de Morley, communication personnelle

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

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

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

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

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

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

Elbraz-Ponlichat et al. (1990) et Martin et al. (sous presse) ont déterminé le cuivre complexé en Méditerranée occidentale au moyen d'un SEP-PAK au C₁₈. En juillet 1989, avril 1990 et février 1992, 20 à 35% de la fraction (hydrophobe) de cuivre extractable au SEP-PAK ont été décelés dans les eaux superficielles (0,4 à 0,8 nM) du golfe du Lion. A toutes les stations, le pourcentage de la fraction hydrophobe dans les eaux superficielles était aussi élevé que dans les eaux du fond, apparemment associé à la production primaire. Les profils verticaux indiquent que les concentrations maximales correspondent soit au maximum de production primaire (Elbraz-Ponlichat et al., 1990) soit au maximum des produits de dégradation phytoplanctoniques (Martin et al., sous presse).

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

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

2.2.3.1 Exploitation minière du zinc et du cuivre

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

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

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

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

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

L'AOE/CCE (1977) a communiqué que la production annuelle de zinc extrait de minerais était d'environ 5x10⁶ tonnes pour l'ensemble du monde. Cependant, la production effective de zinc pourrait être bien plus élevée puisque le Bureau mondial des statistiques sur les métaux, dans son rapport de mars 1991, a publié un chiffre de 5,4 millions de tonnes pour la production minière de zinc en 1990, dont 5,2 millions de tonnes représentaient la production en fonderie/affinerie à travers le monde, mais à l'exclusion des pays à économie planifiée. De même, la production de cuivre a été de 7,2 millions de tonnes en 1990, dont 7,1 millions de tonnes représentaient la production en fonderie/affinerie. La répartition de la production et de la consommation en 1990 dans les diverses parties du monde est indiquées sur le tableau 4.

Tableau 4

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

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

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

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

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

Tableau 5

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

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

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

2.2.4 Utilisations industrielles

2.2.4.1 Zinc

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

(a) Production primaire et secondaire de métal

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

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

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

(b) Industries de galvanisation

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

Déchets

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

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

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

Le zingage d'une tonne de produit entraîne généralement le rejet de 0,4 kg de zinc dans un flux d'effluent d'environ 8 m³/h. Les bains, y compris les eaux de lavage et de rinçage, produisent 60 litres de déchets par m² de surface galvanisée dans une unité conçue pour réduire la consommation d'eau.

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

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

(c) Industries de galvanisation de l'acier

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

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

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

Les grandes installations de galvanisation produisent de 5 à 15 m³ de quantité totale de déchets par tonne de capacité d'acier galvanisé. Environ 5 à 10% de ces déchets correspondent aux déchets de fluxage, soit environ 1 m³ de déchets par tonne de capacité de production de l'établissement.

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

(d) Production de viscosse (rayonne)

Du zinc est rejeté lors du processus de production de la viscosse/rayonne; l'effluent peut contenir de 250 à 1000 mg l⁻¹ de zinc.

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

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

(f) Eau de refroidissement

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

(g) Production de peintures et vernis

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

(h) Divers

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

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

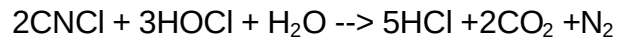
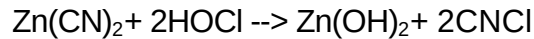
Traitement des déchets

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

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

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

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



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

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

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

Elimination des boues

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

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

Technologies d'épuration des eaux usées contenant du zinc

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

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

2.2.4.2 Cuivre

Principales industries

(a) Traitement du métal et galvanoplastie

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

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

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

Déchets

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

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

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

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

quelques cristaux monocliniques de $\text{Cu}(\text{CN})_2$ et de complexes tétraédriques dissous de cuivre monovalent $\text{CuK}_3(\text{CN})_4$ ainsi que KCN, NaCN et d'autres sels et métaux lourds. Les déchets sont fortement alcalins avec un pH entre 11 et 12.

Le procédé au cyanure alcalin produit 30 à 40 m³ de déchets par tonne de produit fini. Les déchets sont troubles et de couleur foncée, et ils contiennent des matières en suspension avec de petits cristaux également en suspension et sous forme de boue. Ils dégagent l'odeur caractéristique du cyanure de cuivre et doivent être maintenus à un pH alcalin pour prévenir l'émission de HCN. Les déchets peuvent contenir des huiles et d'autres métaux.

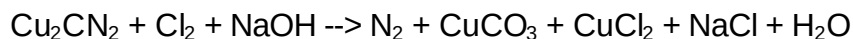
Le procédé au sulfate acide comporte une galvanoplastie dans des bains contenant 50 g l⁻¹ d'acide sulfurique et 200 g l⁻¹ de sulfate de cuivre. Dans de nombreux cas, on ajoute des mélasses de thiourée-dextrine. Toutes les substances utilisées dans les bains se retrouvent dans les déchets et dans les diverses solutions de rinçage. Ces procédés produisent 20 à 30 m³ de déchets par tonne de produit fini. Les résidus du procédé au sulfate acide sont limpides avec une couleur bleu clair caractéristique de CuSO_4 .

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

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

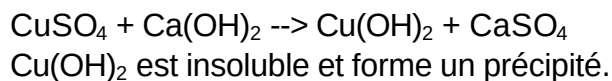
Traitement des déchets

Les déchets du procédé au cyanure alcalin peuvent être traités par des sels de fer pour donner le complexe $\text{Cu}_3\text{Fe}(\text{CN})_4\text{SO}_4$ qui est alors éliminé par précipitation et sédimentation. Un autre traitement consiste à utiliser du chlore actif, et l'on a alors la réaction (non stoechiométrique):



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

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



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

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

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

(b) Traitement des conducteurs électriques

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

Déchets

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

Environ 2 à 5 m³ de déchets sont produits par tonne de conducteurs traités. La réduction du débit, qui est souhaitable pour la récupération du cuivre, peut diminuer cette quantité à 1,5 - 2,5 m³ par tonne de conducteurs. Les déchets bruts contiennent de 50 à 100 mg l⁻¹ de sulfate de cuivre et de 50 à 100 mg l⁻¹ de carbonate de cuivre.

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

Traitement des déchets

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

(c) Industries des ornements en cuivre

Les ornements, bijoux et souvenirs en cuivre sont "noircis" dans des ateliers ou des unités plus importantes. Bien que d'une taille réduite, ce secteur industriel génère une quantité importante de déchets car il est difficile de le contrôler. Les produits en cuivre enduits sont lavés à l'acide sulfurique et à des formes réduites de soufre et de sulfure contenant des substances telles que $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, K_2S .

Déchets

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

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

Traitement des déchets

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

(d) Industrie des circuits imprimés électroniques

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

Déchets

Environ 15 à 30 m³ de déchets sont produits par mètre carré de circuits imprimés. Le cuivre rejeté dans les déchets pourrait atteindre 2 à 4 kg par m² de circuits imprimés. Les déchets contiennent principalement du cuivre associé à d'autres métaux comme le chrome, l'étain, le zinc, le nickel et le cadmium. Le décapage des éléments de cuivre par l'acide chromique génère un déchet particulièrement problématique qui renferme un mélange acide de CuCrO₄, Cu₂CrO₄ et CrO₄. Les déchets provenant des bains de galvanoplastie et des eaux de rinçage stationnaire peuvent contenir de 80 à 150 g l⁻¹ de cuivre, alors que les déchets totaux de l'usine peuvent en contenir de 100 à 250 mg l⁻¹. Le déchet est habituellement une solution acide, bleuâtre et claire, qui est rejeté en discontinu par les petits établissements. Dans les établissements importants, le rejet est pratiquement continu avec des pics occasionnels de concentration dus à des écoulements, aux eaux de vidange et de nettoyage.

Traitement des déchets

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

(e) Autres industries dont les déchets contiennent du cuivre

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

2.2.5 Eaux usées et boues résiduelles

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

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

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

2.2.6 Liaison du zinc et du cuivre dans les boues

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.3 Apports atmosphériques de zinc et de cuivre en Méditerranée

2.3.1 Données relatives aux concentrations et aux flux

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

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

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

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

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

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

Bergametti (1987) a estimé un flux de 40×10^3 tonnes/an de zinc pour l'ensemble du bassin en se fondant sur une surveillance continue effectuée à une station permanente du bassin occidental, pendant 9 mois, en 1985.

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

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

Tableau 6

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

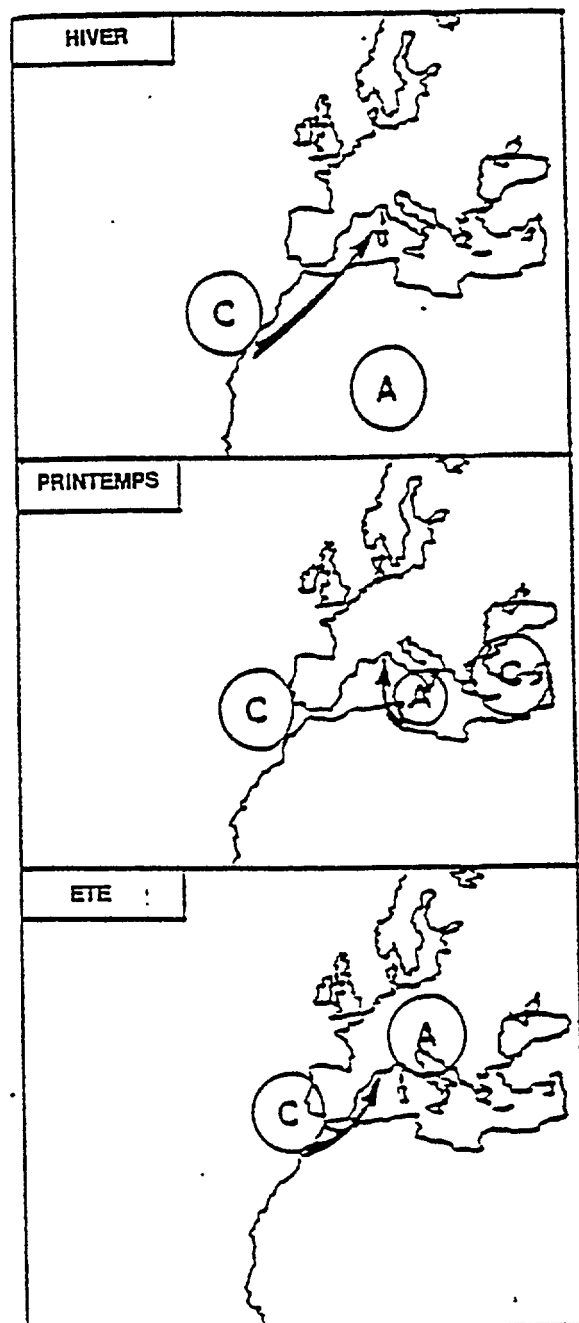


Fig. 2 Situations météorologiques favorables au transfert de poussières à la mer Méditerranée occidentale (A: haute pression; C: basse pression; la flèche indique la direction de l'écoulement d'air). D'après Bergametti et al. (1989a)

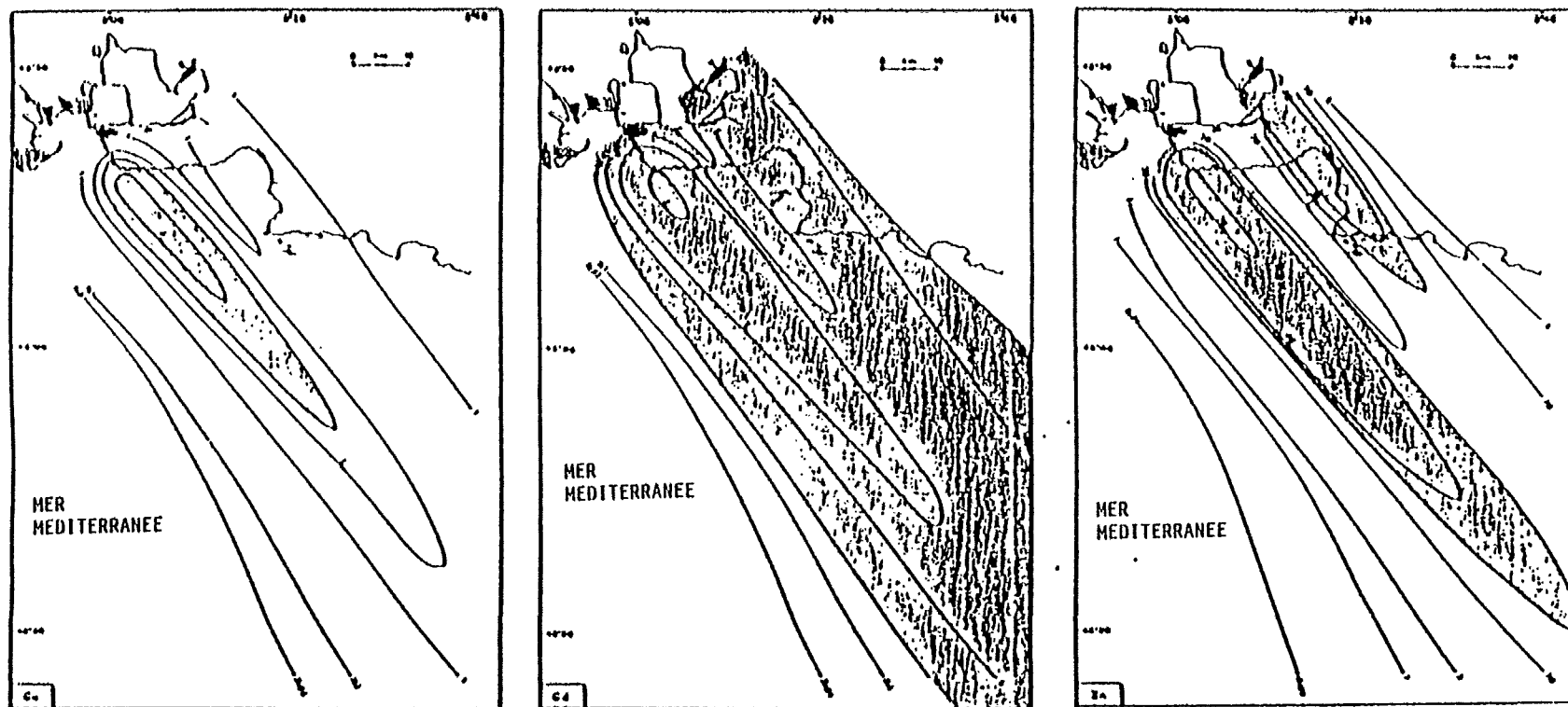


Fig. 3 Moyenne calculée de dépôt sec quotidien de cuivre et de zinc au-dessus de la mer. Résultats d'après le modèle (en $\mu\text{g m}^{-2} \text{j}^{-1}$) avec un vent nord-nord-ouest dominant (Gomes et al., 1988)

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

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

$$\begin{array}{lll} \mu = 5 \text{ m s}^{-1}, F_{\text{max}_{40}} \dots\dots\dots 45,2 & F_{\text{max}_{130}} \dots\dots\dots 15,2 \\ \mu = 13 \text{ m s}^{-1}, F_{\text{max}_{40}} \dots\dots\dots 36,4 & F_{\text{max}_{130}} \dots\dots\dots 13,5 \end{array}$$

où:

μ = vitesse moyenne du vent sur l'année

F_{max} = distance à la zone d'origine du site auquel a eu lieu la mesure (40km, 130km)

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

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

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

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

total moyen de zinc à la surface de la mer Méditerranée est d'environ $42,5 \times 10^3$ tonnes/an.

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

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

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

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

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

2.4 Résumé et conclusions

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

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

Tableau 7

Charges de zinc et de cuivre (en tonnes x 10³ par an).

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

(a) PNUE/CEE(ONU)/ONUDI/FAO/UNESCO/OMS/AIEA (1984)

(b) Dorten *et al.* (1991)

(c) Scoullou, données non publiées

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

apports atmosphériques sont également considérablement plus élevés que les déversements côtiers et directs, et ils pourraient ainsi avoir des effets marqués sur les concentrations dans les eaux littorales, voire dans les sédiments en mer profonde.

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

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

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

3. NIVEAUX DE ZINC ET DE CUIVRE EN MEDITERRANEE

3.1 Assurance qualité des données et interétalonnage

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

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

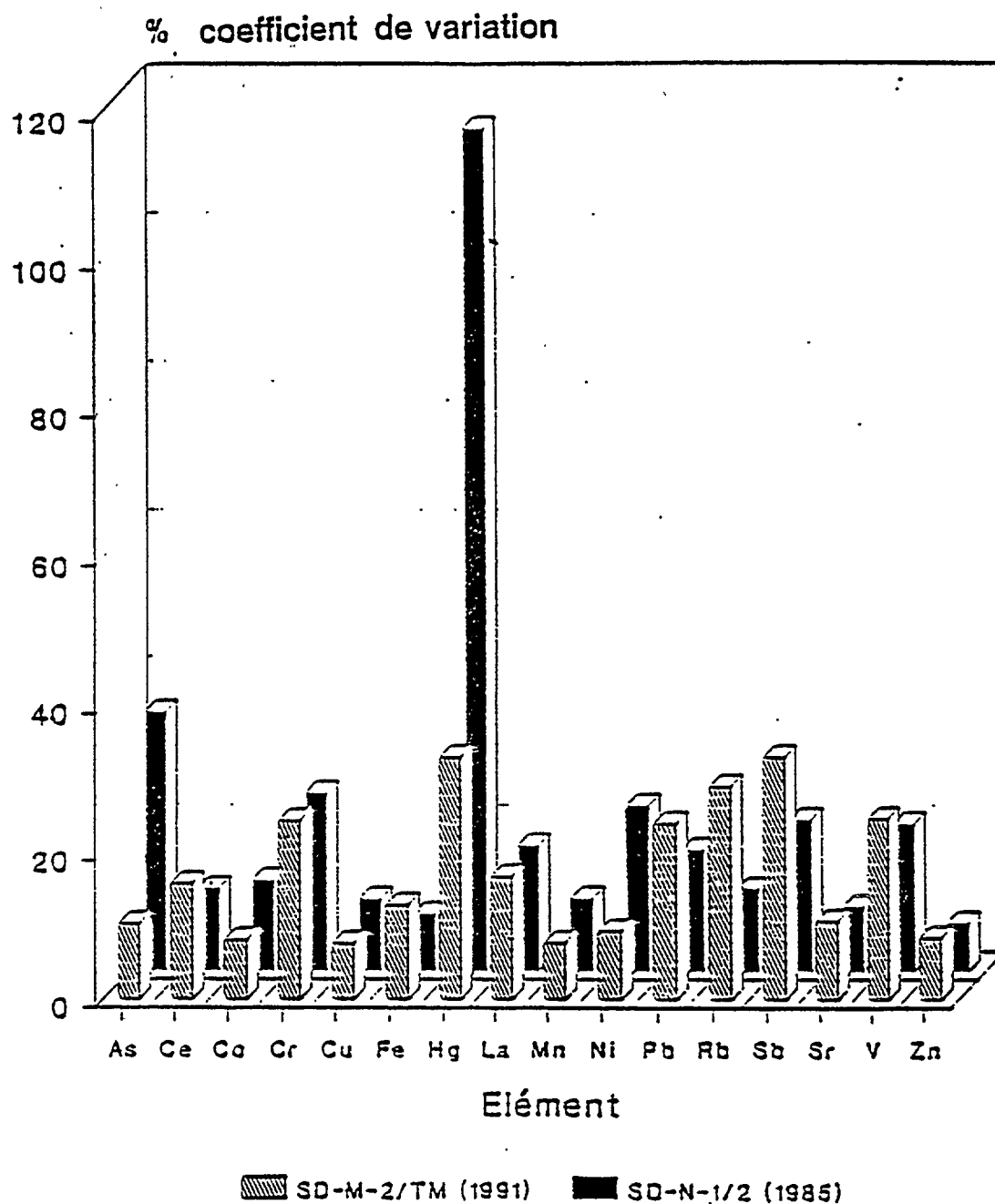
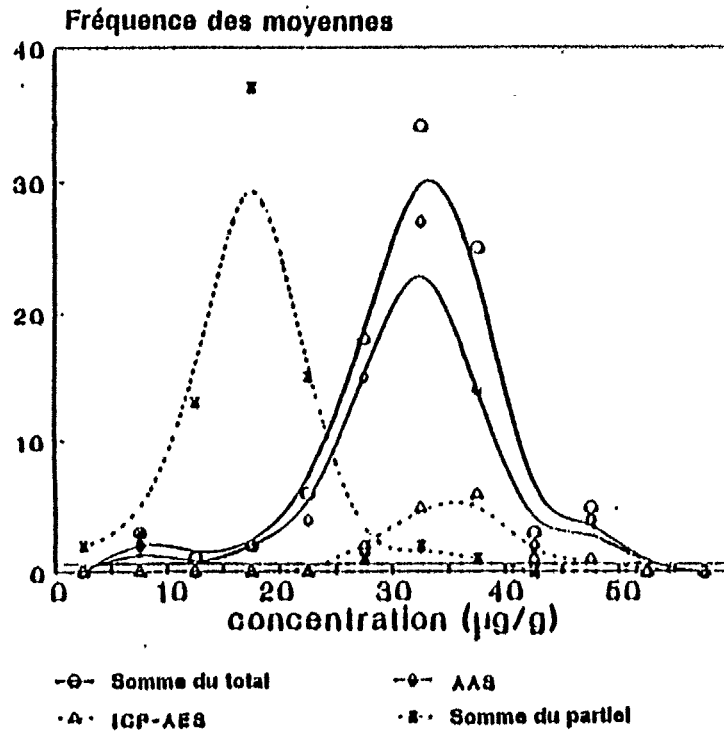


Fig. 4 Qualité des données pour divers métaux dans les sédiments de zones pélagiques; deux intercomparaisons

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

Cuivre SD-M-2/TM

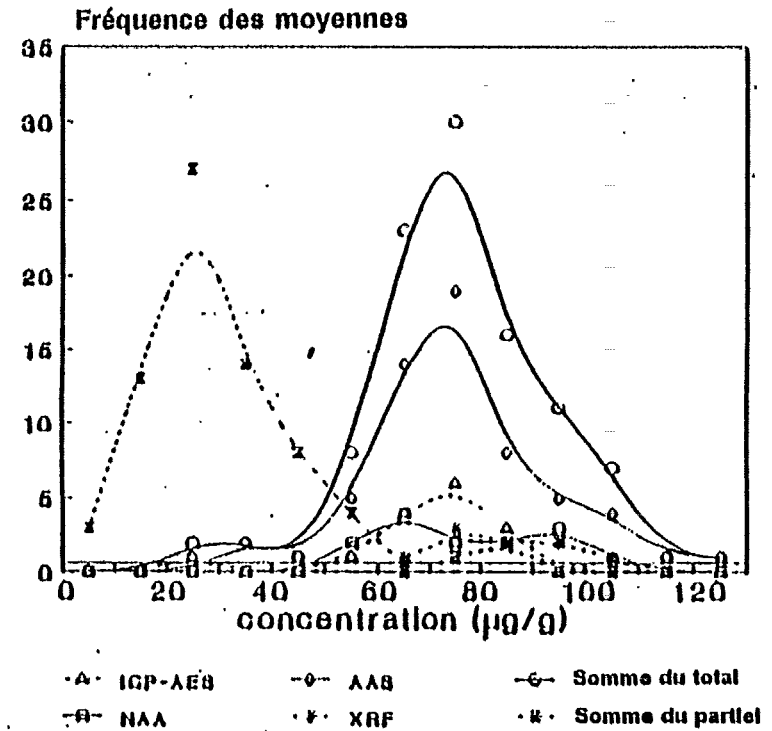
Analyses de l'élément total et partiel



Les intervalles de fréquence sont de $5 \mu\text{g g}^{-1}$

Zinc SD-M-2/TM

Analyses de l'élément total et partiel



Les intervalles de fréquence sont de $10 \mu\text{g g}^{-1}$

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

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

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

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

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

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

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

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

3.2 Le zinc et le cuivre dans l'atmosphère

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3.3.1 Niveaux de zinc

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

Tableau 8

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

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

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

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

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

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

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

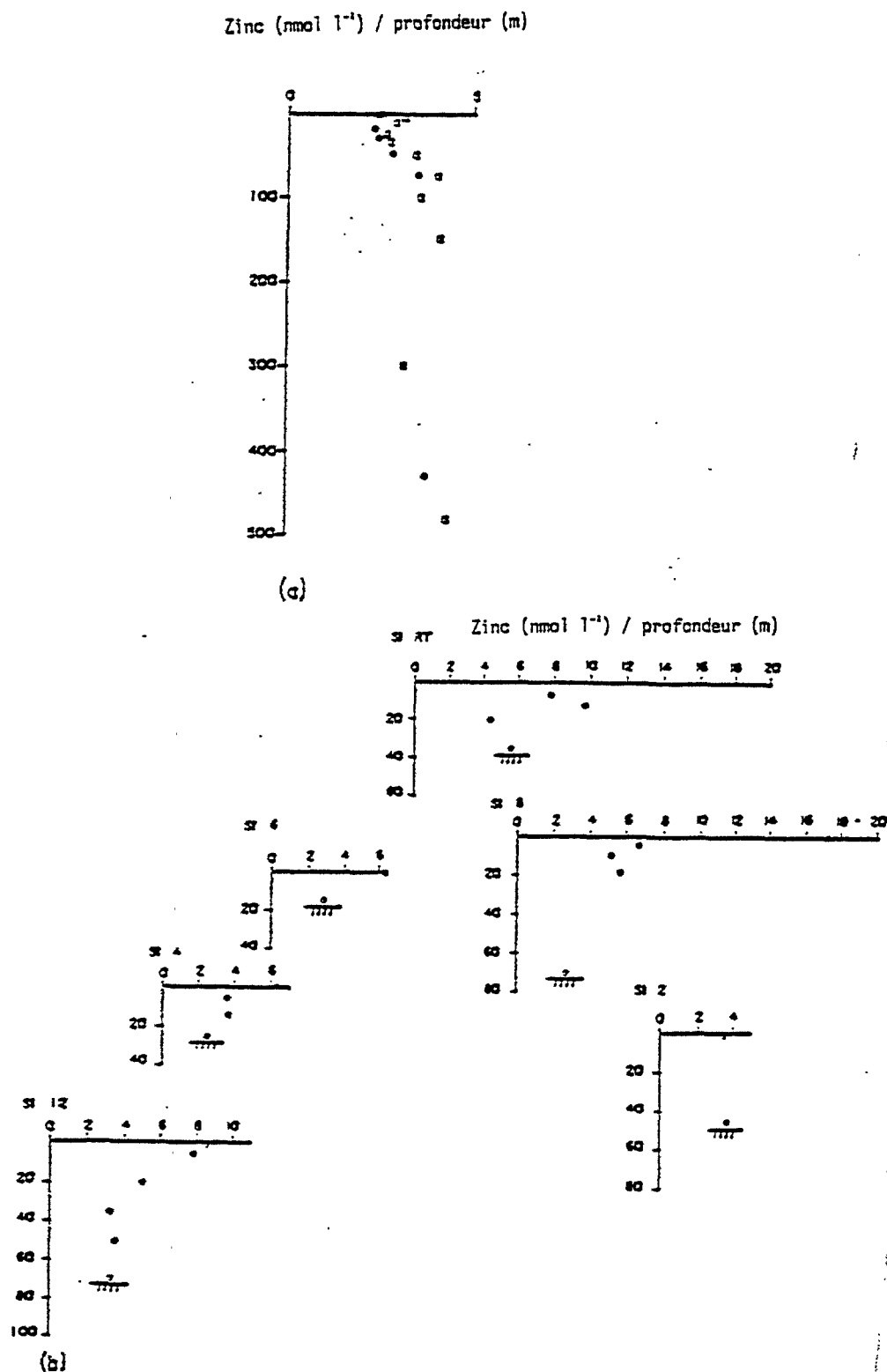


Fig. 6

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

3.3.2 Niveaux de cuivre

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

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

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

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

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

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

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

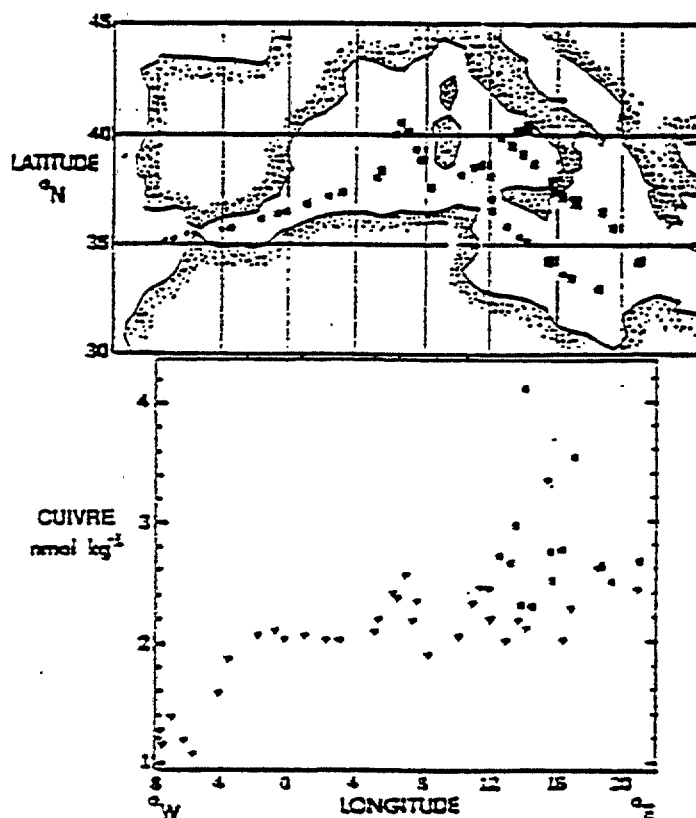


Fig. 7 a) Concentration en cuivre en Méditerranée. Longueur du périmètre symbole proportionnelle à la concentration. b) Concentrations en cuivre effectives en nmols (1 nmol = 0,063 $\mu\text{g Cu}$). (D'après Spivack et al., 1983)

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

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

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

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

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

Bien qu'on ne puisse encore établir nettement si les concentrations en cuivre plus élevées des eaux de surface proviennent de sources naturelles ou anthropiques, leur maintien dans les couches de surface de la Méditerranée est très vraisemblablement imputable à l'élimination inopérante des éléments-traces par les organismes et au faible degré de recyclage des éléments nutritifs au sein de la Méditerranée. Les atomes de phosphore, par exemple, paraissent ne se recycler que cinq fois avant de quitter la Méditerranée par le courant de sortie, ce qui signifie que cet atome a vingt fois moins de chances d'éliminer des éléments-traces de la Méditerranée par comparaison avec celui du large océanique (Boyle et al., 1985). Il s'agit là d'un phénomène qui, s'il se confirme, semble constituer l'une des causes premières de l'enrichissement observé en cuivre et autres métaux en Méditerranée.

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

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

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

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

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

3.4 Le zinc et cuivre dans les sédiments

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

Les processus de sédimentation déposent les métaux lourds contenus dans les particules d'origine anthropique, avec des matières terrigènes et biogènes, sur le fond de la mer. Ces processus sont très importants dans les deltas fluviaux, de même que dans les autres zones recevant des rejets d'eaux usées domestiques et d'effluents industriels, de boues et de déchets solides. Une autre contribution aux sédiments, relativement peu étudiée, est celle des particules et aérosols atmosphériques. Les teneurs en métaux lourds des sédiments dépendent donc non seulement des apports polluants mais aussi d'autres facteurs tels que les niveaux de fond naturels de la zone et de son bassin versant, la géomorphologie, la circulation d'eau prévalante, la teneur en carbone organique, les caractères minéralogiques et la granulométrie des constituants sédimentaires, et les vitesses de sédimentation.

Les concentrations en zinc et en cuivre décelées dans les sédiments dépendent en partie de la méthode d'analyse utilisée. La première phase consiste en la solubilisation de l'échantillon. Divers chercheurs ont recouru à toute une série de réactifs, généralement acides pour les procédures allant de la solubilisation totale par HF-HClO₄-HNO₃ à l'extraction simple par HCl dilué. De plus, certains chercheurs analysent l'ensemble de l'échantillon sédimentaire, d'autres la fraction de moins de 200, 63 ou 5,5 µm. Il est manifeste que les données sur le zinc et le cuivre dans les sédiments ne sont pas aisément comparables en raison des diverses méthodologies utilisées.

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

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

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

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

Scoullas (1979, 1981) a étudié de manière étendue le partage du zinc et du cuivre entre les diverses fractions du sédiment en recourant à des méthodes d'extraction séquentielle sur une série de constituants physiquement séparés. Les particules de plus petite taille sont enrichies en zinc et en cuivre. La fraction facilement extractible lixiviée par MgCl₂ a été comparée avec la fraction inorganique, non fixée à la structure réticulaire, lixiviée par ARR (chlorhydrate d'hydroxylamine acétique), la fraction "organiquement" liée non fixée à la structure réticulaire (comprenant probablement aussi des sulfures) extraite par l'EDTA, et la totalité comprenant la fraction lithogène non lixiviable (extraite par HF et HNO₃).

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

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

Cosma *et al.* (1979, 1982, 1983) ont également eu recours à divers méthodes d'extraction pour l'analyse des sédiments. Des réactifs comme EDTA, NH_2OH , $\text{HCl-CH}_3\text{COOH}$ et 0,5N HCl peuvent extraire des quantités de cuivre allant de 10 à 48% du total. Lorsqu'on compare les valeurs obtenues par divers auteurs et qui sont récapitulées sur le tableau 9, il apparaît avec évidence que les concentrations en zinc et en cuivre varient dans une mesure importante, avec des concentrations extrêmement élevées relevées dans les sédiments côtiers de zones recevant des effluents industriels, des boues, des déchets solides et des eaux usées domestiques, et de faibles concentrations dans les zones reflétant les valeurs de fond en Méditerranée. Les concentrations communiquées par les chercheurs dépendent ainsi non seulement du degré effectif de pollution par les métaux lourds dans la zone, mais aussi des techniques d'extraction utilisées ainsi que de la proximité des stations vis-à-vis des apports de sources. Dans certains cas, les valeurs très élevées communiquées peuvent ne pas être représentatives de l'ensemble des zones

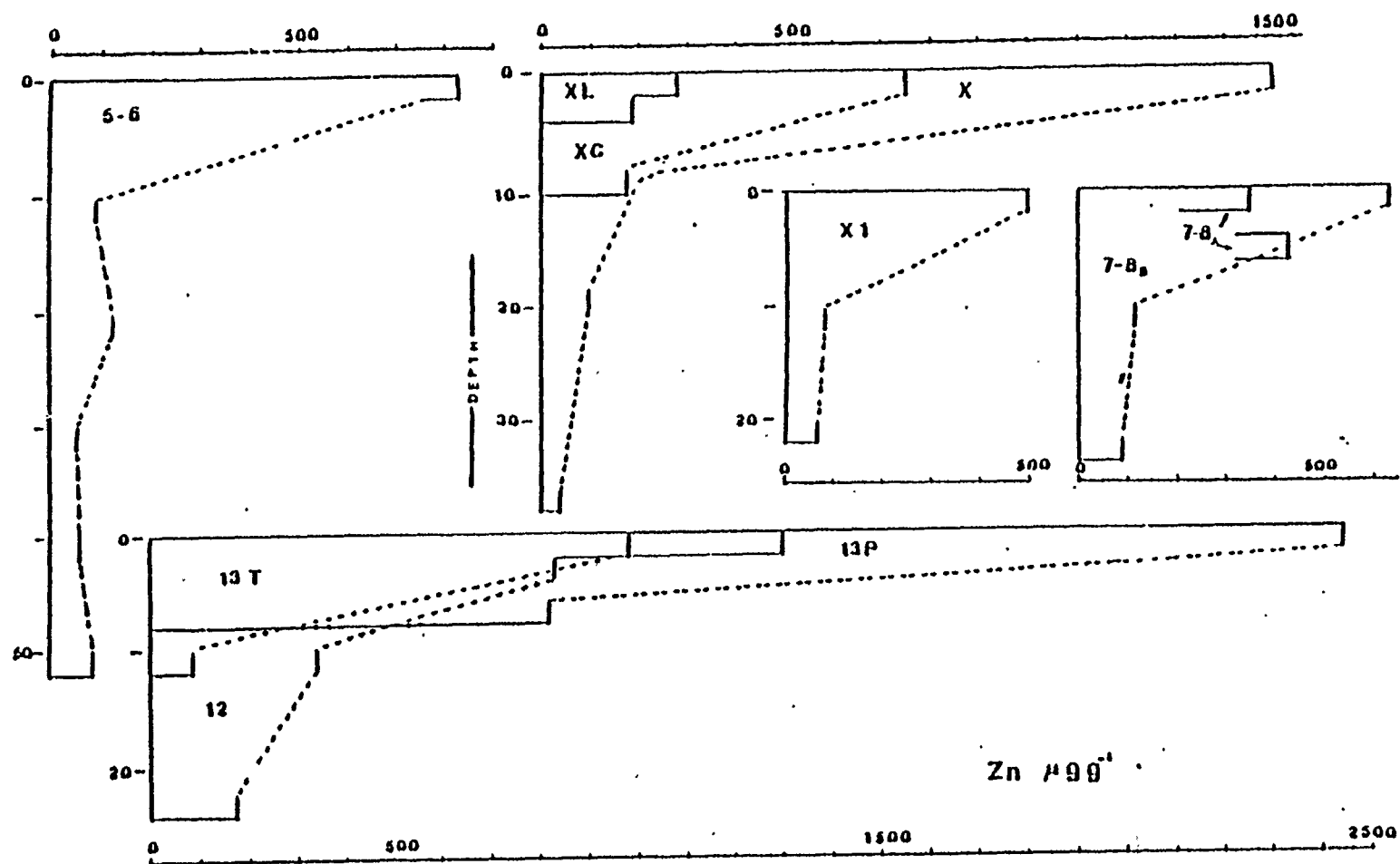


Fig. 8 Répartitions descendantes de zinc typiques pour des carottes sédimentaires prélevées dans la baie d'Eleusis (Scoullou, 1981)

Tableau 9

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

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

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

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

LOCALISATION	METHODE	Zn ($\mu\text{g g}^{-1}$ DW)			Cu ($\mu\text{g g}^{-1}$ DW)			REFERENCES
		moy.	min.	max.	moy.	min.	max.	
Erdemli, Turquie	HNO ₃ -HClO ₄ -HF	65			31			Balkas <i>et al.</i> (1979)
Alexandrie	-	180			48			El-Sokkary (1979)
Port d'Alexandrie	HNO ₃ -HCl	53			27			El-Sayed <i>et al.</i> (1981)
Port ouest d'Alexandrie	HNO ₃ -HClO ₄		23	470		30	1890	Saad <i>et al.</i> (1981)
Port est d'Alexandrie	-	53	12	174	-			El-Sayed <i>et al.</i> (1981)
Golfe de Veneta, Egypte	-	-				34	37	Angela <i>et al.</i> (1981)
Baie d'Aboukir, Egypte	HNO ₃	100			12			Saad <i>et al.</i> (1981)
Baie d'Aboukir, Egypte	HNO ₃ 2N	102		758	-			Saad <i>et al.</i> (1981)
Delta du Nil	HF-HNO ₃		2	120		5	77	Moussa (1983)
Delta du Nil	HCl 1N		20	100		6	74	Tomma <i>et al.</i> (1981)
Nil (plat. continent.)	-	48	20	100	-			Tomma <i>et al.</i> (1981)
Delta du Nil (pl. cont.)	HF-HNO ₃	89	2	119	33	5	77	Moussa (1983)
Nil	-	108	62	216	52	31	70	Emelyanov <i>et al.</i> (1978)
Delta du Nil (pl. cont.)	HF-HNO ₃	-			34			Moussa (1985)
(sable)	HF-HNO ₃	-			10			Moussa (1985)
(vase)	HF-HNO ₃	-			58			Moussa (1985)
Bassin de Cilicie	HF-HNO ₃ -HClO ₄		54	81		33	50	Ozkan <i>et al.</i> (1980)
Bassin de Cilicie	-	76			40			Shaw & Bush (1978)
Lac Brullus, Egypte	-	40	21	55	18	10	29	Moussa (1985)
Lac Mariout, Egypte	-		70	2960		16	500	Wahby (1979)
Lac Edku, Egypte	-	81			55			Moussa & El-Sayed (1990)
Lac Manzalah, Egypte	-		60	80	-			Abdel-Moati & Dowidar (1988)
Côte du Liban	<1,75mm, HNO ₃ -HClO ₄	60	13	155	-			Shiber (1980)
Baie de Haïfa (Israël)	<250 μm HNO ₃ conc.65%		7,8	97		1,3	36	Krumgalz & Fleisher (1985)
Baie de Haïfa (Israël)	NH ₂ OH.HCl-CH ₃ COOH	-			1,6			Roth & Hornung (1977)
Baie de Haïfa (Israël)	HNO ₃		68	105		41	78	Krumgalz <i>et al.</i> (1989)
Israël (littoral)	-		2,1	18	-			Contu <i>et al.</i> (1988)
Médit. orientale	-	-				5	50	Moussa (1977)
Littoral libyen	HNO ₃		2,3	27		8,7	42	Hamouda & Wilson (1989)
Baie de Mersin, Karaduvar	HNO ₃	152	66	466	23	9	50	Bodur & Ergin (1988)
Baie de Mersin, Pozcu	HNO ₃	96	25	209	16	8	26	Bodur & Ergin (1988)
Baie de Mersin, port	-	250			136			Ozkan (1978)
Baie de Mersin, Lamas	-	65			31			Ozkan (1978)

étudiées mais seulement d'une aire très réduite et circonscrite. L'importance scientifique de ces valeurs tient au fait qu'elles n'existent pas dans le milieu naturel, même si elles constituent des valeurs extrêmes ne représentant qu'une aire réduite au sein de sites fortement pollués.

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

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

Dans les carottes sédimentaires, les niveaux de zinc s'échelonnent habituellement entre 20 et $85 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s. Même dans des zones fortement polluées comme la baie d'Eleusis, le niveau de fond de la couche de subsurface pour le zinc total était inférieur à $20 \mu\text{g g}^{-1}$ (Scoullou, 1981). De fait, on peut considérer, s'agissant de la concentration de fond du zinc total dans les sédiments de la Méditerranée, que la valeur de $20 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s. représente une bonne approximation. De même, pour le cuivre, Frignani et Giordani (1983) ont communiqué des valeurs extrêmes de $10\text{-}44 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s., et Voutsinou-Taliadouri (1983) une moyenne de $20 \pm 7 \mu\text{g g}^{-1}$. L'analyse d'échantillons de carotte a donné des valeurs de cuivre total comprises entre 15 et $30 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s. (Scoullou, 1979; Cauwet et Monaco, 1983; Donazzolo *et al.*, 1984). Shaw et Bush (1978) ont communiqué des valeurs moyennes de $42 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s. pour le cuivre de sédiments de mer profonde du bassin de Cilicie. Les concentrations de fond du cuivre dans les sédiments de la Méditerranée se situent par conséquent dans un intervalle de 10 à $30 \mu\text{g g}^{-1}$ p.s. avec une moyenne couramment relevée de $15 \mu\text{g g}^{-1}$. Cependant, nombreux sont les auteurs, ayant utilisé des acides faibles pour l'extraction, à avoir signalé des concentrations considérablement plus basses, parfois jusqu'à moins de $1 \mu\text{g g}^{-1}$.

3.5 Niveaux de zinc et de cuivre dans les biotes

Les concentrations en zinc et en cuivre dans les biotes marins dépendent de facteurs environnementaux tels que les concentrations de ces métaux dans l'eau de mer et les sédiments, la position des organismes au sein de la chaîne alimentaire, leurs âge, poids et taille, la saison de l'échantillonnage et la forme structurale chimique de zinc et de cuivre à laquelle les organismes sont exposés. Le zinc et le

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

3.5.1 Le zinc et le cuivre dans le plancton

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

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

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

Les concentrations en cuivre et en zinc mesurées simultanément dans le plancton et les eaux de surface n'ont pas permis d'établir une nette corrélation avec les tendances géographiques, sauf pour une station du sud de la mer Ionienne où des concentrations en cuivre élevées ont coïncidé avec la valeur la plus élevée de cuivre dans l'eau de mer (0,74 µg l⁻¹) enregistrée le long du secteur de la croisière de Fowler. Bien qu'une partie de la variabilité spatiale des niveaux de métaux dans le microplancton puisse, incontestablement, être attribuée à des différences des concentrations en métaux dans l'eau de mer, une grande part de la variation devrait

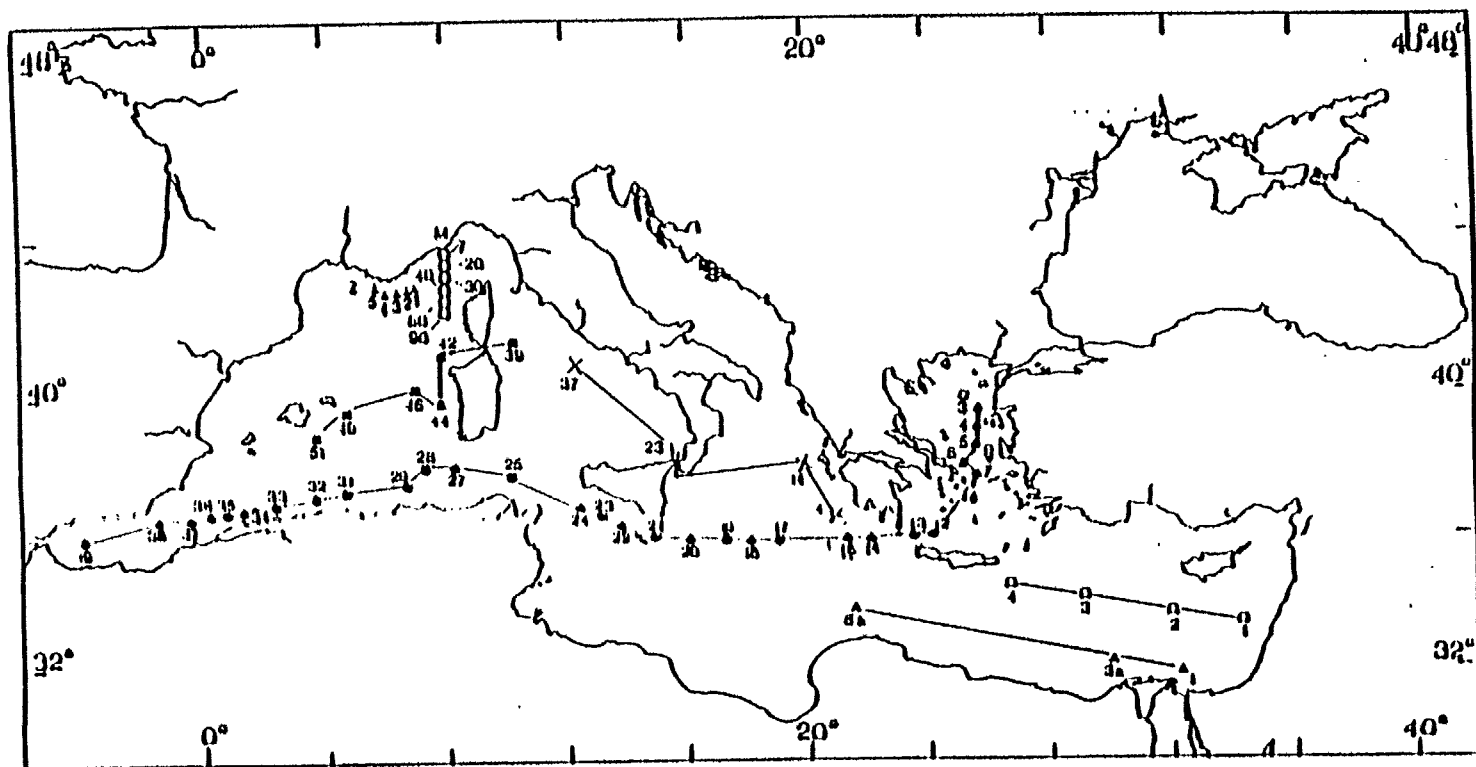


Fig. 9 Stations d'échantillonnage en Méditerranée. Chain 1975 (●), Shikmona 1977 (□), Atlantis II 1977 (Δ), Hayes 1977 (x), Cornide de Saavedra 1977 (■), transect de Monaco 1974 (○), transect de Hyères 1974 (Δ)

l'être à des différences naturelles de la composition en espèces dans l'ensemble de la Méditerranée. Par exemple, des échantillons du bassin sud-ouest de la Méditerranée prélevés par Fowler (1986) contenaient des nombres bien plus importants de diatomées que ceux recueillis en mer Egée et en mer Ionienne.

Tableau 10

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

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

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

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

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

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

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

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

Tableau 11

Concentrations en zinc et en cuivre dans le macroplancton pélagique.

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

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

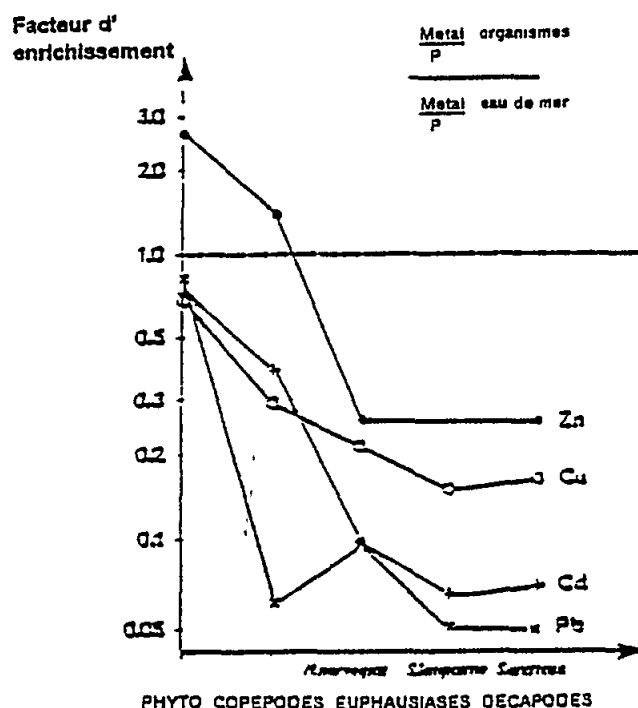


Fig. 10 Facteurs d'enrichissement basés sur le métal: rapports au phosphore, pour des organismes pélagiques (Roméo et Nicolas, 1986)

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

3.5.2 Algues

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

Tableau 12

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

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

a) Algues

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

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

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

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

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

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

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

b) Végétaux supérieurs

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

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

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

Tableau 13

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

Station	Zn	Cu
	µg g ⁻¹ (poids sec)	
<u>Le Pirée</u>		
P ₁	60,5 - 306,0 (*) (170 ± 58)	6,5 - 23,0 (**) (13,9 ± 4,8)
P ₂	49,8 - 1549,0 (*) (427 ± 453)	8,8 - 53,4(**) 18,0 ± 12,1)
<u>Aspropyrgos</u> (**)		
A ₁	82,6 - 509,0 (197,5 ± 130)	10,4 - 41,7 (19 ± 7,6)
A ₂	78,4 - 379,0 (224 ± 103)	3,7 - 35,0 (18 ± 8)
A ₃	33,0 - 621,0 (186 ± 159)	4,3 - 29,4 (14 ± 6,5)
<u>Loutropyrgos</u> (**)		
L ₁	44,5 - 805,0 (207 ± 193)	
L ₂	73,9 - 1293 (285 ± 363)	
L ₃	68,5 - 302,0 (127 ± 88)	
L ₄	45,2 - 258 (142 ± 68)	

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

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

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

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

Pour Jania rubens (avril) site 1: 7,2; site 2: 5,0

Pour Padina pavonica (avril) site 2: 3,2; (juillet) site 1: 10,4; site 2: 8,4

Pour Cystoseira sp. (avril) site 2: 2,2 et Liagora viscida (juillet) site 1: 9,8

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

3.5.3 Crustacés

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

Tableau 14

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

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

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

(2) D'après Fowler (1986) (concentrations en poids sec)

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

3.5.4 Mollusques

Mytilus galloprovincialis a été désigné comme espèce obligatoire dans le programme MED POL de surveillance continue, ce qui explique l'abondance de données sur cette espèce pour l'ensemble de la Méditerranée. Cependant, les concentrations chez la moule sont difficiles à comparer quand les échantillons sont prélevés en différents emplacements et à diverses saisons. Fowler et Oregioni (1976) ont étudié les variations des niveaux de métaux lourds chez Mytilus galloprovincialis et ont signalé que les concentrations maximales se rencontraient au printemps. Ils estiment que cela résulte vraisemblablement de l'état reproductif des

moules mais aussi des charges métalliques élevées de la phase particulaire de l'eau de mer occasionnées par l'augmentation du ruissellement pendant l'hiver. Majori et al. (1979) ainsi que Fowler (1985) ont fait état d'importantes variations des teneurs en métaux-traces de Mytilus galloprovincialis. Borchardt et al. (1988) suggèrent que la teneur en métaux des moules dépend fortement de la saison, de la taille et des conditions de l'organisme.

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

Tableau 15

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

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

Tableau 16

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

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

Tableau 17

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

Espèce	Zn	Cu	Région	Références
	$\mu\text{g g}^{-1}$ (poids sec)			
1. <u>Mytilus galloprovincialis</u>	97 - 644*	2,4 - 154	Mer Ligurienne Med II	Fowler & Oregioni (1976)
2. <u>Mytilus galloprovincialis</u>	87 - 137	6,2 - 9,8	Mer Adriatique MED V (golfe de Trieste)	Majori <u>et al.</u> (1979)
3. <u>Mytilus galloprovincialis</u>	12 - 87	4 - 5	Mer Egée (golfe Saronique)	Grimanis <u>et al.</u> (1979) Papadopoulou & Kanas (1976)
4. <u>Mytilus galloprovincialis</u>	336 - 452	36 - 64	Littoral turc Med VIII	Uysal (1979)
Données récentes:				
6. <u>Mytilus galloprovincialis</u> avril (période froide) juillet (période chaude)		4,1 - 10,9 5,2 - 15,6	Mer Ionienne Med VI (golfe Ambracique)	Panayotidis & Florou (1989)
7. <u>Mytilus galloprovincialis</u>	190 $\pm$ 44	15,0 $\pm$ 16,5	Etang de Berre/Fos (FR) MED II	Catsiki & Arnoux (1987)
8. <u>Murex trunculus</u>	540 $\pm$ 744	65 $\pm$ 21		
9. <u>Venerupis aurea</u>	119 $\pm$ 53	13,5 $\pm$ 7,5		
10. <u>Venus verrucosa</u> Branchies Masse viscérale "reste"	65 $\pm$ 20 81 $\pm$ 92 57 $\pm$ 1 93 $\pm$ 34	6,9 $\pm$ 1,7 9,2 $\pm$ 2,0 8,0 $\pm$ 2,0 7,0 $\pm$ 1,0	Port-Vendres/Roussillon (FR) MED II	Gnassia-Barelli <u>et al.</u> (1988)
11. <u>Perna perna</u> (L.)	243 $\pm$ 25 133 $\pm$ 26 174 $\pm$ 91	10,9 $\pm$ 1,0 13,1 $\pm$ 4,2 10,9 $\pm$ 1,4	Amiroute (Alger) (ALG) Chenoua (ALG) Sondja (ALG) MED III	Asso (1985)
12. <u>Donax trunculus</u>	126 $\pm$ 104**	21 $\pm$ 10	Toutes régions médit.	PNUE/FAO (1986a)

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

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

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

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

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

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

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

3.5.5 Poisson

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

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

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

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

Tableau 18

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

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

Tableau 19

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

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

Les concentrations en cuivre chez Mullus barbatus (voir tableau 19) varient largement de $0,0025$ à $2,7 \mu\text{g g}^{-1}$ (poids frais), avec des valeurs régionales moyennes comprises entre $0,38$ et $0,93 \mu\text{g g}^{-1}$ (poids frais) et une valeur pour l'ensemble de la

Méditerranée (444 échantillons) s'établissant à $0,4 \mu\text{g g}^{-1}$ (poids frais) avec un écart-type de 0,014.

Tableau 20

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

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

(*) Valeur moyenne

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

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

Il ressort nettement des données des tableaux 21 et 22 qu'on a affaire à de très amples variations d'une espèce à l'autre dans les concentrations en zinc et en cuivre. Pour la Méditerranée, on relève dans la bibliographie des valeurs moyennes de zinc aussi faibles que $2,9 \mu\text{g g}^{-1}$ poids frais pour Upeneus moluccensis et aussi élevées que $18,0 \pm 6,7 \mu\text{g g}^{-1}$ poids frais pour Engraulis encrasicolus, voire dépassant $30,0 \mu\text{g g}^{-1}$ (poids sec) pour Saurida undosquamis et Sphyraena sphyraena etc.

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

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

Valeurs extrêmes des concentrations en Cu en $\mu\text{g g}^{-1}$ poids sec			
	Nombre d'échantillons	Pér. froide	Pér. chaude
<u>Mullus barbatus</u> (L.)	13	1,0-2,0	1,4-2,6
<u>Sardina pilchardus</u> (W.)	10	2,0-2,3	2,6-4,0
<u>Mugil cephalus</u> (L.)	10	1,4-1,6	1,0-3,0
<u>Mugil auratus</u> (R.)	14	1,4-2,2	1,0-3,2

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

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

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

Tableau 21

Concentrations en zinc et en cuivre chez douze espèces de poisson
provenant de la partie la plus orientale de la Méditerranée.

Les valeurs extrêmes (avec les moyennes et écarts-types) sont
données pour les échantillons composites (C) et individuels (I).

Le nombre total de spécimens pour chaque échantillon est indiqué
entre parenthèses (d'après Hornung et Ramelow, 1987).

Espèce	Nombre d'échantil- lons	Gamme des longueurs (cm)	Zn	Cu
			$\mu\text{g g}^{-1}$ (poids sec)	
<u>Mullus barbatus</u>	C(35)	10,9-20,8	6,7 - 58,8 (22,0 $\pm$ 8,8)	0,9 - 14,7 (3,7 $\pm$ 3,0)
	I(24)	14,0-23,0	8,8 - 47,7 (20,6 $\pm$ 8,8)	0,02 - 5,3 (1,8 $\pm$ 1,3)
<u>Upeneus moluccensis</u>	C(15)	9,6-17,7	10,7 - 36,2 (19,3 $\pm$ 6,3)	0,48 - 8,32 (3,1 $\pm$ 2,7)
	I(17)	13,6-20,6	10,2 - 25,0 (16,8 $\pm$ 3,9)	(0,35 $\pm$ 3,46) (2,0 $\pm$ 0,8)
<u>Saurida undosquamis</u>	C(13)	17,0-30,0	11,3 - 20,0 (15,8 $\pm$ 2,4)	0,18 - 2,33 (1,4 $\pm$ 0,6)
	I(22)	13,1-31,5	10,6 - 30,0 (16,5 $\pm$ 5,1)	0,26 - 8,08 (1,5 $\pm$ 1,7)
<u>Pagellus erythrinus</u>	C(9)	13,7-17,1	13,4 - 34,5 (23,2 $\pm$ 6,0)	0,80 - 4,53 (2,2 $\pm$ 1,3)
	I(17)	12,2-20,2	10,0 - 32,3 (22,0 $\pm$ 6,1)	0,12 - 3,44 (1,5 $\pm$ 0,8)
<u>Pagellus acarne</u>	C(1)	13,8	19,5	2,53
	I(1)	16,2	11,1	2,80
<u>Sphyraena sphyraena</u>	C(2)	21,9-29,5	15,2 - 22,8	1,36 - 5,45
	I(3)	27,1-31,0	4,1 - 23,3	1,03 - 3,44
<u>Sphyraena chrysotaenia</u>	I(2)	26,7-26,7	12,9 - 20,8	3,12 - 3,74
<u>Chelidonich thyslucernus</u>	I(1)	17,9	21,2	3,64
<u>Boops boops</u>	C(3)	15,8-19,8	17,6 - 28,2	0,30 - 2,81
<u>Merluccius merluccius</u>	I(2)	19,4-22,2	15,9 - 12,1	1,50 - 2,40
<u>Trachurus mediterraneus</u>	C(5)	17,8-21,5	12,2 - 31,6	0,30 - 5,57
	I(3)	15,0-26,4	22,6 - 26,8	2,24 - 6,24
<u>Mullus surmuletus</u>	I(1)	13,4	15,0	2,75

Tableau 22

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

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

Tableau 23

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

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

3.5.6 Oiseaux et mammifères marins

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

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

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

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

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

Le tableau 26 permet de comparer les niveaux de métaux dans des espèces productrices primaires et des espèces herbivores. Le niveau de cuivre est considérablement plus élevé chez les gastropodes que dans leur nourriture, et la raison de cette différence reste inélucidée. Les concentrations en zinc sont du même ordre de grandeur chez les gastropodes brouteurs et E. serratus, et ils sont plus

faibles chez les deux autres espèces algales. L'aptitude des littorines et des troques à réguler la teneur en zinc de l'ensemble de leurs tissus mous a été établie, mais cette régulation se déclenche au-delà d'une certaine concentration-seuil dont le niveau diminue à mesure que se prolonge la durée d'exposition. De même, on a supposé que L. littoralis posséderait une certaine aptitude à réguler le cuivre et le zinc (Young, 1975; Bryan, 1983).

Tableau 24

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

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

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

Tableau 25

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

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

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

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

Tableau 26

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

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

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

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

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

Tableau 27

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

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

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

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

Tableau 28

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

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

3.7 Résumé et conclusions

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

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

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

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

4.1 Effets biochimiques

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

4.1.1 Fixation du zinc et effets sur les membranes cellulaires

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

Des études récentes ont démontré que des rapports corrects entre le zinc du milieu externe, le zinc lié aux membranes et le zinc du milieu interne sont indispensables au maintien de la structure et de la fonction des membranes cellulaires (Bettger et O'Dell, 1981). Les ions Zn stabilisent le plasma et les membranes internes, soit par liaison aux constituants structurels soit en prévenant

la peroxydation lipidique catalysée par des métaux (Chvapil, 1973). Voilà qui est important, par comparaison notamment avec d'autres métaux comme Cd et Pb qui réagissent avec les groupements phosphate des membranes à deux couches lipidiques avant d'être complexés par des ligands intracellulaires (George et Viarengo, 1984). En outre, chez le poisson, Hg et Cd sont capables de rompre l'équilibre ionique en altérant les caractères de perméabilité des membranes cellulaires.

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

Quand les métaux traversent la membrane cellulaire, ils réagissent avec le constituant cytosolique et sont habituellement complexés de diverses manières (par liaison sulfhydryle, chélation, formation de sels) à des composés cytosoliques tels que des ligands spécifiques à haute affinité (métallothionéines), des substrats, des produits de l'activité enzymatique ou des enzymes elles-mêmes.

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

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

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

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

Les variations de l'activité des enzymes qui catalysent essentiellement des réactions irréversibles (enzymes de restriction) paraissent mieux convenir pour obtenir des renseignements sur l'altération d'un aspect particulier du métabolisme intermédiaire puisqu'elles représentent le flux potentiel maximal en rapport avec la voie métabolique considérée. Les données sont restreintes, mais le cas décrit par Webb (1979) peut constituer un bon exemple. Il a été démontré que Cd altère le

métabolisme du glucose chez des animaux traités par des métaux en retentissant sur l'activité d'enzymes de restriction comme la glucose-6-phosphatase, la fructose-1, 6-diphosphatase, la pyruvate-carboxylase, etc.; toutefois, cet effet est obtenu surtout par l'altération de l'état hormonal des animaux. Ces constatations soulignent que l'on doit se montrer prudent dans l'interprétation des effets in vivo des métaux lourds.

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

La valeur de K_1 de la pyruvate-kinase pour Zn^{2+} à pH 7,6 est 1,0 et le zinc (tout comme le cadmium) a un effet inhibiteur prononcé sur son activité. Nevo et al. (1988) ont étudié des échantillons de la crevette Palaemon elegans et du gastropode marin Monodonta turbinata prélevés près de Shikmona, un site non pollué, au sud de la baie de Haïfa. Les animaux morts et les animaux vivants ont fait l'objet d'une étude électrophorétique; on a recherché chez Palaemon elegans les variations de la phosphoglucomutase (PGM) et chez Monodonta celles de la phosphoglucose-isomérase (PGI). On a constaté que le cuivre et le zinc à fortes concentrations inhibaient principalement le PGM-M (M=milieu de migration des isozymes alléomorphes) mais qu'à faibles doses (0,02 à 0,8 mg l⁻¹ dans le cas du cuivre) on enregistrait un effet activateur sur la même allozyme (un effet identique ayant été obtenu avec le PGI-M).

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

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

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

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

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

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

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

Flatou *et al.* (1985) ont déterminé le cuivre organiquement lié, isolé du foie de poissons lésés Sparus auratus et Dicentrarchus labrax provenant de la Méditerranée. Ils ont constaté que, pour S. auratus, 52,6 $\mu\text{g l}^{-1}$ de cuivre étaient liés aux composés de faible poids moléculaire (environ 6000), tandis que 34,7 et 22,1 $\mu\text{g l}^{-1}$ de cuivre étaient liés aux composés d'un poids moléculaire de 15000 et 25000 respectivement. La répartition était différente pour D. labrax: 18 $\mu\text{g l}^{-1}$ et 35 $\mu\text{g l}^{-1}$ étaient liés aux fractions d'un poids moléculaire de 8000 et 14000 respectivement. Les auteurs en ont conclu que les composés à faible poids moléculaires étaient très vraisemblablement des métallothionéines et/ou des polypeptides, tandis que ceux à poids moléculaires compris entre 10000 et 30000 pouvaient être des di-, tri- et tétramères de métallothionéines et des mélanges.

Les métallothionéines ont été également décelées dans les organismes de quelques organismes non contaminés; leur rôle physiologique pourrait être lié au contrôle du métabolisme du zinc et du cuivre, soit par la liaison de la quantité excédentaire de cations bivalents qui pénètrent dans la cellule soit en permettant la redistribution de ces éléments-traces essentiels entre les apoenzymes appropriées. Les métallothionéines ne sont habituellement pas saturées par un métal unique, mais 6 à 7 ions de Cu et Zn, et Cd, Hg et Ag, quand ils sont présents, coexistent sur la

même molécule. Dans les thionéines induites par Cd, le métal est lié à des résidus de cystéine par des liens trimercaptide, mais ce schéma sommaire d'interaction des métaux ne semble pas s'appliquer aux thionéines (Cu-Zn) ou (Cd-Cu-Zn) (Webb, 1979). Quand Cd, Hg ou Cu excédentaires pénètrent dans les cellules, ils sont capables d'évincer le zinc des thionéines (Zn-Cu) normalement présentes dans le cytosol (Viarengo et al., 1983a). Cet effet tampon de thionéines préexistantes représente une première étape du processus d'homéostasie des métaux lourds.

Tableau 29

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

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

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

4.1.5 Effets du cuivre et du zinc sur la biochimie lysosomiale

Les lysosomes, organites subcellulaires intervenant dans la dégradation des aliments fixés par endocytose dans la cellule et principalement dans la régulation de

la demi-vie des macromolécules (Moore et al., 1982) constituent l'une des cibles les plus intéressantes des métaux lourds.

Bien que le pH acide caractérisant le milieu interne de ces organites ne paraisse pas idéal pour l'accumulation des métaux, les données démontrent que les lysosomes sont les sites les plus importants de compartimentation des métaux dans la cellule (Sternleib et Goldfischer, 1976). Des études in vivo des effets du cuivre sur la glande digestive de la moule démontrent que l'une des premières altérations que l'on décèle au niveau lysosomal consiste en la perte de la stabilité de la membrane (Viarengo et al., 1981; Moore et al., 1984). La déstabilisation des membranes lysosomiales, dont le dommage pourrait avoir pour conséquence extrême la fuite des enzymes hydrolytiques dans le cytosol de la cellule, est généralement interprétée comme une activation dérégulée de l'activité catabolique des organites. Des études réalisées chez des mammifères indiquent toutefois qu'une diminution de la stabilité lysosomiale ne représente probablement qu'un stade initial provisoire de l'augmentation du catabolisme des protéines; le traitement d'animaux par Cd ou Hg peut entraîner une inhibition des enzymes protéolytiques lysosomiales comme la phosphatase acide et un allongement de la demi-vie des protéines cellulaires (Mego et Chain, 1975).

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

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

aussi de mieux appréhender le rôle du zinc dans la stabilité des membranes et dans la protection de l'activité enzymatique.

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

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

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

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

Différents systèmes de stockage et de détoxification des métaux lourds se sont toutefois développés, tout spécialement chez les invertébrés aquatiques, à savoir une compartimentation des métaux dans des vésicules limitées par une membrane ainsi que la formation de précipités intracellulaires inorganiques. Ces mécanismes de séquestration des métaux sont extrêmement importants dans l'homéostasie, chez de nombreux invertébrés, et la bibliographie relative a fait l'objet d'une synthèse par Coombs (1980).

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

4.1.6 Effets du cuivre et du zinc sur le réticulum endoplasmique

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

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

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

4.1.8 Résumé

Cet examen des effets biochimiques permet de mieux saisir les mécanismes utilisés par les organismes marins pour déplacer et détoxifier les ions Zn et Cu qui

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

4.2 Autres effets

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

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

4.2.1 Sur les algues

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

Caberi (1990) a utilisé des cultures matures, flottantes et libres d'Ulva lactuca. Dans trois mésocosmes, les concentrations en métaux-traces ont été ajustées à des niveaux élevés: de 30, 60, 300 fois supérieurs pour le zinc (soit entre 200 et $2000 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$) et de 10, 20, 100 fois supérieurs pour le cuivre (soit entre 15 et $150 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$) aux niveaux du milieu local, tandis que dans le quatrième (mésocosme de référence) les concentrations étaient maintenues à peu près à leurs niveaux naturels. Tous les autres facteurs (T, S‰, pH et OD) étaient maintenus identiques à ceux du milieu naturel de la zone. Cependant, l'existence des mésocosmes eux-mêmes a eu

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

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

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

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

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

4.2.2 Sur les crustacés

4.2.2.1 Zinc

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

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

Tableau 30

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

CONCENTRATION EN ZINC $\mu\text{g l}^{-1}$	TEMPS D'EXPOSITION			
	24h		48h	
	% EMERGES	% ECLOS	% EMERGES	% ECLOS
Témoins	$8,7 \pm 4,3$	$56,1 \pm 8,1$	$5,1 \pm 3,2$	$64,7 \pm 7,7$
$1360 \mu\text{g Zn Cl}_2 \text{ l}^{-1}$	$65,1 \pm 4,9$	$4,0 \pm 2,8$	$59,8 \pm 7,8$	$6,3 \pm 5,9$
$136 \mu\text{g ZnCl}_2 \text{ l}^{-1}$	$51,7 \pm 7,4$	$12,9 \pm 5,8$	$40,2 \pm 19$	$20,6 \pm 7,8$
$13,6 \mu\text{g ZnCl}_2 \text{ l}^{-1}$	$31,8 \pm 15,1$	$24,1 \pm 10,2$	$22,3 \pm 7,7$	$49,7 \pm 6,1$

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

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

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

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

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

4.2.2.2 Cuivre

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$\text{Cu} > \text{dispersants d'hydrocarbures} > \text{Cr} > \text{hydrocarbures}$

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

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

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

4.2.3 Sur les polychètes

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

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

4.2.4 Sur les échinodermes

On a observé une inhibition du développement larvaire de Paracentrotus lividus à une concentration en zinc de 30 µg l⁻¹ (Bernhard et Zattera, 1975).

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

4.2.5 Sur les mollusques

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

4.2.5.1 Effets sur l'enfouissement et la reptation

Amiard et Amiard-Triquet (1986) ont étudié les facteurs de pollution naturelle et métallique qui peuvent retentir sur l'activité d'enfouissement des mollusques bivalves Cardius edule (L.). Une inhibition partielle a été observée pour le cuivre et le zinc à des concentrations de 0,1 mg l⁻¹ et 2,5 mg l⁻¹ respectivement. Pour le cuivre, cette concentration est identique à la CL₅₀ 96h, tandis que pour le zinc elle est deux fois plus faible.

4.2.5.2 Effets sur la croissance de la coquille

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

4.2.5.3 Effets sur la fermeture des valves et la fréquence cardiaque

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

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

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

4.2.5.4 Effets sur les vitesses de filtration

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

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

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

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

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

Autres données

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

4.2.6 Sur le poisson

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

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

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

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

4.2.7 Résumé

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

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

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

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

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

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

Des effets nocifs du zinc sur les larves de mollusques peuvent se manifester à des niveaux $>40 \mu\text{g l}^{-1}$, tandis que pour le cuivre cette valeur est $>5 \mu\text{g l}^{-1}$. Cette dernière coïncide avec le niveau auquel la survie de juvéniles de crustacés a été réduite de 60% au 120^e jour d'exposition. Les effets du zinc sur le stade d'éclosion d'Artemia ont été décelés à des niveaux $>15 \mu\text{g ZnCl}_2 \text{ l}^{-1}$.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Tableau 31

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

Organisme	exposition			rétention tissu/pourcent/temps	taux d'épuration pourcent/temps	métabolite nom/quantité risque	citation (communiquée)
	voie	concent.	durée d'exposition				
humain (patients)	intraveineuse	100µCi	dose unique	foie:3,8%/174 jours	-	-	Siegel <u>et al.</u> , 1961 (FIRL, 1978 p.55)
humain (patients)	intraveineuse	100µCi	dose unique	<u>% dose/g tissu humide:</u> foie:0,061/1 jours, 0,015/71 jours rein:0,040/1 jours, 0,004/71 jours rate:0,012/1 jours 0,0002/71 jours poumon:0,004/1 jours 0,001/71 jours intestin:0,004/1 jours, estomac:0,01/1 jours, muscle du squelette 0,001/1 jours, 0,002/71 jours pancréas:0,011/1 jours, 0,001/71 jours surrénale:0,009/1 jours, 0,002/71 jours prostate:0,002/1 jours, 0,003/71 jours	- - -	-	Spencer <u>et al.</u> , 1965 (FIRL, 1978 p.57)
humain	orale	0,6-1,0µCi	-	50%/154 jours (âge: 29-48 ans)	-	-	Richmond <u>et al.</u> , 1962 (FIRL, 1978 p.57)
humain	intraveineuse	-	-	18%/30 jours dans les fèces, 1%/30 jours dans le urines	-	-	Prasad, 1966 (FIRL, 1978 p.57)
humain	orale	-	-	19-76% jours dans les fèces, 0,7-2,1%/15 jours dans les urines	-	-	Prasad, 1966 (FIRL, 1978 p.57)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

6.1 Les dispositions existantes au sein de la Convention de Barcelone

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

6.2 Dispositions réglementaires nationales

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

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

Plus concrètement:

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

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

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

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

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

Tableau 32

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

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

- (c) L'Italie a recommandé des limites pour les effluents industriels et urbains, soit 1,0 mg l⁻¹ de zinc rejeté dans les égouts publics, et 0,5 mg l⁻¹ de zinc rejeté dans les eaux de surface.
- (d) La République arabe libyenne a proposé des normes de 1,0 mg l⁻¹ de zinc pour les effluents rejetés dans les bassins d'eaux superficielles, pour l'usage direct dans l'agriculture, rejetés dans les nappes aquifères servant à l'approvisionnement en eau du public, et pour les effluents rejetés dans les réseaux d'assainissement urbains.

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

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

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

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

- a) La Communauté européenne, en tant que Partie contractante à la Convention de Barcelone a signé et ratifié la Convention en 1977 par décision 77/585/CEE du Conseil du 25.7.1977 (JO L 240/19.9.77) de même que les Protocoles y relatifs.
- b) Selon la Directive-cadre 76/464/CEE du Conseil du 4.5.1976 (JO L 129/18.5.76) concernant la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique de la Communauté, les Etats membres prennent les mesures nécessaires pour éliminer la pollution causée par les substances figurant dans la liste I (dite noire) de l'Annexe à la Directive et pour réduire la pollution causée par les substances figurant dans la liste II (dite grise) de l'Annexe parmi lesquelles figurent le zinc et le cuivre.
- c) La Directive 79/923/CEE du Conseil du 30.10.1979 (JO L 282/ 10.11.79) relative à la qualité requise des eaux conchylicoles vise à protéger et à améliorer la qualité des eaux côtières et des eaux saumâtres désignées par les Etats membres comme ayant besoin d'être protégées ou améliorées pour permettre la vie et la croissance des coquillages.

Aux termes de l'Annexe, il convient d'effectuer une surveillance au moins tous les six mois afin de déterminer, pour les deux métaux, les teneurs de l'eau et de la chair des mollusques/ crustacés en employant le procédé AAS. Selon la Directive, les concentrations ne doivent pas dépasser les niveaux affectant les mollusques/crustacés ou leurs larves.

Il convient de tenir compte de la possibilité d'effets synergiques du cuivre et du zinc avec les autres métaux de la liste (Ag, As, Cd, Cr, Hg, Ni et Pb). Aucune norme précise n'est fixée mais 100% des échantillons examinés doivent répondre aux dispositions précitées.

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

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

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

- l'eau de consommation humaine avec un niveau guide de $100 \mu\text{g l}^{-1}$ pour chacun d'eux, et
- les eaux de surface utilisées pour la production et l'eau destinée à la consommation humaine où les valeurs impératives et guides sont respectivement pour les deux métaux: Cu: $0,05 \text{ mg l}^{-1}$ et $0,02 \text{ mg l}^{-1}$, et Zn: 3 mg l^{-1} et $0,5 \text{ mg l}^{-1}$.

La réunion ministérielle des Commissions d'Oslo et de Paris a adopté la recommandation PARCOM 92/4 à sa réunion de Paris (21-22 septembre 1992) qui traite de la réduction des émissions par l'industrie de la galvanoplastie. Il est recommandé que soit assurée l'épuration des effluents de cette industrie en sorte que les concentrations des métaux ci-après ne dépassent pas les niveaux indiqués au tableau 33.

Lors de la même réunion, les ministres ont adopté la recommandation PARCOM 92/3 concernant la limitation de la pollution émanant de la nouvelle production secondaire d'acier et provenant de laminoirs. Il est recommandé que le flux d'eaux usées provenant du décapage et de la galvanisation soit réduit dans toute la mesure du possible. La concentration maximale de métaux dans les échantillons non filtrés des eaux de l'effluent est indiqué au tableau 34.

Tableau 33

Concentrations maximales autorisées pour les effluents épurés.

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

* Uniquement dans des cas justifiés, une concentration maximale de zinc de 2 mg l⁻¹ peut être autorisée

Tableau 34

Concentrations maximales dans les échantillons non filtrés des eaux de l'effluent.

Métal	Concentration (mg l ⁻¹)
Nickel	1,0
Chrome (total)	1,0
Chrome (VI)	0,1
Zinc	2,0
Cadmium	0,2

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

6.4.1 Protection de l'environnement

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

aussi faibles que $10 \mu\text{g l}^{-1}$ pour le zinc et $5 \mu\text{g l}^{-1}$ pour le cuivre seraient nocifs pour des organismes marine sensibles.

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

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

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

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

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

Jusqu'à présent, seules les formes dissoutes du zinc et du cuivre ont été prises en considération. Il a été accordé moins d'attention au rejet des métaux incorporés dans les matières particulières organiques et inorganiques. S'il est certain qu'une partie de ce métal devient ultérieurement biodisponible, on ne peut déterminer

dans quelle mesure c'est également le cas dans la colonne d'eau et dans divers types de sédiments. Ainsi s'explique, peut-être, qu'il n'existe pas de normes internationales pour les concentrations autorisées en zinc et en cuivre dans les déchets solides rejetés en mer. On relève une tendance à ce que les contrôles portent sur la charge totale de métal rejetée dans des zones particulières. Des déversements locaux notoires de matières solides fortement contaminées devraient faire l'objet d'une analyse détaillée dans le contexte de tous les caractères physiques, chimiques et biologiques pertinents du milieu environnant. Si le rejet de ces matières solides dans la zone de la Méditerranée pose un problème général, il convient alors d'envisager le calcul de concentrations limites appropriées pour les métaux et les procédures administratives requises pour le contrôle et l'application effective.

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

6.4.2 Protection de la santé publique

On a recours normalement à l'imposition légale de limites de concentration d'une substance dans les produits comestibles de la mer quand ces derniers constituent une source importante d'apport de ladite substance pour l'homme ou, si ce n'est pas le cas, une limite est habituellement associée à des limites complémentaires de concentration de la substance dans d'autres sources. Pour des raisons évidentes, ces limites sont destinées à protéger l'ensemble de la population, et elles se fondent à la fois sur la toxicité de la substance (exprimée par une valeur d'apport admissible consacrée) et sur la quantité consommée, en y intégrant un facteur de sécurité. Habituellement cette limite n'est pas censée garantir l'absence de tout effet adverse sur la santé d'individus ou de groupes de population consommant des quantités dépassant notablement les valeurs moyennes calculées, bien que l'utilisation d'un facteur de sécurité suffisamment élevé doive répondre à la majorité des cas. Pour des circonstances locales rares ou les habitudes d'individus de certains groupes à haut risque, des mesures distinctes doivent être prises.

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

Aucun pays méditerranéen ne paraît avoir une limite légale pour le cuivre ou le zinc dans les produits de la mer. Certains pays peuvent juger opportun, eu égard notamment à la tendance à une consommation croissante de poisson dans la région

par suite du développement intensif de l'aquaculture marine, d'imposer des restrictions, en particulier pour les espèces de produits de la mer ayant des concentrations relativement élevées en zinc ou en cuivre, ou étant susceptibles d'en avoir. Cependant, ces restrictions devraient être entièrement déterminées par les circonstances locales et prendre en compte les apports respectifs d'autres sources.

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

Le chapitre 2 a comporté un examen des données concernant la libération de zinc et de cuivre par les industries concernées, ainsi que par les effluents et les boues. On a également signalé que des huîtres et des moules polluées par du cuivre (comme à Schereningen, Pays-Bas, où ont été produites des huîtres "vertes" fortement contaminées par le cuivre) avaient abouti sur des marchés d'Europe et des Etats-Unis. Dans la partie comestible d'huîtres polluées du Japon (Nebeoka), on a relevé une concentration en cuivre de 320 à 687 mg kg⁻¹ poids humide; des huîtres inaltérées de la même région ne dépassaient pas 40-99 mg kg⁻¹. Nous n'avons pourtant connaissance d'aucun cas semblable d'huîtres polluées décelées en Méditerranée mais une enquête de courte durée pour surveiller les espèces commerciales au moment où elles atteignent les marchés aux poissons pourrait être fort utile pour les consommateurs de la région.

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

7. CONCLUSIONS FINALES

7.1 Ecosystèmes marins

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

- (a) la concentration en zinc dissous total dans l'eau de mer ne dépasse pas $10 \mu\text{g l}^{-1}$,
- (b) la concentration en cuivre dissous total dans l'eau de mer ne dépasse pas $5 \mu\text{g l}^{-1}$.

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

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

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

- (a) une concentration dans l'effluent de $1,0 \text{ mg l}^{-1}$ pour le zinc dissous total et une concentration de $0,5 \text{ mg l}^{-1}$ pour le cuivre dissous total devraient être fixées comme valeurs limites;
- (b) le déversoir de l'émissaire devrait être situé et sa configuration adaptée de manière à garantir une dilution minimale d'au moins par cent dans la zone de brassage attenante à l'émissaire;
- (c) l'efficacité des mesures antipollution devrait être vérifiée par la surveillance continue de la concentration de l'effluent; les valeurs limites établies au paragraphe a) ci-dessus ne devraient pas être dépassées par la moyenne arithmétique des déterminations obtenues pendant un an à une fréquence mensuelle. La prélèvement mensuel doit être représentatif du rejet sur une période de 24 heures.

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

7.2 Santé publique

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

- (a) la surveillance continue des espèces commercialisées de produits de la mer afin de déterminer leur teneur habituelle en zinc et en cuivre;
- (b) l'identification des zones où les concentrations effectives en cuivre et en zinc des espèces comestibles de produits de la mer pourraient poser un problème de santé, compte tenu de l'apport de ces métaux par d'autres sources;
- (c) l'imposition de limites légales de la teneur en cuivre et en zinc des produits de la mer dans lesdites zones (ou de toutes autres mesures restrictives jugées appropriées dans les conditions prédominantes) si la situation locale le réclame, y compris l'interdiction des activités d'aquaculture et de pêche dans ces zones;
- (d) la formulation et l'application de mesures prises à titre de conseil et de recommandation pour réglementer le type et la quantité de produits de la mer consommés par les groupes à haut risque si l'on considère que ces groupes ne sont pas suffisamment protégés par les mesures de caractère général prises au plan local.

8. REFERENCES

- Abdel-Moati, A.R. and N.M. Dowidar (1988), Trace elements status in surficial sediments of lake Manzaleh (Egypt). Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 31(2):68
- Abel, P.D. (1976), Effects of some pollutants on the filtration rates of Mytilus. Mar.Pollut.Bull., 7:228-231
- Added, A., F. Fernex et J.P. Mangin (1981), Répartition des oligoéléments métalliques dans les sédiments marins devant l'embouchure du grand Rhône. Diverses mobilités de transports. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):535-543
- Ahsanullah, M., D.S. Negilski and M.C. Mobley (1981a), Toxicity of zinc, cadmium and copper to the shrimp Gallinias australiensis. I. Effects of individual metals. Mar.Biol., 64:299-305

- Ahsanullah, M., D.S. Negilski and M.C. Mobley (1981b), Toxicity of zinc, cadmium and copper to the shrimp Gallinula australiensis. II. Accumulation of metals. Mar.Biol., 64:311-316
- Alpha, M., C. Caristi, G. Cimino and M. Ziino (1982), Heavy metals in Ionian and Tyrrhenian waters from a section of the Sicilian coast. Mar.Pollut.Bull., 13:399-400
- Amiard, J.C. and C. Amiard-Triquet (1986), Influence de différents facteurs écologiques et de contaminations métalliques expérimentales sur le comportement d'enfouissement de Cardium edule L. (Mollusques: Lamellibranches) [Cd, Cu, Pb, Zn] Water Air Soil Pollut., 27:117-130
- Amiard, J.C., C. Amiard-Triquet, B. Berthet and C. Metayer (1987), Comparative study of the patterns of bioaccumulation of essential (Cu, Zn) and non-essential (Cd, Pb) trace metals in various estuarine and coastal organisms. J.Exp.Mar.Biol.Ecol., 106:73-89
- Amiard-Triquet, C., C. Metayer and J.C. Amiard (1987), Etudes in situ et expérimentales de l'écotoxicologie de quatre métaux (Cd, Pb, Cu, Zn) chez des algues et des mollusques gastéropodes brouteurs. Water Air Soil Pollut., 34:11-30
- Amiel A.J. and J. Navrot (1978), Nearshore sediment pollution in Israel by trace metals derived from sewage effluent. Mar.Pollut.Bull., 9(1):10-14
- Angela, G., O. Donazzolo, O. Hieke Merlin, A.A. Menegasso Vitturi, A.A. Orio, G. Pavoni, G. Perin and S. Rabitti (1981), Heavy metal contents in bottom sediments from the Gulf of Venice and comparison of their nature. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):399-406
- Angelidis, M., A.P. Grimanis, D. Zafiropoulos and M. Vassilaki-Grimani (1981), Trace metals in sediments of Evoikos Gulf, Greece. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):413-418
- Angelidis, M., D. Zafiropoulos and A.P. Grimanis (1983), Hydrochloric acid extractable and residual trace element concentration in sediments around the Athens sewage outfall. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982): 339-343
- Apostolov, D., M. Iovchev, L. Kinova, I. Penev, E. Taskaev, A.P. Grimanis, G. Kanas, C. Papadopoulou, M. Vassilaki-Grimani and D. Zafiropoulos (1985), Studies of nine elements in flesh and liver of the fish Gobius niger from Varna Bay, Bulgaria, and Saronikos and Petalion Gulfs, Greece (First part). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):399-404
- Arnold, M. (1985), Géochimie et transport des aérosols métalliques au-dessus de la Méditerranée occidentale. Thèse de Doctorat es Sciences, Univ. de Paris, VII

- Arnold, M., A. Seghaier, D. Martin, P. Buat-Menard et R. Chesselet (1983), Géochimie de l'aérosol marin au-dessus de la Méditerranée occidentale. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):27-37
- Arnoux, A., J.L. Monod, J. Tatossian, A. Blanc and F. Oppetit (1981a), La pollution chimique des fonds du Gulf de Fos. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):447-458
- Arnoux, A., D. Bellan-Santini, J.L. Monod and J. Tatossian (1981b), Polluants minéraux et organiques dans les sédiments prélevés entre la Provence et la Corse (Mission Biomedé I.). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):423-432
- Arnoux, A.H., H. Chamley, D. Bellan-Santini, J. Talossian and C. Diana (1983), Etude minéralogique et chimique de sEdiments profonds de Méditerranée occidentale (Mission Biomedé II). Journ.Etud.Pollut. CIESM, 6(1982):385-394
- Asso, A. (1985), Etude des teneurs globales eu métaux lourds chez la moule Perna perna (L.) dans la region d' Alger. Variations de ces teneurs en fonction de quelques paramètres biologiques. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):411-415
- Aubert, M., R. Bittel, F. Laumond, M. Roméo, B. Donnier and M. Barelli (1974), Utilisation d'une chaine trophodynamique de type neritique à mollusque pour l'étude des transferts des polluants métalliques. Revue Int. Océanogr.Med., 33:7-29
- Aubert, M., P. Revillon, G. Flatau, J.Ph. Breittmayer and J. Aubert (1979), Métaux lourds en Méditerranée. Campagnes Océanographiques du C.E.R.B.O.M. 1965-1979. Rev.Int.Océan.Médec., Vol. 56-57, 304 p.
- Badie, C., A. Added, F. Fernex, F. Rapin and D. Span (1983), Determination de la part qui revient à la contamination dans l'apport en métaux par le Rhône. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):65-72
- Baffi, A., R. Dadone and R. Frache (1983), Heavy metals in inshore waters near Genoa. Mar.Pollut.Bull., 14:469-471
- Baffi, F., M. Fabiano, R. Frache et A. Dadone (1984), Determination des métaux lourds dans la mer Ligurienne . IV, Cd, Cu, Fe et Ni dans le filtre, dans le periculate et paramètres de l'environnement dans les eaux côtières Liguriennes. Chem.Ecol., 2:23-28
- Bagshaw, J.C., P. Rafiee, C.O. Matthews and T.H. Macrae (1986), Cadmium and zinc reversibly arrest development of Artemia lavrae. Bull.Environ. Contam.Toxicol., 37:289-296
- Balci, A. and M. Türko™lu (1993), Heavy metals in sediments from Izmir Bay, Turkey. Mar.Pollut.Bull., 26(2):106-107

- Balci, A. and F. Küçüksezgin (1994), Trace metal concentrations in surficial sediments from Eastern Aegean continental shelf. Chimica Acta Turcica, 22(1):97-101
- Baldwin, A., T.A. Brown, P.H.T. Beckett and G.E.P. Elliot (1983), The forms of combination of Cu and Zn in digested sewage sludge. Water Res., 17:1935-1944
- Balkas, T.I., I. Salihoglu, G. Tuncel, S. Turgul and G. Ramelow (1979), Trace metals and organochlorine residue content of Mullidae family fishes and sediments in the vicinity of Erdemli (İçel), Turkey. Journ.Etud. Pollut.CIESM, 4(1978):159-163
- Bei, F., E. Papathanassiou and V.A. Catsiki (1990), Heavy metal concentrations in selected marine species from Milos island (Aegean Sea). Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 32(1):126
- Benon, P., F. Blanc, B. Bourgade, P. David, R. Kantin, M. Leveau, J.-C. Romano and D. Sautriot (1978), Distribution of some heavy metals in the golf of Fos. Mar.Pollut.Bull., 9:71-75
- Bergametti, G (1987), Apport de matière par voie atmosphérique à la Méditerranée occidentale: Aspects géochimiques et météorologiques. Ph.D. Thesis, University of Paris 7, France, 1987, 296 p.
- Bergametti, G., A.L. Dutot, P. Buat-Menard, R. Lonso and E. Remoudaki (1989a), Seasonal variability of the elemental composition of atmospheric aerosol particles over the NW Mediterranean. Tellus, 41B:353-361
- Bergametti, G., L. Gomes, E. Remoudaki, M. Desbois, D. Martin and P. Buat-Menard (1989b), Present transport and deposition patterns of African dust to the NW Mediterranean. NATO EASY Series. Paleoclimatology and Paleometeorology: Modern and Past Patterns of Global Atmospheric Transport, edited by M. Leinen and M. Sarnthein, New York, Kluwer Academic Publishers, pp.227-252
- Berlin, A., M. Draper, E. Krug, R. Roi and M.Th. Van der Vennes (eds) (1989), The toxicity of chemicals. 1. Carcinogenicity. Summary reviews of the scientific evidence. Vol.1. CEC Industrial health and safety series, EUR 12029, Luxembourg, 147 p.
- Bernhard, M. (1983), Levels of trace metals in the Mediterranean. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):237-243
- Bernhard, M. and A. Zattera (1975), Major pollutants in the marine environment. In: Marine Pollution and Marine Waste Disposal, edited by Pearson and Frangipane, Oxford, England, Pergamon Press, 200 p.

- Bettger, W.J. and B.I. O'Dell (1981), A critical physiological role of zinc in the structure and function of biomembranes. Life Sci., 28:1425
- Blondi, M., E. Ghiara and R. Gragnani (1986), Trace element distribution in the major aquifers of the Apulian region (Italy). In: International conference Heavy metals in the environment, edited by T.D. Lekkas, Edinburgh, CEP Consultants, pp.100-102
- Bodur, M.N. and M. Ergin (1988), Heavy metal concentrations in recent inshore sediments from the Mersin Bay, Turkey, NE-Mediterranean. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 32(2):31
- Borchardt, T., S. Burchert, H. Hablitzel, L. Karbe and R. Zeitner (1988), Trace metal concentrations in mussels: comparison between estuarine, coastal and offshore regions in the southeastern North Sea from 1983 to 1986. Mar.Ecol.Progr.Ser., 42:17-31
- Bouquegneau, J.M. and M. Martoja (1982), La teneur en cuivre et son degré de complexation chez quatre Gastéropodes marins. Données sur le cadmium et le zinc. Oceanol.Acta, 5(2):219-228
- Boyle, E.A., F. Sclater and J.M. Edmond (1977), The distribution of dissolved copper in the Pacific. Earth Planet.Sci.Lett., 37:38-54
- Boyle, E.A., S.D. Chapnick, X.X. Bai and A. Spivack (1985), Trace metals enrichments in the Mediterranean Sea. Earth Planet.Sci.Lett., 74:405-419
- Braek, G.S., A. Jensen and A. Mohus (1976), Heavy metals tolerance of marine phytoplankton. III. Combined effects of copper and zinc ions on cultures of four common species. J.Exp.Mar.Biol.Ecol., 25:37-50
- Breder, R. (1987), Distribution of heavy metals in Ligurian and Tyrrhenian coastal waters, Mediterranean Sea. Sci.Total Environ., 60:197-212
- Breder, R., H.W. Nurnerg and M. Stoeppler (1981), Toxic trace metals levels in water and sediments from the estuaries of the southern Ligurian and northern Tyrrhenian coasts: a comparative study. Journ.Etud.Pollut. CIESM, 5(1980):285-292
- Brown, B.E. and M. Ahsanullah (1971), Effects of heavy metals on mortality and growth. Mar.Pollut.Bull., 2:182-188
- Brown, B.E. and R.C. Newell (1972), The effects of copper and zinc on the metabolism of the mussel Mytilus edulis. Mar.Biol., 16:108-118
- Brown, B.E. and J.N. Lester (1979), Metal removal in activated sludge: The role of bacterial extracellular polymers. Water Res., 13:817-837

- Bruland, K.W. (1980), Oceanographic distribution of cadmium, zinc and copper in the North Pacific. Earth Planet.Sci.Lett., 47:176-198
- Bruland, W. and P. Franks (1979), Sampling and analytical methods for the determination of copper, cadmium, zinc and nickel at the nanogram per liter level in seawater. Anal.Chim.Acta, 105:233-245
- Bruland, K.W., G.A. Knauer and J.H. Martin (1978a), Cadmium in north-east Pacific waters. Limnol.Oceanog., 23:618-625
- Bruland, K.W., G.A. Knauer and J.H. Martin (1978b), Zinc in north-east Pacific waters. Nature (Lond.), 271:741-743
- Bryan, G.W. (1968), Concentrations of zinc and copper in the tissues of decapod crustaceans. J.Mar.Biol.Assoc.UK, 48:303-321
- Bryan, G.W. (1983), Brown seaweed, Fucus vesiculosus, and the gastropod Littorina littoralis, as indicators of trace-metal availability in estuaries. Sci.Total Environ., 28:91-104
- Bryan, G.W. and L.G. Hummerstone (1971), Adaption of polychaete Nereis diversicolor to estuarine sediments containing high concentrations of heavy metals. I. General observations and adaptation to copper. J.Mar.Biol.Assoc.U.K., 51:845-863
- Buat-Menard, P., C.E. Lambert, M. Arnold et R. Chesselet (1980), Multielement neutronactivation analysis measurements towards the geochemistry of particulate matter exchange between continent-atmosphere-ocean. Radioanal.Chem., 55:445-452
- Bucher, A., J. Dubief et C. Lucas (1983), Retombées estivales de poussières sahariennes sur l'Europe. Rev.Geogr.Phys.Geol.Dynam., 24:153-165
- Bus, J.S. et J.E. Gibson (1979), Lipid peroxidation and its role in toxicology. In: Reviews in biochemical toxicology, edited by E. Hodgson, J.R. Bend and R.M. Philpot, Amsterdam, Elsevier, pp.125-149
- Caberi, H. (1990), Uptake and release of heavy metals (Zn, Cu, Cd) by the green alga Ulva lactuca. Dipl. in Oceanography thesis, University of Athens (Greece), 92 p.
- Capelli, R. and V. Minganti (1987), Total mercury, organic mercury, copper, manganese, selenium, and zinc in Sarda sarda from the gulf of Genoa. Sci.Total Environ., 63:83-99
- Capelli, R., V. Contardi, B. Cosma, V. Minganti et G. Zanicchi (1983), A four-year study on the distribution of some heavy metals in five marine organisms of the Ligurian sea. Mar.Chem., 12:281-293

- Caprene, E., F. Cortesi, G. Isani et O. Cattani (1984), Characteristics of pyruvate kinase isolated from the adductor muscle of the Adriatic mollusc Venus gallina. Comp.Biochem.Physiol., 77B(4):693-698
- Castagna, A., F. Sarro et F. Sinatra (1982), Studio delle condizioni oceanografiche di una zona basso-ionica della piattaforma continentale siciliana. Inquinamento, 7/8:45-48
- Catsiki, V.A. et H. Florou (1985), Bioaccumulation des métaux Cr, Cd, Ni et Cu dans le Golfe de Geras, Ile de Lesbos, mer Egée, Grèce (Note préliminaire). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):317-320
- Catsiki, V.A. et A. Arnoux (1987), Etude de la variabilité des teneurs en Hg, Cu, Zn et Pb de trois espèces de mollusques de l'étang de Berre (France). Mar.Environ.Res., 21:175-187
- Cauwet, G. et A. Monaco (1983), Pollution des zones profondes de la Méditerranée par les métaux lourds. Rôle de la dynamique sédimentaire. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):53-58
- Cenciarini, J et F. Fernex (1980), Dosage de métaux associés à diverses fractions chimiques des sédiments marins du plateau continental devant Nice et Villefranche. In: Actes 105 Congrès Nat.Soc. Savantes, Caen, Sciences. fasc.II, pp.351-362
- Chabert, D. et N. Vicente (1981), Pollution chimique par les métaux lourds et les composés organochlorés d'un milieu lagunaire (lagune du Brusca, Méditerranée, France). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):232-334
- Chapman, D.H. (1986), The distribution of metals in sewage sludge and their fate after dumping at sea. Sci.Total Environ., 48:1-11
- Chapvil, M. (1973), New aspects in the biological role of zinc: a stabilizer of macromolecules and biological membranes. Life Sci., 13:1041-1049
- Chen, K.Y., C.S. Young, T.K. Jan et N. Rohatgi (1974), Trace metals in wastewater effluents. J.Water Pollut.Control Fed., 46:2663-2675
- Chesselet, R., D. Baron, H. Benard et P. Buat-Menard (1979), La chimie des métaux lourds dans l'aérosol de la Méditerranée occidentale et son influence sur la chimie des particules en suspension. Journ.Etud. Pollut.CIESM, 4(1978):81-90
- Chester, R et F. Voutsinou (1981), The initial assessment of trace metal pollution in coastal sediments. Mar.Pollut.Bull., 12:84-91
- Chester, R., E.J. Sharple, G.S. Sanders et A.C. Saydam (1984), Saharan dust incursion over the Tyrrhenian Sea. Atmos.Env., 18:929-935

- Chouikhi, A, B. Sellali et M. Azzouz (1988), Heavy metal concentrations contained on the sediment's surface of Algiers bay. Rapp.P.-V.Réun. CIESM, 31(2):161
- Chrometzka, F. (1936), On zinc vapor poisoning (Giessfieber)-Clinical observations and therapy of the disease aspect. Dtsch.Arch.Klin.Med., 179:569-576 (in German)
- Chung, I.K. et B.H. Brinkhuis (1986), Copper effects in early stages of the kelp Laminaria bsaccharina. Mar.Pollut.Bull., 17(5):213-218
- Contu, A., G. Sarritzu, M. Bordigoni, P. Meloni et M. Schintu (1988), Heavy metal concentrations in superficial sediments from the Gulf of Olbia, Sardinia. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 31(2), C-I8, 32 p.
- Coombs, T.L. (1974), The nature of zinc and copper complexes in the oyster Ostrea edulis. Mar.Biol., 28:1-10
- Coombs, T.L. (1980), Heavy metal pollutant in the aquatic environment. In: Animals and environmental fitness, edited by R. Gillies, Oxford, Pergamon Press, pp.283-302
- Cosma, B., M. Drago, M. Picazzo, G. Scarponi et S. Tucci (1979), Heavy metals in the Ligurian Sea sediments: distribution of Cr, Cu, Ni and Mn in superficial sediments. Mar.Chem., 8:125-142
- Cosma, B., R. Frache, F. Baffi et A. Dadone (1982), Trace metals in sediments from the Ligurian coast, Italy. Mar.Pollut.Bull., 13(4):127-132
- Cosma, B., V. Contardi, G. Zanicchi et R. Capelli (1983), Heavy metals in superficial sediments of a contaminated estuary (Santa Gilla, Sardinia). Chem.Ecol., 1(4):331-344
- Cullinane, J.P. et P.M. Whelan (1982), Copper, cadmium and zinc in seaweeds from the South Coast of Ireland, Mar.Pollut.Bull., 13:205-208
- Dall'Aglio, M. (1971), Comparison between hydrogeochemical and stream- sediment methods in prospecting of mercury. Geochem.Explor., 11:1-6
- Davenport, J. (1977), A study of the effects of copper applied continuously and discontinuously to specimens of Mytilus edulis L. exposed to steady and fluctuating salinity levels. J.Mar.Biol.Assoc.U.K., 57:63-74
- Davenport, J. et A. Manley (1978), The detection of heightened seawater copper concentrations by the mussel Mytilus edulis. J.Mar.Biol.Assoc. U.K., 58:843-850
- Davies, A.G. (1978), Pollution studies with marine plankton. Part II. Heavy metals. Adv.Mar.Biol., 15:381-508

- De Filippis, L.F., R. Hampp et R. Ziegler (1981), The effects of sublethal concentrations of Zn, Cd and Mg on Euglena. Growth and pigments. Z.Pflanzenphysiol., 101:37-47
- De Leon, A.R., J. Guerrero et F. Faraco (1983), Evolution of the pollution of the coastal lagoon of Mar Menor, Spain. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):355-358
- De Leon, A.R., J. Mas, J. Guerrero et A. Jornet (1985), Monitoring of heavy metal in superficial sediment and some marine organisms from the western Mediterranean coast. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):321-326
- De Nicola Giudici, M., L. Milgiore et S.M. Guarino (1989), Effects of chronic exposure to Cd or Cu on Idothea baltica (Crustacea:Isopoda). Mar.Pollut.Bull., 20(2):69-73
- Donazzolo, R., A.A. Orio, B. Pavoni et G. Perin (1984a), Heavy metals in sediments of the Venice Lagoon. Oceanol.Acta, 7(1):25-32
- Donazzolo, R., O. Hieke Merlin, L. Menegazzo Vitturi et B. Pavoni (1984b), Heavy metal content and lithological properties of recent sediments in the northern Adriatic. Mar.Pollut.Bull., 15(3):93-101
- Dorten, W.S., F. Elbaz-Poulichet, L.R. Mart et J.M. Martin (1991), Reassessment of the river input of trace metals into the Mediterranean Sea. Ambio, 20(1):2-6
- Draxler, A.F.J. (1979), Transient effects of ocean waste water sludge dumping. J.Water Pollut.Control Fed., 51:741-748
- Dulac, F., P. Buat-Menard, M. Arnold et U. Ezat (1987), Atmospheric input of trace metals to the Western Mediterranean Sea. 1. Factors controlling the variability of atmospheric concentrations. J.Geophys.Res., 92:8437-8453
- Durum, W.H. et al. (1971), Reconnaissance of selected minor elements in surface waters of U.S. U.S.Geological Survey Circular 643
- Eichhorn, G.L. (1973), Complexes of polynucleotides and nucleic acids. In: Inorganic biochemistry, edited by G.L. Eichhorn, Amsterdam, Elsevier Scientific, Vol.2, pp.1210-1245
- Eichhorn, G.L., P. Clark et E. Tarien (1969), The interaction of metal ions with polynucleotides and related compounds. XIII. The effect of metal ions of the enzymatic degradation of ribonucleic acid by bovine pancreatic ribonuclease and of deoxyribonucleic acid by bovine pancreatic deoxiribonuclease I. J.Biol.Chem., 244:937-942
- Eisler, R. et R.J. Hennekey (1977), Acute toxicities of Cd, Hg, Ni and Zn to estuarine macrofauna. Arch.Envir.Contam.Toxic., 6:315-323

- Elbraz-Ponlichat, F., G. Cauwet, D.M. Guan, D. Faguet et J.M. Martin (1990), Variation in C₁₈SEP-PAK extractable trace metals in samples from the Gulf of Lion. In: Water Pollution Research Reports, EROS 2000, 2nd Workshop, Blanes, Spain 1990, pp.347-360
- El-Sayed, M.A. et M.Kh. El-Sayed (1981), Levels of heavy metals in the surface waters of a semi-enclosed basin along the Egyptian Mediterranean coast. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):223-227
- El-Sayed, M.Kh., M.A. El-Sayed et A.A. Moussa (1981), Athropogenic material in sediments from the Eastern Harbour of Alexandria, Egypt. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):215-222
- El-Sokkary, I.H. (1979), Distribution and nature of heavy metals in some marine sediments of the Mediterranean Sea coast, east of Alexandria, Egypt. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):183-185
- Emara, H. (1983), Some heavy metals in Abu-Qir bay and lake Idku, Egypt. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):395-400
- Emelyanov, E.M., A.A. Moussa et A.J. Mitropolsky (1978), Mineralogical and chemical composition of the Nile alluvial deposits. Lithol.Mineral. Resour., 4:134-139
- Faisst, W.K. (1980), Characterisation of particles in digested sludge. Adv.Chem.Ser., 189:259-282
- FAO/PNU (1975), Report of the FAO(GFCM)/UNEP expert consultation on the joint coordinated project on pollution in the Mediterranean. (Rome, 23 June-4 July 1975), 42 p.
- Fascardi, F., M. Frignani, P. Giordani, S. Guerzoni et M. Ravaioli (1984), Sedimentological and geochemical behaviour of heavy metals in the area near the Po river delta. In: Proceedings of the 1st International Meeting on Marine Geology, Italy, S. Benedetto dell Tronto, 16-18 April, 1984
- Ferrara, R. et A. Seritti (1989), Mercury and trace metals in waters of the western Mediterranean. In: Water Pollution Research Report, No. 13, edited by G.M. Martin and H. Barth, 1st EROS 2000 Workshop, (Paris 7-9 March 1989), pp.199-206
- FIRL (1978), Occupational Health and Safety and Environmental Aspects of Zinc Chloride. A Literature review- Problem definition studies on selected toxic chemicals. The Franklin Institute Research Laboratories, Philadelphia, Pennsylvania, supported by U.S. Army Medical Research and Development Command
- Flatau, G.N., P. Revillon, M. Aubert, J. Aubert et R. Clement (1983), Répartition du mercure, cadmium, plomb et cuivre dans les sédiments superficiels de la baie de Nice (France). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):373-376

- Flatau, G.N., R.L. Clement et M.J. Gauthier (1985), Substances liant le cadmium, le plomb et le cuivre dans certains organes de poissons Méditerranéens. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):733-736
- Forstner, U. et G. Wittmann (1983), Metal pollution in aquatic environment. Berlin, Springer Verlag, 2nd edn, 486 p.
- Foster, C.F. (1985), Heavy metal ions and digestive sludge. In: International conference Heavy metals in the environment, edited by T.D. Lekkas, Edinburgh, CEP Consultants, pp.475-477
- Fowler, S.W. (1974), Biologically transformed zinc and its subsequent availability to marine biota. Tech.Rep.IAEA, No. 163, Vienna, Austria, pp.62-70
- Fowler, S.W. (1977), Trace elements in zooplankton particulate products. Nature (Lond.), 269:51-53
- Fowler, S.W. (1985), Heavy metal and radionuclide transfer and transport by marine organisms. In: Proceedings of Symposium on Heavy Metals in Water Organisms, edited by J. Salanski, Budapest, Akademiai Kiado, 1985 (Symp.Bio.Hung. 29), pp.191-206
- Fowler, S.W. (1986), Trace metal monitoring of pelagic organisms from the open Mediterranean sea. Environ.Monitor.Assessm., 7:59-78
- Fowler, S.W. et B. Oregioni (1976), Trace metals in mussels from the N.W. Mediterranean. Mar.Pollut.Bull., 7:26-29
- Fowler, S.W., C. Papadopoulou et D. Zafiropoulos (1985), Trace elements in selected species of zooplankton and nekton from the open Mediterranean Sea. In: International conference Heavy metals in the environment, edited by T.D. Lekkas, Edinburgh, CEP Consultants, pp.670-672
- Frache, R., F. Baffi, A. Dadone, G. Scarponi et I. Dagnino (1980), The determination of heavy metals in the Ligurian sea. I. The distribution of Cu, Co, Ni and Cd in surface waters. Mar.Chem., 4:365-375
- Franklin, F.L. (1983), Laboratory tests as a basis for the control of sewage sludge dumping at sea. Mar.Pollut.Bull., 14:217-223
- Frea, J.I., R.M. Pfiester et P.R. Dugan (1971), Implications of microbial polymer synthesis in waste treatment and lake eutrophication. In: Proc. 5th Int. Conf. Water Pollut.Res., 2, Paper No. III-20, 10 p.
- Frignani, M. et P. Giordani (1983), Metalli pesanti in sedimenti antichi e recenti dei mari Italiani. In: 5 Congresso della Associazione Italiana di Oceanologia e Limnologia. Stresa, 19-22 Maggio, 1982, pp.525-534

- Fukai, R. et L. Huynh Ngoc (1976), Trace metals in Mediterranean seawaters. In: Activ.Int.Lab.Marine Radioactivity Monaco Ann.Rep. IAEA-187, IAEA, Vienna, pp.122-132
- Fukai, R., B. Oregioni et D. Vas (1978), Interlaboratory comparability of measurements of trace elements in marine organisms: results of intercalibration exercise on oyster homogenate. Oceanol.Acta, 1:391-396
- Fuge, R. et K.H. James (1973), Trace metal concentrations in brown seaweeds, Cardigan Bay, Wales. Mar.Chem., 1:281-293
- Fytianos, K. et G.S. Vassilikiotis (1983), Concentration of heavy metals in sea water and sediments from the Northern Aegean Sea, Greece. Chemosphere, 12(1):83-92
- Ganor, E. et V. Mamade, (1982), Transport of saharan dust across the eastern Mediterranean. Atmos.Env., 10:1079-1084
- George, S.G. (1982), Subcellular accumulation and detoxication of metals in aquatic animals. In: Physiological mechanisms of marine pollutant toxicity, edited by W.B. Vernberg, A. Calabrese, F.P. Thurberg and F.J. Vrenberg, New York, Academic Press, pp.3-52
- George, S.G. (1983), Heavy metal detoxication in the mussel Mytilus edulis L. Composition of Cd-containing kidney granules (tertiary lysosomes). Comp.Biochem.Physiol., 76C:49-58
- George, S.G. et A. Viarengo (1985), A model for heavy metal homeostasis and detoxication. In: Marine Pollution and Physiology: Recent Advances, edited by J. Vernberg, F.P. Thurberg, A. Calabrese and W.B. Vernberg, 13:125-144
- GESAMP (1976), Review of Harmful Substances, GESAMP Rep.Stud., No.2, 80 p.
- GESAMP (1989), The atmospheric input of trace species to the world oceans. GESAMP Rep.Stud., No.38, 111 p.
- Gibbs, R.J. (1982), Particle dynamics of ocean dumped sewage sludge. In: Ocean Marine Pollution Papers, Oceans '82. MTS/IEEE Conference, Washington DC, pp.950-961
- Gnassia-Barelli, M., M. Roméo, J.M. Amouroux et Z. Sidoumou (1988), Comparaison des concentrations métalliques (Cd,Cu,Fe,Mn,Zn) de Venus verrucosa. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 31(2):155
- Gomes, L., G. Bergametti, A.L. Dutut (1985), The atmospheric emissions of an industrial area (Fos sur-mer, France) and their implications for the heavy metal cycles in the western Mediterranean. In: International conference Heavy metals in the environment, edited by T.D. Lekkas, Edinburgh, CEP Consultants, pp.177-179

- Gomes, L., G. Bergametti, B. Chatenet et A.L. Bulot (1988), The use of a simple predictive model to qualify trace elements emissions from an industrial complex (Fos/Mer, France). Environ.Technol.Lett., 9:721-730.
- Gould, E., R.J. Thompson, L.J. Buckley, D. Rusanowsky and G.R. Sennefelder (1988), Uptake and effects of copper and cadmium in the gonad of the scallop Plactopecten magellanicus: concurrent metal exposure. Mar.Biol., 97:217-223
- Grace, A.L. et L.F. Gainey (1987), The effects of copper on the heart rate and filtration rate of Mytilus edulis. Mar.Pollut.Bull., 18(2):87-91
- Grancini, G., M.B. Stievano, F. Girardi, G. Guzzi et R. Pietra (1976), The capability of neutron activation for trace element analysis in sea water and sediment samples of the northern Adriatic sea. J.Radioan. Chem., 34:65-78
- Grimanis, A.P., C. Papadopoulou, D. Zafiropoulos, M. Vassilaki-Grimani et N. Tsimenidis (1979), Pollution monitoring of eleven trace elements in three marine organisms from Saronikos Gulf, Greece. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):233-234
- Grimanis, A.P., D. Zafiropoulos, C. Papadopoulou et M. Vassilaki-Grimani (1981), Trace elements in the flesh of different fish species from three gulfs of Greece. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):407-412
- Grunseich, G.S. et W. Duedall (1978), The decomposition of sewage sludge in sea water. Water Res., 12:535-545
- Guerzoni, S., R. Lenaz et G. Quarantotto (1987), Atmospheric input of metals into the Mediterranean sea. Eos, 68(22):1125
- Guerzoni, S., R. Lenaz et G. Quarantotto (1989), Trace metals characterization of airborne particles from different Mediterranean areas. In: Airborne pollution of the Mediterranean Sea. Report and proceedings of a WMO/UNEP Workshop. MAP Technical Reports Series No. 31. UNEP, Athens, 247 p.
- Guja, A., Jr. (1973), Gastric disorders and the uropepsin level in persons exposed to the action of zinc oxides. Wiad.Lek., 26:141-143 (in Polish)
- Hamanaka, J. et T. Tsujita (1981), Cadmium and zinc concentrations in zooplankton in the subarctic region of the North Pacific. J.Oceanogr.Soc.Jap., 37:160-172
- Hamouda, M.S. et J.G. Wilson (1989), Levels of heavy metals along the Libyan coastline. Mar.Pollut.Bull., 20(12):621-624
- Hardouvelis, D. (1988), Sublethal effects of zinc on the survival and the fertility of four successive generations of Tisbe holothuriae. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 31(2):158

- Hardstedt-Roméo, M. (1982), Some aspects of the chemical composition of plankton from the North-Western Mediterranean Sea. Mar.Biol., 70:229-236
- Hardstedt-Roméo, M. et F. Laumond (1980), Zinc, copper and cadmium in zooplankton from the N.W. Mediterranean. Mar.Pollut.Bull., 11:133-138
- Haritonidis, S., H.G. Jager et H.O. Schwantes (1981), Accumulation of cadmium, zinc, copper and lead by marine macrophyceae under culture conditions. Ahgew.Botanik., 57:311-330
- Holtzclaw, K.M., D.A. Keech, A.L. Page et G. Sposito (1978), Trace metal distributions among the humic acid, the fulvic, and precipitable fractions extracted with NaOH from sewage sludges. J.Environ.Qual., 127:124-127
- Hornung, H. et G.L. Ramelow (1987), Distribution of Cd, Cr, Cu and Zn in eastern Mediterranean fishes. Mar.Pollut.Bull., 18(1):45-49
- Howell, R., A.M. Grantand et N.E.J. MacCoy (1984), Effect of treatment with reserpine on the change in filtration rate of Mytilus edulis subjected to dissolved copper. Mar.Pollut.Bull., 15:436-429
- Huyng Ngoc, L. et R. Fukai (1979), Levels of trace metals in open Mediterranean surface waters - a summary report. Journ.Etud.Pollut. CIESM, 4(1978):171-175
- Huyng Ngoc, L. et D. Zafiropoulos (1981), A preliminary investigation of Cu, Cd and Zu concentrations in seawater from Northern Saronikos Gulf, Greece, by differential pulse Anodic Stripping. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 27:9-11
- Huynh Ngoc, L., N. Whitehead et B. Oregioni (1987), Distribution of zinc in a Northwestern Mediterranean river. Water Air Soil Pollut., 34:315-324
- ICES (1974), Report of Working Group for the International Study of the Pollution of the North Sea and its effects on living resources and their exploitation. ICES Coop.Res.Rep. No. 39, 191 p.
- ICES (1977a), The ICES Co-ordinated monitoring programme in the North Sea. ICES Coop.Res.Rep. No. 58
- ICES (1977b), The ICES Co-ordinated monitoring programmes 1976 and 1977. ICES Coop.Res.Rep. No. 72
- IRPTC/UNEP (1978), Data profiles for chemicals and the evaluation of their hazards to the environment of the Mediterranean Sea. UNEP, Geneva, Switzerland, 927 p.
- ITII (1975), Toxic and hazardous industrial chemicals safety manual for handling and disposal with toxicity and hazardous data, The International Technical Information Institute, Tokyo, Japan

- Jackim, E. (1974), Enzyme responses to metals in fish. In: Pollution and physiology of marine organisms, edited by J.F. Vernberg and W.B. Vernberg. New York, Academic Press, pp.59-65
- Jenkison, I.R. (1972), Sludge dumping and benthic communities. Mar.Pollut. Bull., 3:102-105
- Jennings, J.R., P.S. Rainbow et A.G. Scott (1979), Studies in the uptake of cadmium by the crab Carcinus maenas in the laboratory. II. Preliminary investigation of cadmium-binding proteins. Mar.Biol., 50:141-149
- Kagi, J.H.R. et M. Nordberg (Eds.) (1979), Metallothionein. In: Proceedings of the First International Meeting on Metallothionein and other Low Molecular Weight Metal-binding Proteins. Birkhauser, Basel
- Kalogeropoulos, N., A.P. Grimanis, M. Vassilaki-Grimani, L. Viras et R. Ashrafi (1989), Co, Sb and Zn in Saronikos Gulf and in the atmosphere in the city of Athens. In: Conference on Environmental Science and Technology, Mytilini, September 1989 (in Greek) pp.315-324
- Kalogeropoulos, N., M. Vassilaki-Grimani et A.P. Grimanis (1990), Fate of trace elements (Co, Sb, Zn) entering Saronikos Gulf, Athens. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 32(1):51
- Kerkut, G.A. et K.A. Munday (1962), The effect of copper on the tissue respiration of the crab Carcinus maenas. Cashiers Biol.Mar., 3:27-35
- Klinkhammer, G. (1980), Early diagenesis in sediments from the eastern equatorial Pacific, II. Pore water metal results. Earth Planet Sci.Lett., 41:81-101
- Kremling, K. et H. Peterson (1981), The distribution of zinc, copper, manganese and iron in waters of the open Mediterranean Sea. Meteor. Forsch.-Ergebn., 23:5-14
- Krishnaswami, S., M. Baskaran, S.W. Fowler et M. Heyrand (1985), Comparative role of salps and other zooplankton in the cycling and transport of selected elements and natural radionuclides in Mediterranean waters. Biogeochemistry, 1:353-360
- Krumgalz, B.S. et Z. Fleisher (1985), Seeking biological indicators for heavy metal (Pb, Cd, Cu and Zn) pollution in warm Mediterranean waters. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):241-249
- Krumgalz, B., G. Fainshtein, M. Sahler et L. Gorfunkel (1989), Field error related to marine sediment contamination studies. Mar.Pollut.Bull., 29(2):64-69
- Lagerwerff, J.V., G.T. Biersdorf et D.L. Brower (1976), Retention of metals in sewage sludge. 1. Constituent heavy metals. J.Environ.Qual., 5:19-23

- Laumond, F., G. Copin-Montegut, P. Courau et E. Nicolas (1984), Cadmium, copper and lead in the western Mediterranean sea. Mar.Chem., 15(3):251-262
- Leatherland, T.M., J.D. Burton, P. Culkin, M.J. Mc Cartney et R.J. Morris (1973), Concentrations of some trace metals in pelagic organisms and of mercury in Northwest Atlantic Ocean water. Deer Sea Res., 20:679-685
- Lehmann, K.B. (1910), Studies on technically and hygienically important gases and vapors. XIV. Metal-fume or brass-founders fever. Arch.Hyg., 72:358-381 (in German)
- Lester, J.N., R.M. Harrison et R. Perry (1979), The balance of heavy metals through a sewage treatment works. I. Lead, cadmium and copper. Sci.Total Environ., 12:13-23
- Livingstone, D.R. (1982), General biochemical indices of sublethal stress. Mar.Pollut.Bull., 13:261-263
- Lobel, P.B. (1987), Intersite, intrasite and inherent variability of the whole soft zinc concentrations of individual mussels Mytilus edulis: importance of the kidney. Mar.Environ.Res., 21:59-71
- Loyle-Pilot, M.D., J.M. Martin et J. Morelli (1986), Influence of saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean. Nature (Lond.), 324:427-428
- Lyngby, J.E. et H. Brix (1989), Heavy metals in eelgrass (Zostera marina L.) during growth and decomposition. Hydrobiologia, 176/177:189-196
- Majori, L., G. Nedoclan, G.B. Modonutti et F. Daris (1979), Levels of metal pollutants in sediments and biota of the Gulf of Trieste: a long term survey. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):237-243
- Manley, A.R. (1983), The effects of copper on the behaviour, respiration, filtration and ventilation activity of Mytilus edulis. J.Mar.Biol. Assoc.U.K., 63:205-222
- Manley, A.R., L.D. Gruffydd et P.C. Almada-Villela (1984), The effect of copper and zinc on the shell growth of Mytilus edulis measured by a laser diffraction technique. J.Mar.Biol.Assoc.U.K., 64:417-427
- Marijanovic, P., J. Makjanic et V. Valkovic (1983), Trace element analysis of waters by X-ray emission. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1982):345-347
- Martin, J.M. et G.A. Knauer (1973), The elemental composition of plankton. Geochim.Cosmochim.Acta, 37:1634-4653
- Martin, J.M. et V.V. Gordeev (1986), River input to the ocean system: a reassessment. In: Proscientific Workshop on Estuarine Processes. UNESCO/IOC/CNA, Lisbon, pp.203-240

- Martin, J.M., W.W. Huang et Y.Y. Yoon (in press), Total concentration and chemical speciation of dissolved copper, nickel and cadmium in the Western Mediterranean. In: Water Pollution Research Reports, EROS 2000, 4th Workshop, Plymouth, United Kingdom (28 September-2 October 1992)
- Martinèæ D., M. Stoeppler et M. Branica (1987), Bioaccumulation of metals by bivalves from the Limski Kanal. IV. Zinc distribution between Mytilus galloprovincialis, Ostrea edulis and ambient water. Sci.Total Environ., 60:143-172
- Mee, L. et B. Oregioni (1991), World wide intercomparison of trace element measurements in marine sediments. SD-M-2/TM, IAEA Report no. IAEA/AL/053 Monaco, 1991, 108 p.
- Mego, J.L. et J.A. Chain (1975), An effect of cadmium on heterolysosome formation and function. Biochem.Pharmacol., 24:1227-1232
- Modamio, X. (1986), Heavy metal distribution on the coast of Catalonia. Mar.Pollut.Bull., 17(8):383-385
- Moore, M.N., R.K. Pipe et S.V. Farrar (1982), Lysosomal and microsomal responses to environmental factors in Littorina littorea from sullom Voe. Mar.Pollut.Bull., 13:340-345
- Moore, M.N., J. Widdows, J.J. Cleart, R.K. Pipe, P.N. Salkeld, P. Donkin, S.V. Farrar, S.V. Evans et P.E. Thomson (1984), Responses of the mussel Mytilus edulis to copper and phenanthrene. Mar.Environ.Res., 14:167-183
- Moraitou-Apostolopoulou, M. (1978), Acute toxicity of copper to a copepod. Mar.Pollut.Bull., 10:278-280
- Moraitou-Apostolopoulou, M. et G. Verriopoulos (1982), Individual and combined toxicity of three heavy metals Cu, Cd and Cr to the marine copepod Tisbe holothuriae. Hydrobiologia, 87:83-87
- Morley, N.H., J.D. Burton et P.J. Statham (1990), Dissolved trace metals in the golf du Lion: preliminary results. In: Water Pollution Research Report, No. 20, edited by J.M. Martin and H. Barth, 2nd EROS 2000 Workshop, (Blanes, Spain, 6-9 February 1990), pp.309-328
- Morris, A.W. et A.J. Bale (1975), The accumulation of Cd, Cu, Mn, Zn in Fucus vesiculosus in the Bristol channel. Estuar.Coast.Mar.Sci., 3:153-163
- Moussa, A.A. (1977), Distribution of trace elements: Zn, Cd, V, Cu, Ni,Co and Mo in the Eastern Mediterranean sediments in relevance to sedimentary processes. Ph.D. Thesis, Odessa State University, 140 p. (in Russian)

- Moussa, A.A. (1983), Trace elements in recent sediments of the Nile Delta continental shelf: their accumulation and significance. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):401-404
- Moussa, A.A. (1985), Estimation of metal pollutant levels in sediments from lake Brullus (Mediterranean coast, Egypt). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):373-378
- Moussa, A.A. et M.A. El-Sayed (1990), Geochemistry of Fe, Mn, Zn and Cu in sediment cores from Lake Edku. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 32(1):67
- Munda, I.M. (1990), Trace metals in Adriatic seaweeds from the Istrian coast. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 32(1):4
- NAS (1977), Drinking Water and Health. National Academy of Sciences, Washington, D.C., USA
- Negilski, D.S., M. Ahsanullah et M.C. Morley (1981), Toxicity of zinc, cadmium and copper on the shrimp Callinassa australiensis. II.Effect of paired and triad combination of metals. Mar.Biol., 64:305-309
- Nevo, E., B. Lavie et R. Ben-Shlomo (1988), Population genetic structure of marine organisms as detectors and monitors of marine pollution. In: MAP Technical Reports Series No. 24, UNEP, Athens, pp.37-49
- NIOSH (1978), Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS), edited by R.J. Lewis, Sr. and R.L. Tatken, National Institute of Occupational Safety and Health, Cincinnati, Ohio
- Nolting, R.B. (1990), Dissolved and particulate trace metals in sediments of the Gulf of Lions. In: EROS 2000 (European Rivers Ocean System). Water Pollution Research Report 20. Project Workshop in Blanes (Spain), edited by J.M. Martin and H. Barth, Commission of the EEC, 1990, pp.314-340
- Norton, M.G., R.A. Eagle, R.S. Nunny, M.S. Rolfe, P.A. Hardiman et B.L. Hampson (1981), The field assessment of effects of dumping wastes at sea: 8 Sewage sludge dumping in the outer Thames Estuary. Fish.Res.Tech.Rep., MAFF. Direct.Fish.Res., Lowestoft, 62, 62 p.
- Norton, M.G., P.G.W. Jones, A. Frankling et S.M. Rowlatt (1984), Water quality studies around the sewage sludge dumping site in Liverpool Bay, Estuar.Coast.Shelf Sci., 19:53-67
- Nurberg, H.W., L. Mart et P. Valenta (1977), Concentrations of Cd, Pb and Cu in Ligurian and Tyrrhenian coastal waters. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 24(8):25-29
- Obiols, J. et L. Peiro (1981), Heavy metals from marine sediments from the delta del Ebro. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):391-394

- OCDE (1975), Mediterranean pilot study of environmental degradation and pollution from coastal development. Final Report, Paris
- Olafson, R.W., R.G. Sim et A. Kearns (1979), Physiological and chemical characterization of invertebrate metallothionein-like proteins. In: Metallothionein, edited by J.H.R. Kagi and M. Nordberg, Stuttgart, Birkhauser, pp.197-204
- Oliver, B.G. et E.G. Cosgrove (1974), The efficiency of heavy metal removal by a conventional activated sludge treatment plant. Water Res., 8:869-874
- OMS (1984), Guidelines for Drinking Water Quality. World Health Organization, Geneva, Vol.1 130 p., Vol.2 335 p., Vol.3 121 p.
- Overnell, J. et E. Trehwella (1979), Evidence for the natural occurrence of (cadmium-copper-) metallothionein in the crab Cancer pagurus. Comp.Biochem.Physiol., 64C:69-76
- Osterberg, C. et S. Keckes (1977), The state of pollution of the Mediterranean Sea. Ambio, 6(16):321-326
- Ozkan, M.A. (1978), The analysis of selected trace metals in marine sediments-effect of sediment structure on extraction efficiency. M.Sc.Thesis, Inst. of Mar. Sci., Middle East Technical University, Erdemli/Içel (Turkey)
- Ozkan, M.A., G. Uncel, S. Tugrul, G. Ramelow et T. Balkas (1980), Extraction of heavy metals from marine sediments for analysis by atomic absorption spectrometry. Some factors affecting extraction efficiency. In: Analytical techniques in environmental chemistry, edited by J. Albaigés, New York, Pergamon Press, pp.616-619
- Panayotidis, P. et E. Florou (1989), Bioconcentration of Cu and Cd in benthic organisms and fish of the Amvrakikos Gulf. In: Conference in Environmental Science and Technology, September 1989, Mytilini, Lesbos island, pp.377-387
- Panayotidis, P., P. Makris et V.A. Catsiki (1990), Cycle de bioaccumulation du Cu, Cd et Cr dans les écailles de Possidonia oceanica. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 32(1):13
- Papadopoulou, C. et G.D. Kanas (1977), Trace element distribution in seven mollusc species from Saronikos Gulf, Acta Adriat., 18:367-378
- Pavoni, B., A. Marcomini, A. Sfriso et A. Orio (1988), Multivariate analysis of heavy metal concentrations in sediments of the lagoon of Venice. Sci.Total Environ., 77:189-202

- Peters, R. et K. Young (1985), The use of activated carbon following sulfite precipitation for removal of residual Zn from plating waters. In: International conference Heavy metals in the environment, edited by T.D. Lekkas, Edinburgh, CEP Consultants, pp.644-648
- Pettine, M., T. La Noce, G. Macchi et F.J. Millero (1982), Heavy metals in the Tiver River Basin. Mar.Pollut.Bull., 13:327-329
- PNUE (1978), Rapport préliminaire sur l'état de la pollution en Méditerranée. Réunion Intergouvernementale des Etats riverains de la Méditerranée chargée d'évaluer l'état d'avancement du Plan d'Action pour la Méditerranée. UNEP/IG.11/INF.4, 209 p.
- PNUE (1986), Etudes biogéochimiques de certains polluants au large de la Méditerranée par le cadmium et les composés de cadmium (MED POL VIII). Addendum, Croisière Oceanographique de la Grèce 1980. In: MAP Technical Reports Series No. 8, Addendum, UNEP, Athens, 68 p.
- PNUE (1989), State of the Mediterranean marine environment. In: MAP Technical Reports Series No. 28. UNEP, Athens, 225 p.
- PNUE/FAO (1986a), Evaluation de l'état actuel de la pollution en mer Méditerranée par le cadmium, le cuivre, le zinc et le plomb. Document UNEP/WG.144/11 submitted to the Fourth Meeting of the Working Group for Scientific and Technical Co-operation for MED POL (Athens, 16-20 June 1986), 41 p.
- PNUE/FAO (1986b), Etudes de base et surveillance continue des métaux, notamment du mercure et du cadmium, dans les organismes marins (MED POL II). In: MAP Technical Reports Series, No. 2, UNEP, Athens, 220 p.
- PNUE/FAO/OMS (1989), Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par le cadmium et les composés de cadmium. In: MAP Technical Reports Series, No. 34, UNEP, Athens, 175 p.
- PNUE/CEE(ONU)/ONUDI/FAO/UNESCO/OMS/AIEA (1984), Pollutants from land-based sources in the Mediterranean. UNEP Regional Seas Reports and Studies, No. 32, 97 p.
- Prasad, A.S. (1966), Zinc metabolism. Charles Thomas, Springfield Illinois, pp.3-26, 38-47, 225-338, 250-303, 334-362
- Prodi, F., G. Santachiara et F. Olios (1983), Characterization of aerosols in marine environments (Mediterranean, Red Sea and Indian Ocean). J.Geophys.Res., 88:10957-10968
- Remoudaki, E. (1990), Etude des processus contrôlant la variabilité temporelle des flux atmosphériques de polluants et de poudres minérales en Méditerranée occidentale. Ph.D. Thesis, Université Paris 7, 232 p.

- Remoudaki, E., G. Bergametti et P. Buat-Menard (1991a), Temporal variability of atmospheric lead concentrations and fluxes over the Northwestern Mediterranean Sea. J.Geophys.Res., 96(No D1):1043-1055
- Remoudaki, E., G. Bergametti et R. Losno (1991b), On the dynamic of the atmospheric input of copper and manganese into the western Mediterranean Sea. Atmosph.Env., 25A(3/4):733-744
- Richmond, C.R., J.E. Furchner, G.A. Trafton et W.H. Langham (1962), Comparative metabolism of radionuclides in mammal. I. Uptake and retention of orally administered Zn^{65} by four mammalian species. Health Phys., 8:481-489
- Ringot, J.L. (1983), Etude de la répartition et de l'origine de la contamination de sédiments de la baie de Cannes-La Napoule par les métaux lourds. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):283-292
- Roales, R.R. et A. Perlmutter (1977), The effect of sublethal doses of methylmercury and copper, applied singly and jointly on the immune response of the blue gourami Trichogaster trichopterus to viral and bacterial antigens. Arch.Envir.Contam.Toxicol., pp.325-331
- Roesijadi, G. (1980), The significance of low molecular weight metallothionein-like proteins in marine invertebrates: current status. Mar.Environ.Res., 4:167-179
- Rohatgi, W.K. et K.Y. Chen (1976), Fate of metals in wastewater discharge to Ocean, J.Envir.Engng.Div.ASCE, 102(EE3), pp.675-685
- Roméo, M. et E. Nicolas (1986), Cadmium, copper, lead and zinc in three species of planktonic crustaceans from the east coast of Corsica. Mar.Chem., 18:359-367
- Roméo, M., M. Gnassia-Barelli et C. Carré (1987), Trace metals Cd, Cu, Pb and Zn in gelatinous macroplankton from the NW Mediterranean. Wat.Res., 21(10):1287-1292
- Roth, I. et H. Hornung (1977), Heavy metal concentration in water, sediments and fish from the Mediterranean coastal area, Israel. Environ.Sci. Technol., 11:265-269
- Saad, M.A.N., O.A. El-Rayis et F.E. El-Nady (1981), Occurrence of some trace metals in bottom deposits from Abu Qir Bay, Egypt. Journ.Etud.Pollut. CIESM, 5(1980):555-560
- Samanidou, V., K. Fytianos et G. Vasilikiotis (1988), Heavy metal distribution in the different sediment fractions in the estuaries of Axios River in Northern Greece. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 31(2):32

- Sanchiz, C., V. Benedito, A. Pastor et A.-M. Garcia-Carrascosa (1990), Bioaccumulation of heavy metals in Posidonia oceanica L. delile and Cymodocea nodosa (Urcia) aschers, at an uncontaminated site in the East Coast of Spain. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 32(1):4
- Satsmadjis, J. et F. Voutsinou-Taliadouri (1984), Pattern of trace elements in sediments of a Greek tidal channel. Mar.Pollut.Bull., 15(3):117-118
- Scoullou, M.J. (1979), Chemical studies of the Gulf of Elefsis. Ph.D. Thesis, U. Liverpool, Dept. Oceanography, 328 p.
- Scoullou, M.J. (1981), Zinc in seawater and sediments of the Gulf of Elefsis, Greece. Water Air Soil Pollut., 16:187-207
- Scoullou, M.J. (1982), The quality of the coastal waters of Greece. University of Athens. Report prepared for the Directorate General for the Environment, Consumer Protection and Nuclear Safety of the EEC. Part 4, Summary of Quality Data, Fiche II4, 296 p.
- Scoullou, M.J. et M. Dassenakis (1982), Copper in the marine environment. In: Proc. VII Panhellenic Chemistry conference, Vol. 1, Greek Chemistry Union, pp.222-223
- Scoullou, M.J. et M. Dassenakis (1983), Trace metals in waters and sediments of the Evoikos Gulf, Greece. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):425-429
- Scoullou, M.J. et M. Dassenakis (1986), Dissolved and particulate zinc, copper and lead in surface waters of the Aegean. In: MAP Technical Reports Series, No. 8 Addendum, UNEP, Athens, pp.45-63
- Scoullou, M.J. and H. Caberi (1991), Microcosm experiments on the accumulation and release of trace metals (Zn, Cu, Cd) by macroalgae (Ulva lactuca). In: Proceedings of the FAO/UNEP/IAEA Consultation meeting on the accumulation and transformation of chemical contaminants by biotic and abiotic processes in the marine environment (La Spezia, Italy, 24-28 September 1990), MAP Technical Reports Series, No.59, UNEP, Athens, pp. 327-340
- Scoullou, M.J., Th. Lekkas, A. Paraskevopoulos et N. Koutsopoulos (1981), Industrial pollution in the greater Thessaloniki area. In: Proc. Int. Conf. Env. Pollut., Athens, pp.364-374
- Scoullou, M.J., N. Mimikos, M. Dassenakis et L. Bachas (1982), Trace metals and petroleum hydrocarbons in the gulf of Geras, Lesbos island, Greece. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1981):411-414
- Scoullou, M.J., N. Mimikos, M. Dassenakis et L. Bahas (1983), Trace metals and petroleum aromatic hydrocarbons in the Gulf of Geras, Lesbos island, Greece. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):425-429

- Scoullou, M.J., D. Melissos et H. Caberi (1989), Zinc concentrations in the green algae Ulva lactuca from Saronikos Gulf. In: Proceedings of the Conference on Environmental Science and Technology, Mytilini, Greece, 4-7 September 1989, Vol. 2, pp.389-400 (in Greek)
- Scoullou, M.J., M. Dassenakis, C. Zeri, K. Papageorgiou et P. Darge (1990a), An account of the levels of the dissolved and particulate trace metals in the Amvrakikos Gulf. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 32(1):54
- Scoullou, M.J., M. Dassenakis, C. Zeri et M. Rapti (1990b), General trends in trace metal distribution of Louros Estuary sediments. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 32(1):54
- Scoullou, M.J., Z. Iordanidou, M. Dassenakis et B. Mantzara (1992), Particulate copper, lead, cadmium in Saronikos Gulf, Greece. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 33:183
- Shaw, H.F. et P.R. Bush (1978), The mineralogy and geochemistry of the recent surface sediments of the Cilicia basin, NE Mediterranean. Mar.Geol., 26:115-136
- Shiber, J. (1980), Metal concentrations in marine sediments from Lebanon. Water Air Soil Pollut., 13:35-43
- Siegel, C., F.A. Graig, M.M. Crystal et E.P. Siegel (1961), Distribution of Zn⁶⁵ in the prostate and other organs of man. Br.J.Cancer, 15:647-664
- Simkiss, K. (1983), Lipid solubility of heavy metals in saline solutions. J.Mar.Biol.Assoc.U.K., 63:1-9
- Sodermark, B. (1983), Projekt Falu Grauva. Measures to prevent metal leakage from mining depositions. SVN PM 1835, National Swedish Environmental Protection Board (in Swedish)
- Spencer, D.W. et P.G. Brewer (1969), The distribution of copper, zinc and nickel in sea water of the Gulf of Maine and the Sargasso Sea. Geochim.Cosmochim.Acta, 33:325-339
- Spencer, H., B. Rosoff et A. Feldstein (1965), Metabolism of Zinc-65 in man. Radiat.Res., 24:432-445
- Spivack, A., S.S. Husted et E.A. Boyle (1983), Copper, nickel and cadmium in the surface waters of the Mediterranean. In: Trace metals in the sea water, edited by C.S. Wong, E. Boyle, K.W. Bruland, J.D. Burton and E.D. Goldberg, New York, Plenum Press, pp.505-512
- Steele, J.H., A.D. McIntyre, R. Johnston, I.G. Baxter, G. Topping et H.D. Dooley (1973), Pollution studies in the Clyde Sea area. Mar.Pollut. Bull., 4:153-157

- Stegnar, P., L. Kosta, V. Ravnik, J. Stirn, A.R. Byrne et M. Dermilj (1979), Trace elements in mesopelagic and some coastal fish from the Adriatic. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):235-236
- Stegnar, P., I. Vukadin, B. Smolis, A. Vakselj et A. Prosenc (1981), Trace elements in sediments and organisms from Kastela Bay. Journ.Etud. Pollut.CIESM, 5(1980):595-600
- Stenhagen-Schneider, G. (1981), Ber.Insti.Meereskd. Christian-Abrechts-Univ. Kiel, No. 93, 54 p.
- Sternleib, I. et S. Goldfischer (1976), Heavy metals in lysosomes. In: Lysosomes in Biology and Pathology, edited by J.T. Dingle and R.T. Dean, North Holland, Amsterdam, Oxford, New York, American Elsevier, Vol. 5, pp.185-200
- Stover, R.C., L.E. Somers et D.J. Silveira (1976), Evaluation of metals in waste water sludge, J.Water Pollut.Control Fed., 48:2165-2175
- Stromgren, T. (1979a), The effect of zinc on the increase in length of five species of intertidal Fucales. J.Exp.Mar.Biol.Ecol., 40:95-102
- Stromgren, T. (1979b), The effect of copper on length increase in Ascophyllum nodosum L. J.Exp.Mar.Biol.Ecol., 37:153-159
- Stromgren, T. (1980a), The effect of dissolved copper on the increase in length of four species of intertidal fucoid algae. Mar.Environ.Res., 3:5-13
- Stromgren, T. (1980b), The effect of lead, cadmium and mercury on the increase in length of five intertidal Fucales. J.Exp.Mar.Biol.Ecol., 43:107-119
- Talbot, V. et A. Chegwidan (1982), Cadmium and other heavy metal concentrations in selected biota from Cockburn Sound, Western Australia. Austral.J.Mar.Freshwater Res., 33:779-788
- Tan, K.H., L.D. King et H.D. Morris (1971), Complex reactions of zinc with organic matter extracted from sewage sludge. Soil Sci.Soc.Am.Proc., 35:748-752
- Tomadin, L., R. Lenax, V. Landuzzi, A. Mazzucotelli et R. Vannucci (1984), Wind-blown dusts over the central Mediterranean. Oceanol.Acta, 7:13-23
- Tomma, S.A., M.A.H. Saad, M.S. Salama et Y. Halim (1981), The distribution of some absorbed elements on the Nile continental shelf sediments. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):377-382
- Underwood, E.J. (1977), Trace elements in human and animal nutrition, 4th Ed. New York, Academic Press

- Uysal, H. (1979), Accumulation and distribution of heavy metals in some marine organisms in the Bay of Izmir and in Aegean coasts. Journ.Etud. Pollut.CIESM, 4(1978):213-217
- Uysal, H. et S. Tuncer (1985), A comparison study on the heavy metal concentrations in some fish species and in the sediments from Izmir Bay. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):275-283
- Van Geen, A., P. Rosener et E.A. Boyle (1988), Entrainment of trace metal enriched Atlantic Shelf water in the inflow to the Mediterranean Sea, Nature (Lond.), 331:423-426
- Varnavas, S.P. (1990), Pollution of the Kalloni Gulf, Lesvos, with toxic elements. In: Proceedings of the Conference on Environmental Science and Technology, Mytilini, September 1989, pp.211-220
- Varnavas, S.P. et G. Ferentinos (1983), Heavy metal distribution in the surface sediments of Patraikos bay, Greece. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):405-409
- Varnavas, S.P., A.G. Panagos et G. Laios (1987), Trace elements in surface sediments of Navarino Bay, Greece. Environ.Geol.Wat.Sci., 10:159-168
- Veglia, A. et R. Vaissiere (1985), Seasonal variations of zinc, copper and nutrients in coastal seawater of the Ligurian sea. Journ.Etud.Pollut. CIESM, 7(1984):297-302
- Veglia, A. et R. Vaissiere (1986), Seasonal variations of heavy metal concentrations in mussels and sea-urchins sampled near a harbour area. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 30(2):113
- Verriopoulos, G., M. Moraitou-Apostolopoulou et E. Milliou (1986), Combined toxicity of four toxicants (Cu,Cr,oil, dispersant) to Artemia salina. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 30(2):138
- Viarengo, A. (1985), Biochemical effects of trace metals. Mar.Pollut.Bull., 16(4):153-158
- Viarengo, A., M. Pertica, G. Mancinelli, R. Capelli et M. Orunesu (1980), Effects of copper on the uptake of amino acids, on protein synthesis and on ATP content in different tissues of Mytilus galloprovincialis Lam. Mar.Environ.Res., 4:745-752
- Viarengo, A., G. Zanicchi, M.N. Moore et M. Orunesu (1981), Accumulation and detoxication of copper by the mussels Mytilus galloprovincialis Lam. A study of the subcellular distribution in the digestive gland cells. Aquat.Toxicol., 1:147-157

- Viarengo, A., M. Pertica, G. Mancinelli, S. Palmero et M. Orunesu (1982), Effects of Cu on nuclear RNA polymerase activities in the mussel digestive gland. Mar.Biol.Lett., 3:345-352
- Viarengo, A., M. Pertica, G. Mancinelli, M. Orunesu, G. Zanicchi, M.N. Moore et R.K. Pipe (1983), Possible role of lysosomes in the detoxication of copper in the digestive gland cells of metal exposed mussels. Mar.Environ.Res., 14:469-470
- Viarengo, A., S. Palmero, G. Zanicchi, R. Capelli, R. Vaissiere et M. Orunesu (1985), Role of metallothionein in Cu and Cd accumulation and elimination in the gill and digestive gland cells of Mytilus galloprovincialis Lam. Mar.Environ.Res., 16:23-36
- Voutsinou-Taliadouri, F. (1983), Metal concentration in polluted and unpolluted Greek sediments: a comparative study. Journ.Etud.Pollut. CIESM, 6(1982):245-259
- Voutsinou-Taliadouri, F., J. Satsmadjis et B. Iatridis (1987), Metal composition in sediments from a grash of Ionian lagoons. Mar.Pollut.Bull., 18:49-52
- Vukadin, I., P. Stegnar, M. Tusek et T. Zvonariæ (1985), Heavy metal analysis in sediments and marine organisms of the bay of Mali Ston and the Adjacent sea. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):327-330
- Wahby, S.D. (1979), Spectrographic determination of trace metals in lake Maryut sediments. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 25(9):77-78
- Watling, H. (1981), The effects of metals on mollusc filtering rates. Trans.Roy.Soc.S.A., 44:441-451
- Watling, H.R. et R.J. Watling (1982), Comparative effects of metals on the filtering rates of the brown mussel Perna perna. Bull.Environ. Contam.Toxicol., 29:651-657
- Webb, M. (1979), The Chemistry, Biochemistry and Biology of Cadmium, edited by M. Webb, Amsterdam, Elsevier
- White, S.L. et P.S. Rainbow (1986), A preliminary study of Cu-, Cd- and Zn- binding components in the hepatopancreas of Palaemon elegans (Crustacea, Decapoda). Comp.Biochem.Physiol., 83C:111-116
- Wong, V.W.T. et P.S. Rainbow (1987), A low molecular weight Zn-binding ligand in the shore crab Carcinus maenas. Comp.Biochem.Physiol., 87C(1):203-209
- WRC (1984a), Proposed environmental quality standards for List II substances in water. Zinc. Technical Report TR 209. Water Research Centre, UK. 42 p.
- WRC (1984b), Proposed environmental quality standards for List II substances in water. Copper. Technical Report TR 210. Water Research Centre, UK. 53 p.

- Yaramaz, O., H. Mordogan et A. Alpdaz (1990), Etude des métaux lourds (Zn, Cu, Pb, Cd, Cr) dans les sédiments de la pêche d'Homa-Izmir. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 32(1):57
- Young, M.L. (1975), The transfer of ^{65}Zn and ^{59}Fe along a Fucus serratus L. to Littorina obtusata L. food chain. J.Mar.Biol.Assoc.U.K., 55:583-610
- Young, D.R. et G.V. Alexander (1977), Metals in mussels from harbours and outfall areas. Southern California Coastal Water Research Project, Annual Report, El Segundo, California
- Zaba, B.N. et E.J. Harris (1978), Accumulation and effects of trace metals ions in fish liver mitochondria. Comp.Biochem.Physiol., 61C:89-93
- Zafiropoulos, D. (1983), Neutron activation analysis of trace elements in Saronikos Gulf. Ph.D. Thesis, University of Patras (in Greek), 135 p.
- Zafiropoulos, D. et A.P. Grimanis (1977), Trace elements in Acartia clausi from Elefsis Bay of the upper Saronikos Gulf, Greece. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 3(1976):63-67
- Zvonariæ T. and P. Stegnar (1987), Total Hg, Cd, Cu, Zn and As contents in surface sediments from the coastal region of the central Adriatic. Acta Adriat., 28:65-71

PUBLICATIONS OF THE MAP TECHNICAL REPORTS SERIES

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).
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).
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).
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).
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).
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).
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).
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).
8. Add. UNEP: Biogeochemical studies of selected pollutants in the 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).
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).
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).
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).
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).
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).
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).

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).
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).
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).
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).
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).
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).
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).
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).
23. UNEP: National monitoring programme of Yugoslavia, Report for 1983-1986. MAP Technical Reports Series No. 23. UNEP, Athens, 1988 (223 pages) (English only).
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).
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).
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 (196 pages) (English only).
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).
28. UNEP: State of the Mediterranean marine environment. MAP Technical Reports Series No. 28. UNEP, Athens, 1989 (225 pages) (English only).
29. UNEP: Bibliography on effects of climatic change and related topics. MAP Technical Reports Series No. 29. UNEP, Athens, 1989 (143 pages) (English only).
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).
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 (247 pages) (parts in English or French only).

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).
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).
34. 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 (175 pages) (English and French).
35. UNEP: Bibliography on marine pollution by organotin compounds. MAP Technical Reports Series No. 35. UNEP, Athens, 1989 (92 pages) (English only).
36. 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. 36. UNEP, Athens, 1990 (198 pages) (French only).
37. UNEP/FAO: Final reports on research projects dealing with eutrophication and plankton blooms (Activity H). MAP Technical Reports Series No. 37. UNEP, Athens, 1990 (74 pages) (parts in English or French only).
38. UNEP: Common measures adopted by the Contracting Parties to the Convention for the Protection of the Mediterranean Sea against pollution. MAP Technical Reports Series No. 38. UNEP, Athens, 1990 (100 pages) (English, French, Spanish and Arabic).
39. UNEP/FAO/WHO/IAEA: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by organohalogen compounds. MAP Technical Reports Series No. 39. UNEP, Athens, 1990 (224 pages) (English and French).
40. UNEP/FAO: Final reports on research projects (Activities H, I and J). MAP Technical Reports Series No. 40. UNEP, Athens, 1990 (125 pages) (English and French).
41. UNEP: Wastewater reuse for irrigation in the Mediterranean region. MAP Technical Reports Series No. 41. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1990 (330 pages) (English and French).
42. UNEP/IUCN: Report on the status of Mediterranean marine turtles. MAP Technical Reports Series No. 42. UNEP, Athens, 1990 (204 pages) (English and French).
43. UNEP/IUCN/GIS Posidonia: Red Book "Gérard Vuignier", marine plants, populations and landscapes threatened in the Mediterranean. MAP Technical Reports Series No. 43. UNEP, Athens, 1990 (250 pages) (French only).
44. UNEP: Bibliography on aquatic pollution by organophosphorus compounds. MAP Technical Reports Series No. 44. UNEP, Athens, 1990 (98 pages) (English only).
45. UNEP/IAEA: Transport of pollutants by sedimentation: Collected papers from the first Mediterranean Workshop (Villefranche-sur-Mer, France, 10-12 December 1987). MAP Technical Reports Series No. 45. UNEP, Athens, 1990 (302 pages) (English only).
46. 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 rotavirus-induced gastroenteritis among bathers (1986-88). MAP Technical Reports Series No. 46. UNEP, Athens, 1991 (64 pages) (English only).
47. UNEP: Jellyfish blooms in the Mediterranean. Proceedings of the II workshop on jellyfish in the Mediterranean Sea. MAP Technical Reports Series No. 47. UNEP, Athens, 1991 (320 pages) (parts in English or French only).
48. UNEP/FAO: Final reports on research projects (Activity G). MAP Technical Reports Series No. 48. UNEP, Athens, 1991 (126 pages) (parts in English or French only).

49. UNEP/WHO: Biogeochemical cycles of specific pollutants. Survival of pathogens. Final reports on research projects (Activity K). MAP Technical Reports Series No. 49. UNEP, Athens, 1991 (71 pages) (parts in English or French only).
50. UNEP: Bibliography on marine litter. MAP Technical Reports Series No. 50. UNEP, Athens, 1991 (62 pages) (English only).
51. UNEP/FAO: Final reports on research projects dealing with mercury, toxicity and analytical techniques. MAP Technical Reports Series No. 51. UNEP, Athens, 1991 (166 pages) (parts in English or French only).
52. UNEP/FAO: Final reports on research projects dealing with bioaccumulation and toxicity of chemical pollutants. MAP Technical Reports Series No. 52. UNEP, Athens, 1991 (86 pages) (parts in English or French only).
53. UNEP/WHO: Epidemiological studies related to environmental quality criteria for bathing waters, shellfish-growing waters and edible marine organisms (Activity D). Final report on epidemiological study on bathers from selected beaches in Malaga, Spain (1988-1989). MAP Technical Reports Series No. 53. UNEP, Athens, 1991 (127 pages) (English only).
54. UNEP/WHO: Development and testing of sampling and analytical techniques for monitoring of marine pollutants (Activity A): Final reports on selected microbiological projects. MAP Technical Reports Series No. 54. UNEP, Athens, 1991 (83 pages) (English only).
55. UNEP/WHO: Biogeochemical cycles of specific pollutants (Activity K): Final report on project on survival of pathogenic organisms in seawater. MAP Technical Reports Series No. 55. UNEP, Athens, 1991 (95 pages) (English only).
56. UNEP/IOC/FAO: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by persistent synthetic materials which may float, sink or remain in suspension. MAP Technical Reports Series No. 56. UNEP, Athens, 1991 (113 pages) (English and French).
57. UNEP/WHO: Research on the toxicity, persistence, bioaccumulation, carcinogenicity and mutagenicity of selected substances (Activity G): Final reports on projects dealing with carcinogenicity and mutagenicity. MAP Technical Reports Series No. 57. UNEP, Athens, 1991 (59 pages) (English only).
58. UNEP/FAO/WHO/IAEA: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by organophosphorus compounds. MAP Technical Reports Series No. 58. UNEP, Athens, 1991 (122 pages) (English and French).
59. UNEP/FAO/IAEA: Proceedings of the FAO/UNEP/IAEA Consultation Meeting on the Accumulation and Transformation of Chemical contaminants by Biotic and Abiotic Processes in the Marine Environment (La Spezia, Italy, 24-28 September 1990), edited by G.P. Gabriellides. MAP Technical Reports Series No. 59. UNEP, Athens, 1991 (392 pages) (English only).
60. UNEP/WHO: Development and testing of sampling and analytical techniques for monitoring of marine pollutants (Activity A): Final reports on selected microbiological projects (1987-1990). MAP Technical Reports Series No. 60. UNEP, Athens, 1991 (76 pages) (parts in English or French only).
61. UNEP: Integrated Planning and Management of the Mediterranean Coastal Zones. Documents produced in the first and second stage of the Priority Action (1985-1986). MAP Technical Reports Series No. 61. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1991 (437 pages) (parts in English or French only).
62. UNEP/IAEA: Assessment of the State of Pollution of the Mediterranean Sea by Radioactive Substances. MAP Technical Reports Series No. 62, UNEP, Athens, 1992 (133 pages) (English and French).
63. UNEP/WHO: Biogeochemical cycles of specific pollutants (Activity K) - Survival of Pathogens - Final reports on Research Projects (1989-1991). MAP Technical Reports Series No. 63, UNEP, Athens, 1992 (86 pages) (French only).

64. UNEP/WMO: Airborne Pollution of the Mediterranean Sea. Report and Proceedings of the Second WMO/UNEP Workshop. MAP Technical Reports Series No. 64, UNEP, Athens, 1992 (246 pages) (English only).
65. UNEP: Directory of Mediterranean Marine Environmental Centres. MAP Technical Reports Series No. 65, UNEP, Athens, 1992 (351 pages) (English and French).
66. UNEP/CRU: Regional Changes in Climate in the Mediterranean Basin Due to Global Greenhouse Gas Warming. MAP Technical Reports Series No. 66, UNEP, Athens, 1992 (172 pages) (English only).
67. UNEP/IOC: Applicability of Remote Sensing for Survey of Water Quality Parameters in the Mediterranean. Final Report of the Research Project. MAP Technical Reports Series No. 67, UNEP, Athens, 1992 (142 pages) (English only).
68. UNEP/FAO/IOC: Evaluation of the Training Workshops on the Statistical Treatment and Interpretation of Marine Community Data. MAP Technical Reports Series No. 68. UNEP, Athens, 1992 (221 pages) (English only).
69. UNEP/FAO/IOC: Proceedings of the FAO/UNEP/IOC Workshop on the Biological Effects of Pollutants on Marine Organisms (Malta, 10-14 September 1991), edited by G.P. Gabrielides. MAP Technical Reports Series No. 69. UNEP, Athens, 1992 (287 pages) (English only).
70. UNEP/IAEA/IOC/FAO: Organohalogen Compounds in the Marine Environment: A Review. MAP Technical Reports Series No. 70. UNEP, Athens, 1992 (49 pages) (English only).
71. UNEP/FAO/IOC: Selected techniques for monitoring biological effects of pollutants in marine organisms. MAP Technical Reports Series No. 71. UNEP, Athens, 1993 (189 pages) (English only).
72. UNEP: Costs and Benefits of Measures for the Reduction of Degradation of the Environment from Land-based Sources of Pollution in Coastal Areas. A - Case Study of the Bay of Izmir. B - Case Study of the Island of Rhodes. MAP Technical Reports Series No. 72. UNEP, Athens, 1993 (64 pages) (English only).
73. UNEP/FAO: Final Reports on Research Projects Dealing with the Effects of Pollutants on Marine Communities and Organisms. MAP Technical Reports Series No. 73. UNEP, Athens, 1993 (186 pages) (English and French).
74. UNEP/FIS: Report of the Training Workshop on Aspects of Marine Documentation in the Mediterranean. MAP Technical Reports Series No. 74. UNEP, Athens, 1993 (38 pages) (English only).
75. UNEP/WHO: Development and Testing of Sampling and Analytical Techniques for Monitoring of Marine Pollutants (Activity A). MAP Technical Reports Series No. 75. UNEP, Athens, 1993 (90 pages) (English only).
76. UNEP/WHO: Biogeochemical Cycles of Specific Pollutants (Activity K): Survival of Pathogens. MAP Technical Reports Series No. 76. UNEP, Athens, 1993 (68 pages) (English and French).
77. UNEP/FAO/IAEA: Designing of monitoring programmes and management of data concerning chemical contaminants in marine organisms. MAP Technical Reports Series No. 77. UNEP, Athens, 1993 (236 pages) (English only).
78. UNEP/FAO: Final reports on research projects dealing with eutrophication problems. MAP Technical Reports Series No. 78. UNEP, Athens, 1994 (139 pages) (English only).
79. UNEP/FAO: Final reports on research projects dealing with toxicity of pollutants on marine organisms. MAP Technical Reports Series No. 79. UNEP, Athens, 1994 (135 pages) (parts in English or French only).
80. UNEP/FAO: Final reports on research projects dealing with the effects of pollutants on marine organisms and communities. MAP Technical Reports Series No. 80. UNEP, Athens, 1994 (123 pages) (English only).

81. UNEP/IAEA: Data quality review for MED POL: Nineteen years of progress. MAP Technical Reports Series No. 81. UNEP, Athens, 1994 (79 pages) (English only).
82. UNEP/IUCN: Technical report on the State of Cetaceans in the Mediterranean. MAP Technical Reports Series No. 82. UNEP, Regional Activity Centre for Specially Protected Areas, Tunis, 1994 (37 pages) (English only).
83. UNEP/IUCN: Specially protected Areas in Mediterranean. Sketch of an Analytical Study of Relevant Legislation. MAP Technical Reports Series No. 83. UNEP, Regional Activity Centre for Specially Protected Areas, Tunis, 1994 (55 pages) (French only).
84. UNEP: Integrated Management Study for the Area of Izmir. MAP Technical Reports Series No. 84, UNEP, Regional Activity Centre for Priority Actions Programme, Split, 1994 (130 pages) (English only).
85. UNEP/WMO: Assessment of Airborne Pollution of the Mediterranean Sea by Sulphur and Nitrogen Compounds and Heavy Metals in 1991. MAP Technical Report Series No. 85, Athens, 1994 (304 pages) (English only).
86. UNEP: Monitoring Programme of the Eastern Adriatic Coastal Area - Report for 1983-1991. MAP Technical Report Series No. 86, Athens, 1994 (311 pages) (English only).
87. UNEP/WHO: Identification of microbiological components and measurement development and testing of methodologies of specified contaminants (Area I) - Final reports on selected microbiological projects. MAP Technical Reports Series No. 87, UNEP, Athens, 1994 (136 pages) (English only).
88. UNEP: Proceedings of the Seminar on Mediterranean Prospective. MAP Technical Reports Series No. 88, UNEP, Blue Plan Regional Activity Centre, Sophia Antipolis, 1994 (176 pages) (parts in English or French only).
89. UNEP: Iskenderun Bay Project. Volume I. Environmental Management within the Context of Environment-Development. MAP Technical Reports Series No. 89, UNEP, Blue Plan Regional Activity Centre, Sophia Antipolis, 1994 (144 pages) (English only).
90. UNEP: Iskenderun Bay Project. Volume II. Systemic and Prospective Analysis. MAP Technical Report Series No. 90, Sophia Antipolis, 1994 (142 pages) (parts in English or French only).
91. UNEP: A Contribution from Ecology to Prospective Studies. Assets and Issues. MAP Technical Reports Series No. 91, Sophia Antipolis, 1994 (162 pages) (French only).
92. UNEP/WHO: Assessment of the State of Pollution in the Mediterranean Sea by Carcinogenic, Mutagenic and Teratogenic Substances. MAP Technical Reports Series No. 92, UNEP, Athens, 1995 (238 pages) (English only).
93. UNEP/WHO: Epidemiological studies related to the environmental quality criteria for bathing waters, shellfish-growing waters and edible marine organisms. MAP Technical Reports Series No. 93, UNEP, Athens, 1995 (118 pages) (English only).
94. UNEP: Proceedings of the Workshop on Application of Integrated Approach to Development, Management and Use of Water Resources. MAP Technical Reports Series No. 94, UNEP, Athens, 1995 (214 pages) (parts in English or French only).
95. UNEP: Common measures for the control of pollution adopted by the Contracting Parties to the Convention for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution. MAP Technical Reports Series No 95, UNEP, Athens, 1995 (69 pages) (English and French).
96. UNEP/FAO: Final reports of research projects on effects (Research Area III) - Pollution effects on plankton composition and spatial distribution, near the sewage outfall of Athens (Saronikos Gulf, Greece). MAP Technical Reports Series No. 96, UNEP, Athens, 1996 (121 pages) (English only).
97. UNEP/FAO: Final reports of research projects on effects (Research Area III) - Pollution effects on marine communities. MAP Technical Reports Series No. 97, UNEP, Athens, 1996 (141 pages) (English and French).

98. UNEP: Implications of Climate Change for the Albanian Coast. MAP Technical Reports Series No. 98, UNEP, Athens, 1996 (179 pages) (English only).
99. UNEP: Implications of Climate Change for the Sfax Coastal Area (Tunisia). MAP Technical Reports Series No. 99, UNEP, Athens, 1996 (326 pages) (English and French).
100. UNEP: State of the Marine and Coastal Environment in the Mediterranean Region. MAP Technical Reports Series No. 100, UNEP, Athens, 1996 (142 pages) (English only).
101. UNEP: State of the Marine and Coastal Environment in the Mediterranean Region. MAP Technical Reports Series No. 101, UNEP, Athens, 1996 (French only).
102. UNEP: Implications of Climate Change for the Coastal Area of Fuka-matrouh (Egypt). MAP Technical Reports Series No. 102, UNEP, Athens, 1996 (English only).
103. UNEP/FAO: Final reports on research projects dealing with biological effects (Research Area III). MAP Technical Reports Series No. 103, UNEP, Athens, 1996 (128 pages) (English and French).
104. UNEP/FAO: Final reports on research projects dealing with eutrophication and heavy metal accumulation. MAP Technical Reports Series No. 104, UNEP, Athens, 1996 (128 pages) (English and French).

PUBLICATIONS "MAP TECHNICAL REPORTS SERIES"

1. PNUE/COI/OMM: Etudes de base et surveillance continue du pétrole et des hydrocarbures contenus dans les eaux de la mer (MED POL I). MAP Technical Reports Series No. 1. UNEP, Athens, 1986 (96 pages) (parties en anglais, français ou espagnol seulement).
2. PNUE/FAO: Etudes de base et surveillance continue des métaux, notamment du mercure et du cadmium, dans les organismes marins (MED POL II). MAP Technical Reports Series No. 2. UNEP, Athens, 1986 (220 pages) (parties en anglais, français ou espagnol seulement).
3. PNUE/FAO: Etudes de base et surveillance continue du DDT, des PCB et des autres hydrocarbures chlorés contenus dans les organismes marins (MED POL III). MAP Technical Reports Series No. 3. UNEP, Athens, 1986 (128 pages) (parties en anglais, français ou espagnol seulement).
4. PNUE/FAO: Recherche sur les effets des polluants sur les organismes marins et leurs peuplements (MED POL IV). MAP Technical Reports Series No. 4. UNEP, Athens, 1986 (118 pages) (parties en anglais, français ou espagnol seulement).
5. PNUE/FAO: Recherche sur les effets des polluants sur les communautés et écosystèmes marins (MED POL V). MAP Technical Reports Series No. 5. UNEP, Athens, 1986 (146 pages) (parties en anglais ou français seulement).
6. PNUE/COI: Problèmes du transfert des polluants le long des côtes (MED POL VI). MAP Technical Reports Series No. 6. UNEP, Athens, 1986 (100 pages) (anglais seulement).
7. PNUE/OMS: Contrôle de la qualité des eaux côtières (MED POL VII). MAP Technical Reports Series No. 7. UNEP, Athens, 1986 (426 pages) (parties en anglais ou français seulement).
8. PNUE/AIEA/COI: Etudes biogéochimiques de certains polluants au large de la Méditerranée (MED POL VIII). MAP Technical Reports Series No. 8. UNEP, Athens, 1986 (42 pages) (parties en anglais ou français seulement).
8. Add. PNUE: Etudes biogéochimiques de certains polluants au large de la Méditerranée (MED POL VIII). Addendum, Croisière Océanographique de la Grèce 1980. MAP Technical Reports Series No. 8, Addendum. UNEP, Athens, 1986 (66 pages) (anglais seulement).
9. PNUE: Programme coordonné de surveillance continue et de recherche en matière de pollution dans la Méditerranée (MED POL -PHASE I). Rapport final, 1975-1980. MAP Technical Reports Series No. 9. UNEP, Athens, 1986 (276 pages) (anglais seulement).
10. PNUE: Recherches sur la toxicité, la persistance, la bioaccumulation, la cancérogénicité et la mutagénicité de certaines substances (Activité G). Rapports finaux sur les projets ayant trait à la toxicité (1983-85). MAP Technical Reports Series No. 10. UNEP, Athens, 1987 (118 pages) (anglais seulement).
11. PNUE: Réhabilitation et reconstruction des établissements historiques méditerranéens. Textes rédigés au cours de la première phase de l'action prioritaire (1984-1985). MAP Technical Reports Series No. 11. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1986 (158 pages) (parties en anglais ou français seulement).
12. PNUE: Développement des ressources en eau des petites îles et des zones côtières isolées méditerranéennes. Textes rédigés au cours de la première phase de l'action prioritaire (1984-1985). MAP Technical Reports Series No. 12. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (162 pages) (parties en anglais ou français seulement).
13. PNUE: Thèmes spécifiques concernant le développement des ressources en eau des grandes îles méditerranéennes. Textes rédigés au cours de la deuxième phase de l'action prioritaire (1985-1986). MAP Technical Reports Series No. 13. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (162 pages) (parties en anglais ou français seulement).

14. PNUE: L'expérience des villes historiques de la Méditerranée dans le processus intégré de réhabilitation du patrimoine urbain et architectural. Documents établis lors de la seconde phase de l'Action prioritaire (1986). MAP Technical Reports Series No. 14. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (500 pages) (parties en anglais ou français seulement).
15. PNUE: Aspects environnementaux du développement de l'aquaculture dans la région méditerranéenne. Documents établis pendant la période 1985-1987. MAP Technical Reports Series No. 15. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (101 pages) (anglais seulement).
16. PNUE: Promotion de la protection des sols comme élément essentiel de la protection de l'environnement dans les zones côtières méditerranéennes. Documents sélectionnés (1985-1987). MAP Technical Reports Series No. 16. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (424 pages) (parties en anglais ou français seulement).
17. PNUE: Réduction des risques sismiques dans la région méditerranéenne. Documents et études sélectionnés (1985-1987). MAP Technical Reports Series No. 17. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1987 (247 pages) (parties en anglais ou français seulement).
18. PNUE/FAO/OMS: Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par le mercure et les composés mercuriels. MAP Technical Reports Series No. 18. UNEP, Athens, 1987 (354 pages) (anglais et français).
19. PNUE/COI: Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par les hydrocarbures de pétrole. MAP Technical Reports Series No. 19. UNEP, Athens, 1988 (130 pages) (anglais et français).
20. PNUE/OMS: Etudes épidémiologiques relatives aux critères de la qualité de l'environnement pour les eaux servant à la baignade, à la culture de coquillages et à l'élevage d'autres organismes marins comestibles (Activité D). Rapport final sur le projet sur la relation entre la qualité microbienne des eaux marines côtières et les effets sur la santé (1983-86). MAP Technical Reports Series No. 20. UNEP, Athens, 1988 (156 pages) (anglais seulement).
21. PNUE/UNESCO/FAO: Eutrophisation dans la mer Méditerranée: capacité réceptrice et surveillance continue des effets à long terme. MAP Technical Reports Series No. 21. UNEP, Athens, 1988 (200 pages) (parties en anglais ou français seulement).
22. PNUE/FAO: Etude des modifications de l'écosystème dans les zones soumises à l'influence des polluants (Activité I). MAP Technical Reports Series No. 22. UNEP, Athens, 1988 (146 pages) (parties en anglais ou français seulement).
23. PNUE: Programme national de surveillance continue pour la Yougoslavie, Rapport pour 1983-1986. MAP Technical Reports Series No. 23. UNEP, Athens, 1988 (223 pages) (anglais seulement).
24. PNUE/FAO: Toxicité, persistance et bioaccumulation de certaines substances vis-à-vis des organismes marins (Activité G). MAP Technical Reports Series No. 24. UNEP, Athens, 1988 (122 pages) (parties en anglais ou français seulement).
25. PNUE: Le Plan d'action pour la Méditerranée, perspective fonctionnelle; une recherche juridique et politique. MAP Technical Reports Series No. 25. UNEP, Athens, 1988 (105 pages) (anglais seulement).
26. PNUE/UICN: Répertoire des aires marines et côtières protégées de la Méditerranée. Première partie - Sites d'importance biologique et écologique. MAP Technical Reports Series No. 26. UNEP, Athens, 1989 (196 pages) (anglais seulement).
27. PNUE: Implications des modifications climatiques prévues dans la région méditerranéenne: une vue d'ensemble. MAP Technical Reports Series No. 27. UNEP, Athens, 1989 (52 pages) (anglais seulement).

28. PNUE: Etat du milieu marin en Méditerranée. MAP Technical Reports Series No. 28. UNEP, Athens, 1989 (225 pages) (anglais seulement).
29. PNUE: Bibliographie sur les effets des modifications climatiques et sujets connexes. MAP Technical Reports Series No. 29. UNEP, Athens, 1989 (143 pages) (anglais seulement).
30. PNUE: Données météorologiques et climatologiques provenant de mesures effectuées dans l'air en surface et en altitude en vue de l'évaluation du transfert et du dépôt atmosphériques des polluants dans le bassin méditerranéen: un compte rendu. MAP Technical Reports Series No. 30. UNEP, Athens, 1989 (137 pages) (anglais seulement).
31. PNUE/OMM: Pollution par voie atmosphérique de la mer Méditerranée. Rapport et actes des Journées d'étude OMM/PNUE. MAP Technical Reports Series No. 31. UNEP, Athens, 1989 (247 pages) (parties en anglais ou français seulement).
32. PNUE/FAO: Cycles biogéochimiques de polluants spécifiques (Activité K). MAP Technical Reports Series No. 32. UNEP, Athens, 1989 (139 pages) (parties en anglais ou français seulement).
33. PNUE/FAO/OMS/AIEA: Evaluation des composés organostanniques en tant que polluants du milieu marin en Méditerranée. MAP Technical Reports Series No. 33. UNEP, Athens, 1989 (185 pages) (anglais et français).
34. 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 (175 pages) (anglais et français).
35. PNUE: Bibliographie sur la pollution marine par les composés organostanniques. MAP Technical Reports Series No. 35. UNEP, Athens, 1989 (92 pages) (anglais seulement).
36. PNUE/UICN: Répertoire des aires marines et côtières protégées de la Méditerranée. Première partie - Sites d'importance biologique et écologique. MAP Technical Reports Series No. 36. UNEP, Athens, 1990 (198 pages) (français seulement).
37. PNUE/FAO: Rapports finaux sur les projets de recherche consacrés à l'eutrophisation et aux efflorescences de plancton (Activité H). MAP Technical Reports Series No. 37. UNEP, Athens, 1990 (74 pages) (parties en anglais ou français seulement).
38. PNUE: Mesures communes adoptées par les Parties Contractantes à la Convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution. MAP Technical Reports Series No. 38. UNEP, Athens, 1990 (100 pages) (anglais, français, espagnol et arabe).
39. PNUE/FAO/OMS/AIEA: Evaluation de l'état de la pollution par les composés organohalogénés. MAP Technical Reports Series No. 39. UNEP, Athens, 1990 (224 pages) (anglais et français).
40. PNUE/FAO: Rapports finaux sur les projets de recherche (Activités H, I et J). MAP Technical Reports Series No. 40. UNEP, Athens, 1990 (125 pages) (anglais et français).
41. PNUE: Réutilisation agricole des eaux usées dans la région méditerranéenne. MAP Technical Reports Series No. 41. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1990 (330 pages) (anglais et français).
42. PNUE/UICN: Rapport sur le statut des tortues marines de Méditerranée. MAP Technical Reports Series No. 42. UNEP, Athens, 1990 (204 pages) (anglais et français).
43. PNUE/UICN/GIS Posidonie: Livre rouge "Gérard Vuignier" des végétaux, peuplements et paysages marins menacés de Méditerranée. MAP Technical Reports Series No. 43. UNEP, Athens, 1990 (250 pages) (français seulement).
44. PNUE: Bibliographie sur la pollution aquatique par les composés organophosphorés. MAP Technical Reports Series No. 44. UNEP, Athens, 1990 (98 pages) (anglais seulement).

45. PNUE/AIEA: Transfert des polluants par sédimentation: Recueil des communications présentées aux premières journées d'études méditerranéennes (Villefranche-sur-Mer, France, 10-12 décembre 1987). MAP Technical Reports Series No. 45. UNEP, Athens, 1990 (302 pages) (anglais seulement).
46. PNUE/OMS: Etudes épidémiologiques relatives aux critères de la qualité de l'environnement pour les eaux servant à la baignade, à la culture de coquillages et à l'élevage d'autres organismes marins comestibles (Activité D). Rapport final sur le projet sur la relation entre la qualité microbienne des eaux marines côtières et la gastroentérite provoquée par le rotavirus entre les baigneurs (1986-88). MAP Technical Reports Series No.46. UNEP, Athens, 1991 (64 pages) (anglais seulement).
47. PNUE: Les proliférations de méduses en Méditerranée. Actes des 11èmes journées d'étude sur les méduses en mer Méditerranée. MAP Technical Reports Series No.47. UNEP, Athens, 1991 (320 pages) (parties en anglais ou français seulement).
48. PNUE/FAO: Rapports finaux sur les projets de recherche (Activité G). MAP Technical Reports Series No. 48. UNEP, Athens, 1991 (126 pages) (parties en anglais ou français seulement).
49. PNUE/OMS: Cycles biogéochimiques de polluants spécifiques. Survie des Pathogènes. Rapports finaux sur les projets de recherche (activité K). MAP Technical Reports Series No. 49. UNEP, Athens, 1991 (71 pages) (parties en anglais ou français seulement).
50. PNUE: Bibliographie sur les déchets marins. MAP Technical Reports Series No. 50. UNEP, Athens, 1991 (62 pages) (anglais seulement).
51. PNUE/FAO: Rapports finaux sur les projets de recherche traitant du mercure, de la toxicité et des techniques analytiques. MAP Technical Reports Series No. 51. UNEP, Athens, 1991 (166 pages) (parties en anglais ou français seulement).
52. PNUE/FAO: Rapports finaux sur les projets de recherche traitant de la bioaccumulation et de la toxicité des polluants chimiques. MAP Technical Reports Series No. 52. UNEP, Athens, 1991 (86 pages) (parties en anglais ou français seulement).
53. PNUE/OMS: Etudes épidémiologiques relatives aux critères de la qualité de l'environnement pour les eaux servant à la baignade, à la culture de coquillages et à l'élevage d'autres organismes marins comestibles (Activité D). Rapport final sur l'étude épidémiologique menée parmi les baigneurs de certaines plages à Malaga, Espagne (1988-1989). MAP Technical Reports Series No. 53. UNEP, Athens, 1991 (127 pages) (anglais seulement).
54. PNUE/OMS: Mise au point et essai des techniques d'échantillonnage et d'analyse pour la surveillance continue des polluants marins (Activité A): Rapports finaux sur certains projets de nature microbiologique. MAP Technical Reports Series No. 54. UNEP, Athens, 1991 (83 pages) (anglais seulement).
55. PNUE/OMS: Cycles biogéochimiques de polluants spécifiques (Activité K): Rapport final sur le projet sur la survie des microorganismes pathogènes dans l'eau de mer. MAP Technical Reports Series No. 55. UNEP, Athens, 1991 (95 pages) (anglais seulement).
56. PNUE/COI/FAO: Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par les matières synthétiques persistantes qui peuvent flotter, couler ou rester en suspension. MAP Technical Reports Series No. 56. UNEP, Athens, 1991 (113 pages) (anglais et français).
57. PNUE/OMS: Recherches sur la toxicité, la persistance, la bioaccumulation, la cancérogénicité et la mutagénicité de certaines substances (Activité G). Rapports finaux sur les projets ayant trait à la cancérogénicité et la mutagénicité. MAP Technical Reports Series No. 57. UNEP, Athens, 1991 (59 pages) (anglais seulement).
58. PNUE/FAO/OMS/AIEA: Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par les composés organophosphorés. MAP Technical Reports Series No. 58. UNEP, Athens, 1991 (122 pages) (anglais et français).

59. PNUE/FAO/AIEA: Actes de la réunion consultative FAO/PNUE/AIEA sur l'accumulation et la transformation des contaminants chimiques par les processus biotiques et abiotiques dans le milieu marin (La Spezia, Italie, 24-28 septembre 1990), publié sous la direction de G.P. Gabrielides. MAP Technical Reports Series No. 59. UNEP, Athens, 1991 (392 pages) (anglais seulement).
60. PNUE/OMS: Mise au point et essai des techniques d'échantillonnage et d'analyse pour la surveillance continue des polluants marins (Activité A): Rapports finaux sur certains projets de nature microbiologique (1987-1990). MAP Technical Reports Series No. 60. UNEP, Athens, 1991 (76 pages) (parties en anglais ou français seulement).
61. PNUE: Planification intégrée et gestion des zones côtières méditerranéennes. Textes rédigés au cours de la première et de la deuxième phase de l'action prioritaire (1985-1986). MAP Technical Reports Series No. 61. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split, 1991 (437 pages) (parties en anglais ou français seulement).
62. PNUE/AIEA: Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par les substances radioactives. MAP Technical Reports Series No. 62, UNEP, Athens, 1992 (133 pages) (anglais et français).
63. PNUE/OMS: Cycles biogéochimiques de polluants spécifiques (Activité K) - Survie des pathogènes - Rapports finaux sur les projets de recherche (1989-1991). MAP Technical Reports Series No. 63, UNEP, Athens, 1992 (86 pages) (français seulement).
64. PNUE/OMM: Pollution par voie atmosphérique de la mer Méditerranée. Rapport et actes des deuxièmes journées d'études OMM/PNUE. MAP Technical Reports Series No. 64, UNEP, Athens, 1992 (246 pages) (anglais seulement).
65. PNUE: Répertoire des centres relatifs au milieu marin en Méditerranée. MAP Technical Reports Series No. 65, UNEP, Athens, 1992 (351 pages) (anglais et français).
66. PNUE/CRU: Modifications régionales du climat dans le bassin méditerranéen résultant du réchauffement global dû aux gaz à effet de serre. MAP Technical Reports Series No. 66, UNEP, Athens, 1992 (172 pages) (anglais seulement).
67. PNUE/COI: Applicabilité de la télédétection à l'étude des paramètres de la qualité de l'eau en Méditerranée. Rapport final du projet de recherche. MAP Technical Reports Series No. 67, UNEP, Athens, 1992 (142 pages) (anglais seulement).
68. PNUE/FAO/COI: Evaluation des ateliers de formation sur le traitement statistique et l'interprétation des données relatives aux communautés marines. MAP Technical Reports Series No. 68. UNEP, Athens, 1992 (221 pages) (anglais seulement).
69. PNUE/FAO/COI: Actes de l'Atelier FAO/PNUE/COI sur les effets biologiques des polluants sur les organismes marins (Malte, 10-14 septembre 1991), publié sous la direction de G.P. Gabrielides. MAP Technical Reports Series No. 69. UNEP, Athens, 1992 (287 pages) (anglais seulement).
70. PNUE/AIEA/COI/FAO: Composés organohalogénés dans le milieu marin: Une synthèse. MAP Technical Reports Series No. 70. UNEP, Athens, 1992 (49 pages) (anglais seulement).
71. PNUE/FAO/COI: Techniques sélectionnées de surveillance continue des effets biologiques des polluants sur les organismes marins. MAP Technical Reports Series No. 71. UNEP, Athens, 1993 (189 pages) (anglais seulement).
72. PNUE: Coûts et bénéfices des mesures pour la réduction de la dégradation de l'environnement des sources de pollution d'origine tellurique dans les zones côtières. A -Etude de cas de la baie d'Izmir. B - Etude de cas de l'île de Rhodes. MAP Technical Reports Series No. 72. UNEP, Athens, 1993 (64 pages) (anglais seulement).
73. PNUE/FAO: Rapports finaux sur les projets de recherche traitant des effets de polluants sur les communautés et les organismes marins. MAP Technical Reports Series No. 73. UNEP, Athens, 1993 (186 pages) (anglais et français).

74. PNUE/FIS: Rapport de l'Atelier de formation sur les aspects de la documentation marine en Méditerranée. MAP Technical Reports Series No. 74. UNEP, Athens, 1993 (38 pages) (anglais seulement).
75. PNUE/OMS: Mise au point et essai des techniques d'échantillonnage et d'analyse pour la surveillance continuée des polluants marins (Activité A). MAP Technical Reports Series No. 75. UNEP, Athens, 1993 (90 pages) (anglais seulement).
76. PNUE/OMS: Cycles biogéochimiques de polluants spécifiques (Activité K): Survie des pathogènes. MAP Technical Reports Series No. 76. UNEP, Athens, 1993 (68 pages) (anglais et français).
77. PNUE/FAO/AIEA: Conception des programmes de surveillance continue et de gestion des données concernant les contaminants chimiques dans les organismes marins. MAP Technical Reports Series No. 77. UNEP, Athens, 1993 (236 pages) (anglais seulement).
78. PNUE/FAO: Rapports finaux sur les projets de recherche traitant des problèmes de l'eutrophisation. MAP Technical Reports Series No. 78. UNEP, Athens, 1994 (139 pages) (anglais seulement).
79. PNUE/FAO: Rapports finaux sur les projets de recherche traitant de la toxicité des polluants sur les organismes marins. MAP Technical Reports Series No. 79. UNEP, Athens, 1994 (135 pages) (parties en anglais ou français seulement).
80. PNUE/FAO: Rapports finaux sur les projets de recherche traitant des effets des polluants sur les organismes et communautés marins. MAP Technical Reports Series No. 80. UNEP, Athens, 1994 (123 pages) (anglais seulement).
81. PNUE/AIEA: Examen de la qualité des données pour le MED POL: Dix-neuf années de progrès. MAP Technical Reports Series No. 81. UNEP, Athens, 1994 (79 pages) (anglais seulement).
82. PNUE/UICN: Rapport technique sur l'état des cétacés en Méditerranée. MAP Technical Reports Series No. 82. PNUE, Centre d'activités régionales pour les aires spécialement protégées, Tunis, 1994 (37 pages) (anglais seulement).
83. PNUE/UICN: Les aires protégées en Méditerranée. Essai d'étude analytique de la législation pertinente. MAP Technical Reports Series No. 83. PNUE, Centre d'activités régionales pour les aires spécialement protégées, Tunis, 1994 (55 pages) (français seulement).
84. PNUE: Etude de gestion intégrée pour la zone d'Izmir. MAP Technical Reports Series No. 84, PNUE, Centre d'activités régionales pour le programme d'actions prioritaires, Split, 1994 (130 pages) (anglais seulement).
85. PNUE/OMM: Evaluation de la pollution transférée par voie atmosphérique en mer Méditerranée pour les composés soufrés, azotés et pour les métaux lourds en 1991. MAP Technical Reports Series No. 85, UNEP, Athens, 1994 (304 pages) (anglais seulement).
86. PNUE: Programme de surveillance continue de la zone côtière de l'Adriatique Est - Rapport pour 1983-1991. MAP Technical Reports Series No. 86, UNEP, Athens, 1994 (311 pages) (anglais seulement).
87. PNUE/OMS: Identification de constituants microbiologiques et de dosage (mise au point et essai de méthodes) de contaminants donnés (Domaine de recherche I) - Rapports finaux sur certains projets de nature microbiologique. MAP Technical Reports Series No. 87, UNEP, Athens, 1994 (136 pages) (anglais seulement).
88. PNUE: Actes du Séminaire débat sur la prospective méditerranéenne. MAP Technical Reports Series No. 88, UNEP, Blue Plan Regional Activity Centre, Sophia Antipolis, 1994 (176 pages) (parties en anglais ou français seulement).
89. PNUE: Projet de la Baie d'Iskenderun. Volume I. Gestion de l'environnement dans le cadre de l'environnement-développement. MAP Technical Reports Series No. 89, PNUE, Centre d'activités régionales pour le Plan Bleu, Sophia Antipolis, 1994 (144 pages) (anglais seulement).

90. PNUE: Projet de la Baie d'Iskenderun. Volume II. Analyse systémique et prospective. MAP Technical Reports Series No. 90, UNEP, Sophia Antipolis, 1994 (142 pages) (parties en anglais ou français seulement).
91. PNUE: Une contribution de l'écologie à la prospective. Problèmes et acquis. MAP Technical Reports Series No. 91, Sophia Antipolis, 1994 (162 pages) (français seulement).
92. PNUE/OMS: Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par les substances cancérogènes, tératogènes et mutagènes. MAP Technical Reports Series No. 92, UNEP, Athens, 1995 (238 pages) (anglais seulement).
93. PNUE/OMS: Etudes épidémiologiques relatives à la qualité de l'environnement pour les eaux servant à la baignade, à la culture des coquillages et à l'élevage d'autres organismes marins comestibles. MAP Technical Reports Series No. 93, UNEP, Athens, 1995 (118 pages) (anglais seulement).
94. PNUE: Actes de l'Atelier sur l'application d'une approche intégrée au développement, à la gestion et à l'utilisation des ressources en eau. MAP Technical Reports Series No. 94, UNEP, Athens, 1995 (214 pages) (parties en anglais ou français seulement).
95. PNUE: Mesures communes de lutte contre la pollution adoptées par les Parties contractantes à la Convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution. MAP Technical Reports Series No. 95, UNEP, Athens, 1995 (69 pages) (anglais et français).
96. PNUE/FAO: Rapports finaux des projets de recherche sur les effets (Domaine de recherche III) -Effets de la pollution sur la composition et la répartition spatiale à proximité de l'émissaire d'eaux usées d'Athènes (Golfe Saronique, Grèce). MAP Technical Reports Series No. 96, UNEP, Athens, 1996 (121 pages) (anglais seulement).
97. PNUE/FAO: Rapports finaux des projets de recherche sur les effets (Domaine de recherche III) -Effets de la pollution sur les communautés marines. MAP Technical Reports Series No. 97, UNEP, Athens, 1996 (141 pages) (anglais et français).
98. PNUE: Implications du changement climatique pour la zone côtière d'Albanie. MAP Technical Reports Series No. 98, UNEP, Athens, 1996 (179 pages) (anglais seulement).
99. PNUE: Implications des changements climatiques sur la zone côtière de Sfax. MAP Technical Reports Series No. 99, UNEP, Athens, 1996 (326 pages) (anglais et français).
100. PNUE: Etat du milieu marin et du littoral de la région méditerranéenne. MAP Technical Reports Series No. 100, UNEP, Athens, 1996 (142 pages) (anglais seulement).
101. PNUE: Etat du milieu marin et du littoral de la région méditerranéenne. MAP Technical Reports Series No. 101, UNEP, Athens, 1996 (français seulement).
102. PNUE: Implications des changements climatiques sur la zone côtière de Fuka-matrouh (Egypte). MAP Technical Reports Series No. 102, UNEP, Athens, 1996 (anglais seulement).
103. PNUE/FAO: Rapports finaux sur les projets de recherche relatifs aux effets biologiques (Domaine de Recherche III). MAP Technical Reports Series No. 103, UNEP, Athens, 1996 (128 pages) (anglais et français).
104. PNUE/FAO: Rapports finaux sur les projets de recherche relatifs à l'eutrophisation et à l'accumulation des métaux lourds. MAP Technical Reports Series No. 104, UNEP, Athens, 1996 (128 pages) (anglais et français).



Issued and printed by:

Mediterranean Action Plan
United Nations Environment Programme

Additional copies of this and other publications issued by
the Mediterranean Action Plan of UNEP can be obtained from:

Coordinating Unit for the Mediterranean Action Plan
United Nations Environment Programme
Leoforos Vassileos Konstantinou, 48
P.O.Box 18019
11610 Athens
GREECE



Publié et imprimé par:

Plan d'action pour la Méditerranée
Programme des Nations Unies pour l'Environnement

Des exemplaires de ce document ainsi que d'autres
publications du Plan d'action pour la Méditerranée
du PNUE peuvent être obtenus de:

Unité de coordination du Plan d'action pour la Méditerranée
Programme des Nations Unies pour l'Environnement
Leoforos Vassileos Konstantinou, 48
B.P. 18019
11610 Athènes
GRECE