

**N°3 - 1993**

## **LE PLOMB EN MILIEU MARIN BIOGEOCHIMIE et ECOTOXICOLOGIE**

**Daniel COSSA**

*Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer*

**Françoise ELBAZ-POULICHET**

*Institut de biogéochimie marine, Ecole normale supérieure*

**Mauricette GNASSIA-BARELLI et Michèle ROMEO**

*Institut national de la santé et de la recherche médicale*

J

Découvrez les publications récentes de l'Ifremer dans le [catalogue en ligne](#) du service des éditions.  
Découvrez également un ensemble de documents accessibles gratuitement dans [Archimer](#)



**Ifremer**

# LE PLOMB EN MILIEU MARIN BIOGEOCHIMIE ET ECOTOXICOLOGIE

Daniel COSSA, *Institut français de recherche pour l'exploitation  
de la mer*

Françoise ELBAZ-POULICHET, *Institut de biogéochimie marine,  
Ecole normale supérieure*

Mauricette GNASSIA-BARELLI et Michèle ROMEO, *Institut national  
de la santé et de la recherche médicale*



Cette monographie fait partie d'un ensemble dirigé  
par *Daniel Cossa* dans le programme IFREMER

### **ÉTUDES en SOUTIEN à la DEFINITION de NORMES**

destiné aux gestionnaires de l'environnement qui ont la charge de proposer les mesures réglementaires pour la protection de l'environnement.

Cet ensemble est composé des monographies suivantes :

Le cadmium en milieu marin	<i>Daniel Cossa et Patrick Lassus</i>
L'étain et les organoétains en milieu marin	<i>Claude Alzieu</i>
Les PCB en milieu marin	<i>Michel Marchand, Alain Abarnou et Claire Marcaillou-Le Baut</i>
Le mercure en milieu marin	<i>Daniel Cossa, Yves Thibaud, Michèle Roméo et Mauricette Gnassia-Barelli</i>
<b>Le plomb en milieu marin</b>	<b><i>Daniel Cossa, Françoise Elbaz-Poulichet, Mauricette Gnassia-Barelli et Michèle Roméo</i></b>
L'arsenic en milieu marin	<i>Pierre Michel</i>

Service de la documentation  
et des publications

**IFREMER, Centre de Brest  
BP 70 - 29280 PLOUZANE**

Tél. : 98 22 40 13 - Télécopie 98 22 45 86 - Télex 940 627 F

ISSN 1240 - 1153

© Institut français de recherche pour l'exploitation de la mer IFREMER, 1992.

# TABLE DES MATIÈRES

<b>AVANTPROPOS</b> .....	8
--------------------------	---

<b>INTRODUCTION</b> .....	9
---------------------------	---

## **CHAPITRE I : BIOGEOCHIMIE**

Sommaire .....	11
Summary .....	12
Introduction .....	13
1. Production, consommation et utilisation .....	13
2. Propriétés physiques et spéciation chimique .....	16
3. Cycle biogéochimique .....	18
4. Etat de la contamination du littoral français .....	29

## **CHAPITRE II : BIOCONCENTRATION**

Sommaire .....	39
Summary .....	40
Introduction .....	41
1. Absorption et bioaccumulation .....	41
2. Biomagnification et contamination du consommateur .....	43

## **CHAPITRE III : ECOTOXICOLOGIE**

Sommaire .....	45
Summary .....	46
Introduction .....	47
1. Toxicité létale .....	47
2. Toxicité sublétale .....	51
3. Conclusion .....	57

<b>CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS</b> .....	59
--	----

<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	61
----------------------------	----

<b>Annexe I. Conclusions du rapport du groupe de travail GESAMP</b> .....	75
---	----

<b>Annexe II. Réglementations relatives au milieu marin</b> .....	76
---	----

**RESUME** - Le présent document constitue une synthèse des connaissances sur le cycle biogéochimique, la bioconcentration et l'écotoxicité du plomb en milieu marin. Il fait état des perturbations du cycle du plomb par l'action de l'homme, en particulier dans le milieu littoral français. Les niveaux de concentration et les quantités échangées entre les réservoirs géochimiques sont évalués. L'accent est mis sur les effets sublétaux et les mécanismes de toxicité vis-à-vis du biotope marin. Les réglementations relatives au milieu marin actuellement en vigueur dans les pays de la Communauté européenne sont répertoriées. Avec les conclusions quelques recommandations en matière de gestion et de recherche sont faites.

Mots clés : plomb, biogéochimie, contamination, écotoxicologie.

**ABSTRACT** - *This report synthesizes the knowledge on the biogeochemical cycle, bioconcentration processes and ecotoxicity of lead in the marine environment. Man induced changes on the lead cycle, especially along the french coasts are reviewed. Concentration levels, mechanisms and fluxes between geochemical reservoirs are assessed. Emphasis is given on sublethal effects and toxicity mechanisms. Quality standards used in European Community countries are listed. Conclusions and recommendations for environmental management and research are given.*

*Key words : Lead, biogeochemistry, contamination, ecotoxicology.*

**RESUMEN** - El presente documento constituye una síntesis de los conocimientos sobre el ciclo biogeoquímico, los procedimientos de bioconcentración, y la ecotoxicidad del plomo en medio marino. Considera las perturbaciones de este ciclo por la acción del hombre, particularmente en el medio littoral francés. Los niveles de concentración, los mecanismos, y las cantidades intercambiadas entre los "tanques" geoquímicos están estimados. Los efectos subletales y los mecanismos de toxicidad están subrayados. Las normas relativas al medio marino actualmente vigentes en los países de la Comunidad Europea están catalogadas. Con las conclusiones, parecen algunas recomendaciones de gestión y de investigaciones.

Palabras llaves : plomo, biogeoquímica, contaminación, ecotoxicidad.

## PREFACE

*La nécessité de réglementer les activités humaines en vue de protéger l'environnement marin est devenue de plus en plus pressante au fur et à mesure du développement industriel et agricole de nos sociétés. Le but de la réglementation est d'établir un équilibre entre les différents usages de la mer. Gérer les ressources vivantes afin de garantir leur exploitation veut dire aussi les préserver, les faire fructifier.*

*Ces réglementations ont pris depuis la dernière décennie un caractère plurinational que ce soit dans le cadre européen ou, dans celui plus large des Conventions Internationales du type Oslo-Paris. Ces décisions engagent l'avenir de chaque nation par leur coût et les choix économiques qu'elles impliquent. Chaque pays doit pouvoir évaluer ces coûts sociaux afin d'être en mesure de faire les choix en toute connaissance de cause et de conséquence. C'est à l'autorité politique de les faire. C'est à la communauté scientifique de fournir les connaissances susceptibles de guider ces choix.*

*Pour le meilleur littoral français le rôle de l'IFREMER est capital. C'est pourquoi nous avons décidé de réaliser une série de monographies consacrées aux polluants prioritaires. Ces monographies reprennent de façon synthétique et critique les dernières connaissances scientifiques dans le domaine de la biogéochimie et de l'écotoxicologie marines. Elles constituent l'un des premiers bilans d'évaluation des niveaux de contamination du littoral français, largement documenté par le Réseau National d'Observation (R.N.O.). Une tentative d'identification des zones à risques attire l'attention sur les relations entre les déversements et la santé du littoral et de son principal utilisateur l'homme.*

*Cette série porte sur le cadmium, les PCB, l'étain, le mercure, le plomb et l'arsenic. Je souhaite qu'elles guident les gestionnaires de l'environnement dans leur démarche et constituent une référence pour ceux qui, à des titres divers, s'intéressent à l'état de l'environnement marin.*

**Pierre PAPON**  
Président Directeur Général  
de l'IFREMER



## AVANT-PROPOS

Dans un rapport édité en 1985 par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), le groupe d'experts des aspects scientifiques de la pollution marine (GESAMP) faisait le point des connaissances sur trois contaminants : le cadmium, le plomb et l'étain. Cette synthèse bibliographique actualisait et synthétisait les connaissances sur ces éléments avec pour objectif d'évaluer leur impact sur les ressources marines et sur la santé humaine. Nous avons reproduit en annexe les principales conclusions de ce rapport qui concernent le plomb (annexe I). Ce document faisait suite à plusieurs ouvrages traitant sous divers aspects de la pollution induite par le plomb. Il s'agissait de synthèses sur la toxicité (Taylor, 1981) et la biogéochimie (Nriagu, 1978 ; Branica et Konrad, 1980).

A quoi bon, dans ces conditions, une nouvelle monographie sur la contamination et de la pollution du milieu marin par le plomb. Deux raisons ont dicté la rédaction de ce rapport : d'une part, rendre disponible en langue française les plus récents développements des connaissances sur la biogéochimie, la bioaccumulation et la toxicité du plomb en milieu marin, d'autre part, procéder à un inventaire synthétique de la contamination du littoral français par ce métal. Le manque de vue d'ensemble dans ce domaine est patent et la nécessité d'y pallier est forte dans le contexte des politiques européennes en matière d'environnement.

Ce document est donc d'abord un outil dans les mains des gestionnaires de l'environnement, mais il peut aussi constituer une base de référence pour l'étudiant ou le chercheur qui veut rapidement s'informer sur le sujet avant d'approfondir un aspect particulier.

Les auteurs remercient C. Le Baut et Y. Thibaud (Ifremer) pour leurs commentaires sur le manuscrit.



## INTRODUCTION

La dispersion du plomb dans l'environnement par l'activité humaine existe depuis plus de 5 000 ans et les effets toxiques de ce métal sur l'homme se sont fait sentir dès l'antiquité. Le saturnisme chez la classe au pouvoir a même été suggéré comme une des causes de la chute de l'Empire romain (Nriagu, 1983). Depuis, la mobilisation du plomb dans l'environnement n'a cessé d'augmenter (Fig. 1).

Les études toxicologiques récentes ont mis en cause le plomb dans les cas de polynévrites et pour son action néfaste sur le développement intellectuel des enfants d'âge scolaire (OMS, 1978 ; Davis et Svendsgaard, 1987). En Amérique du Nord puis, plus récemment en Europe, la réglementation tend à faire diminuer les apports de plomb à l'océan, réceptacle ultime

de la contamination (Schaule et Patterson, 1983). Dans ce contexte, l'état de la contamination du littoral français reste à faire.

Le présent rapport est divisé en trois chapitres. Le premier a trait au cycle biogéochimique du plomb et fait le point sur l'état de la contamination du littoral français. Le second traite de la bioconcentration chez les organismes marins. Le dernier aborde la toxicité du plomb vis-à-vis des organismes, population et écosystèmes marins.

En annexe, sont fournies les conclusions du groupe d'experts GESAMP (1985) (annexe I) et les principales réglementations européennes concernant le plomb et le milieu marin (annexe II).



**Chapitre I****BIOGEOCHIMIE**

D. Cossa et F. Elbaz-Poulichet

<b>Sommaire</b> .....	11	<b>1. Production, consommation et utilisation</b> .....	13
<b>Summary</b> .....	12	<b>2. Propriétés physiques et spéciation chimique</b> .....	16
<b>Introduction</b> .....	13	<b>3. Cycle biogéochimique</b> .....	18
		<b>4. Etat de la contamination du littoral français</b> .....	29

**SOMMAIRE**

Le plomb est un élément très réactif dans l'environnement. L'atmosphère est son principal vecteur vers les océans. La production mondiale de plomb s'est accrue considérablement depuis 1945 pour se stabiliser à environ  $3,4 \times 10^9$  kg.a<sup>-1</sup> depuis une vingtaine d'années. Alors que la production française est négligeable, la consommation française représente par contre 4 % de la consommation mondiale ; la production d'accumulateurs constitue 60 % de cette consommation et la synthèse d'additif pour l'essence 17 % ( $11,2 \times 10^6$  kg.a<sup>-1</sup>). C'est l'addition de plomb aux essences qui est majoritairement responsable de sa dissémination dans l'environnement. Le plomb ainsi mobilisé arrive au littoral via les fleuves et l'atmosphère.

L'augmentation d'un facteur 20 des concentrations en plomb dans les retombées atmosphériques a été mise en évidence par l'analyse des glaces polaires. Plus de 99 % du plomb présent aujourd'hui dans la troposphère de l'hémisphère

nord est d'origine humaine et provient principalement du fait des additifs dans les essences. Plusieurs pays ont commencé à réglementer l'utilisation des additifs au plomb. L'effet de ces mesures est déjà visible par la diminution des retombées atmosphériques au Groenland et des concentrations dans les eaux de surface du Pacifique. Les rejets dans l'atmosphère se chiffrent encore autour de  $300 \times 10^6$  kg.a<sup>-1</sup> alors que les sources naturelles ne dépassent pas  $23 \times 10^6$  kg.a<sup>-1</sup>.

En France, les émissions atmosphériques sont de l'ordre de  $2 \times 10^6$  kg.a<sup>-1</sup>. L'apport anthropique via l'écoulement exoréique est estimé à  $0,4 \times 10^6$  kg.a<sup>-1</sup>. Une contamination diffuse du littoral a été constatée. L'étude des rapports isotopiques du plomb montre que la moitié environ du plomb apporté par les fleuves français est d'origine anthropique et provient essentiellement de la combustion des essences. Le littoral de Provence - Côte d'Azur et les estuaires de la Seine et de la Loire sont particulièrement contaminés.

## SUMMARY

The atmosphere is its principal vector to oceans. Lead is a very reactive element in the environment. The world production of lead increased drastically starting after the second world war. It is stabilized since 1970 at  $3,4 \times 10^9$  kg.a<sup>-1</sup>. French production is neglectible but the consumption in France is 4 % of the total world consumption. It is mainly the result of batteries factories (60 %) and additives for gasoline (17 %). Most of the lead disseminated in the environment comes from gasoline combustion. It arrives to coastal water directly via the atmosphere or via river's drainage basins.

A dramatic increase of lead in the atmospheric follow down has been found by analyzing polar ices. More than 99 % of the lead cur-

rently present in the north hemispheric troposphere is from anthropogenic origin, mainly from gasoline combustion. After regulation in several countries a decrease of the lead fallout is already visible in the snow of the Greenland and in surface waters of the Pacific Ocean. The lead emissions in the atmosphere from human sources are approximately  $300 \times 10^6$  kg.a<sup>-1</sup> while natural sources are lower than  $23 \times 10^6$  kg.a<sup>-1</sup>.

In France the atmospheric emissions are roughly  $2 \times 10^6$  kg.a<sup>-1</sup> and anthropogenic inputs in natural waters are estimated approximately  $0,4 \times 10^6$  kg.a<sup>-1</sup>. A general contamination exists along the coasts. Fifty percent of the lead in the French rivers originates from gasoline combustion. The Provence - Côte d'Azur coast, the Seine and the Loire estuaries are regions particularly affected.

## INTRODUCTION

Ce premier chapitre a pour objectif de faire le point sur la contamination du littoral français. Pour ce faire, il nous a paru important de partir d'une vision globale. C'est pourquoi nous traiterons du cycle biogéochimique du plomb, après avoir rappelé quelques unes de ses propriétés physico-chimiques et quelques données sur sa production et consommation au cours des dernières décennies.

### 1. PRODUCTION, CONSOMMATION ET UTILISATION

#### 1.1. PRODUCTION

L'ex-URSS, les Etats-Unis et le Canada sont les principaux producteurs de plomb au monde. En

1987, ils totalisent plus de 40 % de la production minière mondiale qui se chiffrait à 3390 x 10<sup>6</sup> kg (Tableau 1). Avec 2 x 10<sup>6</sup> kg.a<sup>-1</sup>, en 1987, la production minière française est faible alors que sa production métallurgique n'est pas négligeable (247 x 10<sup>6</sup> kg.a<sup>-1</sup>). Le tableau 1 donne l'évolution de la production mondiale depuis le début du siècle. Après la seconde guerre mondiale. Cette production s'est accrue considérablement pour se stabiliser au début des années 70 à 3 500 x 10<sup>6</sup> kg.a<sup>-1</sup>. En France, la production a culminé, en 1977, à 41,4 x 10<sup>6</sup> kg.a<sup>-1</sup> puis a chuté considérablement au début des années 80. Dans ce pays, la production métallurgique est restée stable au cours des dix dernières années (Tableau 2). Pendant la même période, en France comme ailleurs, la quantité de plomb produite par recyclage a augmenté ; aux Etats-Unis, elle dépasse aujourd'hui

**Tableau 1** - Evolution de la production minière de plomb depuis le début du siècle (10<sup>6</sup> kg.a<sup>-1</sup>).  
D'après Metallstatistik (1988).

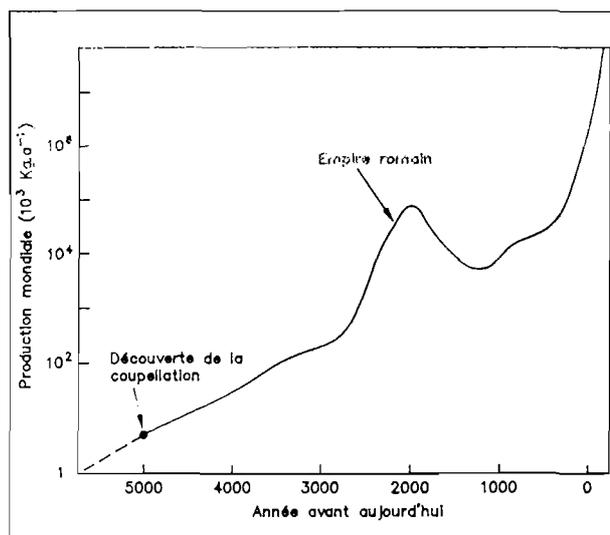
Année	Monde	États-Unis	Canada	URSS	Europe	France
1900	-	-	-	-	-	-
1910	1 200	-	-	-	-	-
1915	1 100	-	-	-	-	-
1920	860	-	-	-	-	-
1925	1 500	-	-	-	-	-
1930	1 600	-	-	-	-	-
1935	1 370	-	-	-	-	-
1940	1 760	-	-	-	-	-
1945	1 175	-	-	-	-	-
1950	1 690	-	-	-	-	-
1955	2 180	-	-	-	-	-
1960	2 380	-	-	-	-	28,8
1965	2 740	-	-	-	-	-
1970	3 460	-	-	-	-	40,4
1975	3 580	-	-	-	-	30,1
1976	3 473	553	244	600	446	38,5
1977	3 650	550	328	625	460	41,4
1978	3 638	542	365	600	464	32,5
1979	3 600	537	342	590	484	29,5
1980	3 590	573	297	580	458	39,4
1981	3 472	459	332	570	426	19,2
1982	3 590	530	341	572	388	6,9
1983	3 510	466	252	560	399	2,0
1984	3 430	334	307	570	414	2,3
1985	3 581	424	285	580	391	2,5
1986	3 380	353	349	520	378	2,5
1987	3 390	318	413	510	361	2,2

**Tableau 2** - Evolution de la part de plomb recyclé dans la production métallurgique entre 1977 et 1987.(1) Production métallurgique hors recyclage. (2) Recyclage ( $10^6$  kg.a<sup>-1</sup>). D'après Metallstatistik (1988).

Année	Monde		États-Unis		Europe		France	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
1977	3334	2054	552	617	836	728	126	80
1978	3403	2063	568	620	799	754	126	82
1979	3443	2191	578	648	777	815	129	91
1980	3335	2068	549	603	773	739	127	92
1981	3265	2071	498	569	776	736	128	100
1982	3324	1928	517	522	786	690	122	87
1983	3393	1862	519	450	853	674	116	82
1984	3248	2157	389	576	848	746	118	88
1985	3460	2174	494	556	869	734	133	91
1986	3178	2290	370	562	813	777	132	98
1987	3181	2450	374	654	803	811	139	107

la production à partir des minéraux et matériaux primaires (Tableau 2). Notons, enfin, que les réserves mondiales connues sont estimées à  $95 \times 10^6$  kg dont 40 % en Amérique du Nord et 30 % en Europe (Ministère de l'industrie, 1989). En France, la seule mine en activité en 1988, la mine des Malines, est située dans le Gard. Jusqu'en 1980, deux autres mines étaient en activité à Largentière en Ardèche et aux Farges en Corrèze.

L'unique usine française de raffinage du plomb à partir de minerai, celle de Noyelles-Godault (Pas-de-Calais) appartenant au groupe Metaleurop (anciennement Penaroya) a une capacité annuelle théorique de  $290 \times 10^6$  kg ; en utilisant les déchets comme matière première, le même groupe industriel porte sa capacité de production à  $365 \times 10^6$  kg.a<sup>-1</sup> avec ses usines de Saint-Denis (Seine-Saint-Denis), Villefranche-sur-Saône (Rhône) et Escaudœuvres (Nord). A la production de ce groupe industriel principal s'ajoute la capacité de production ( $25 \times 10^6$  kg.a<sup>-1</sup>) de la Société Industrielle d'Affinage des Métaux (anciennement STCM) à Toulouse (Haute-Garonne) et Bazoches-les-Gallerandes (Loiret). L'ensemble de la production de ces six usines représente 90 % de la production française. Le reste est assuré par une quinzaine de petits affineurs dont le plus important ( $2,5 \times 10^6$  kg.a<sup>-1</sup>) est la Société Promotrane, dont l'usine est située à Longroy en Seine-Maritime.

**Figure 1** - Production mondiale de plomb depuis 5000 ans.

## 1.2. CONSOMMATION

Le tableau 3 montre l'évolution de la consommation en plomb dans le monde. Ces dix dernières années on constate une stabilisation de la consommation autour de  $5\,500 \times 10^6$  kg.a<sup>-1</sup> alors que, pendant la période 1950-1973, la progression était de 4 % par année (Ministère de l'Industrie, 1989). La consommation française représente environ 4 % de la consommation mondiale. La récupération du plomb en France couvre environ 40 % de la consommation. Les batteries d'accumulateurs représentent à elles seules 80 % des quantités traitées.

**Tableau 3** - Consommation en plomb à travers le monde de 1960 à 1987 ( $10^6$  kg.a<sup>-1</sup>). D'après Metallstatistik (1988).

Année	Monde	États-Unis	Canada	URSS	Europe	France
1960						
1970						
1976	5 072	1 272	108	700	1 579	228
1977	5 466	1 418	107	720	1 655	210
1978	5 524	1 405	101	760	1 629	212
1979	5 565	1 345	98	780	1 675	211
1980	5 324	1 094	107	800	1 622	212
1981	5 287	1 127	111	800	1 559	211
1982	5 196	1 106	103	810	1 549	195
1983	5 262	1 144	89	805	1 561	196
1984	5 404	1 134	112	790	1 634	209
1985	5 460	1 124	104	780	1 603	208
1986	5 554	1 134	95	760	1 671	205
1987	5 623	1 203	103	775	1 631	208

La consommation peut être aussi évaluée, en tenant compte du métal de récupération utilisé sans affinage, à partir des quantités de métal contenu dans les livraisons de produits transformés (Tableau 4) ; les chiffres obtenus recourent ceux du tableau 3.

L'industrie française consomme du plomb pour la fabrication d'oxydes et d'alkyles. L'usine de Rieux (Oise) assure seule la fabrication d'oxydes de plomb du groupe Metaleurop depuis la fermeture de l'usine de Saint-André (Nord) en 1973. La production totale est de  $50 \times 10^6$  kg.a<sup>-1</sup> (minium, litharge, poudre Byasson pour accumulateurs). La société Octel-Kuhlman à Paimboeuf (Loire-Atlantique) produisait  $20 \times 10^6$  kg de plomb tétraéthyle et tétraméthyle en 1988. Sa production est en baisse d'environ 40 % dans les dix dernières années. Sans être exhaustif, on peut citer un certain nombre d'usines françaises fabriquant divers dérivés du plomb : stéarate, naphténate, chromate. Elles sont situées à Marckolsheim (67), Ezanville (95), Persan (95), Ribécourt (60), Bobigny (93), Ouchy-les-Mines (62), Castres (81), Hallurin (62), Prés-Saint-Gervais (93), Saint-Ouen-L'Aumône (95), Ivry (94), Rouen (76), etc..

### 1.3. UTILISATIONS

Les utilisations du plomb peuvent être classées en cinq secteurs principaux : produits semi-finis (tuyaux, tubes, feuilles, bandes, plomb de chasse, fils, siphons, capsules), câbles électriques, accumulateurs (plaque, poudre), alliages (soudure, imprimerie, antifriction), chimie (oxydes, alkyl, etc.). En dépit de l'augmentation de l'utilisation du plomb dans certains secteurs traditionnels, tels que les accumulateurs (76 % aux États-Unis), la consommation du plomb au niveau mondial a baissé à son plus bas niveau depuis 1982. Ce fait est attribué à la forte diminution du plomb comme additif dans les essences en Amérique du Nord d'abord, en Europe plus récemment.

En France, la production d'accumulateurs représente à elle seule 60 % de la consommation, alors qu'elle en constituait seulement 37 % en 1970 (Berthou, 1989 ; Ministère de l'industrie, 1989). Les usages chimiques viennent en deuxième position avec 17 %, dont  $11,2 \times 10^6$  kg.a<sup>-1</sup> de plomb tétraméthyle et tétraéthyle utilisés comme additif dans les essences. Les produits semi-finis représentent 11 % de la consommation. Le plomb de chasse constituait en 1986 une utilisation de plus

**Tableau 4** - Consommation française en plomb par branche d'activité 106 kg.a-1. D'après Metallstatistik (1988) et Berthou (1989).

Secteur	1976	1981	1987
Produits semi-finis	31,9	37,8	24,8
Câbles électriques	37,1	14,0	11,9
Accumulateurs	103,0	105,0	141,3
Alliages	11,0	5,4	4,0
Chimie (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Pb)	46,3 (14)	41,1 (12)	38,7 (11)
Divers	7,5	10,0	10,0
Total	236,8	213,3	230,7

de  $9 \times 10^6$  kg.a<sup>-1</sup>, soit presque autant que les câbles électriques ( $12 \times 10^6$  kg.a<sup>-1</sup>). Le plomb est aussi utilisé dans les alliages et les soudures ou pour l'imprimerie ; ces usages et divers autres représentent 6 % de la consommation française (Berthou, 1989). L'utilisation d'additif dans l'essence tend à diminuer. Les oxydes de plomb sont utilisés en céramique, cristallerie, verrerie, plastiques et peinture. Les tuyaux et les laminés pour étanchéité et isolation phonique sont utilisés dans le bâtiment. Le plomb est aussi utilisé pour le traitement et le stockage de produits corrosifs et dans l'industrie nucléaire comme protecteur contre les radiations.

## 2. PROPRIETES PHYSIQUES ET SPECIATION CHIMIQUE

### 2.1. PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

Le plomb est un métal de numéro atomique 82. Il se présente principalement comme un mélange de trois isotopes Pb<sup>206</sup>, Pb<sup>207</sup> et Pb<sup>208</sup> (Tableau 5), qui sont respectivement les résultats de la désintégration des séries de l'uranium, de l'actinium et du thorium. Le plomb possède en outre 27 radio-isotopes connus.

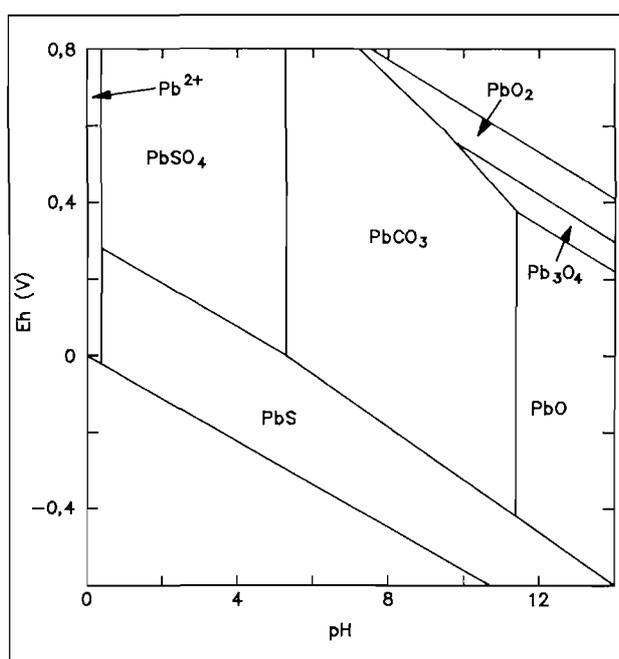
**Tableau 5** - Quelques propriétés physiques du plomb (Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press).

Numéro atomique :	48
Masse atomique :	207,2
Isotopes stables :	204 : 1,5
	206 : 23,6
	207 : 22,6
	208 : 52,3
Point de fusion :	327,5° C
Point d'ébullition :	1 740° C
Masse volumique (20° C) :	11,35 g.cm <sup>-3</sup>
Configuration électronique :	6 s <sup>2</sup> 6 p <sup>2</sup>
Valence :	+ 2, + 4

## 2.2. PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

La figure 2 représente le diagramme thermodynamique Eh-pH du système Pb-S-C-O-H pour les activités suivantes :  $Pb = 10^{-6}$  ;  $S = 10^{-3}$  ;  $C = 10^{-3}$ . Dans les conditions réductrices, la galène (PbS) occupe l'espace Eh-pH. A la limite sulfate-sulfure Pb II ne change pas.  $Pb^{2+}$  n'est stable qu'à  $pH < 0,4$ . Quand le pH augmente, il y a formation d'anglésite ( $PbSO_4$ ) de cerusite ( $PbCO_3$ ) et de litharge (PbO). Dans des conditions très oxydantes à pH supérieur à 7 il y a formation de Pb IV.

Figure 2 - Diagramme Eh-pH pour le système Pb-C-O-S.



## 2.3. FORMES SPÉCIFIQUES DU PLOMB DISSOUS

La répartition des formes spécifiques du Pb en eau de mer est représentée sur le tableau 6. Suivant les auteurs, les constantes de stabilité utilisées sont différentes et les espèces dominantes sont  $PbCO_3$ ,  $PbCl_2$  ou  $PbCl^+$ . Cette répartition ne prend pas en compte la matière organique dissoute alors que, selon Batley et Florence (1976), environ 66 % du plomb en eau de mer se trouverait sous forme de complexes organiques labiles. Ces derniers résultats sont à prendre avec

précaution compte tenu des techniques analytiques employées à l'époque qui étaient mal adaptées au dosage du plomb dans les eaux océaniques. D'autres études montrent en effet que la matière organique joue un rôle négligeable en eau de mer dans la chélation du plomb (Musani *et al.*, 1980). Par ailleurs, Raspor *et al.* (1984) ont déterminé que moins de 10 % du plomb serait complexé par les matières humiques en eau de mer. En eau de rivière neutre ( $pH = 7,3$ ) le plomb dissous est surtout sous forme de  $Pb^{++}$  et  $PbOH^+$ . En eau de rivière légèrement alcaline ( $pH = 8,5$ ) le plomb dissous inorganique se trouve essentiellement sous forme de  $PbCO_3$  (Dryssen et Wedborg, 1980). En eau douce, la complexation du plomb par les matières organiques pourrait être plus importante qu'en eau de mer comme le suggèrent les travaux de Musani *et al.* (1980).

Tableau 6 - Modèle de répartition du plomb dissous entre les différentes formes chimiques (eau de mer, salinité  $35.10^{-3}$ ,  $25^\circ C$ , 1 atmosphère).

Espèces	% du plomb total					
	a	b	c	d	e	f
$Pb^{2+}$	2	5	4	1	<1	2
$PbCl^+$	11	19	13	9	2	7
$PbCl_2$	3	42	8	12	1	11
$PbCl_3^-$	2	9	3	5	<1	5
$PbCl_4^{2-}$	<1	4	<1	2	<1	2
$PbCl_6^{4-}$	-	-	-	-	29	-
$PbOH^+$	1	10	30	1	<1	4
$Pb(OH)_2$	1	-	2	<1	<1	-
$Pb(OH)_3^-$	-	-	-	-	-	-
$PbCO_3$	80	<1	40	68	65	55
$Pb(CO_3)_2^{2-}$	-	-	-	-	2	2
$PbHCO_4^{3+}$	<1 %	1	-	<1	<1	-
$PbSO$	<1 %	<1	-	2	<1	1
$Pb(Cl, OH)^{\circ}$	-	-	-	-	-	2
$Pb(CO_3, OH)^-$	-	-	-	-	-	1
$Pb(CO_3, Cl)^-$	-	9	-	-	-	10

a : ZIRINO et YAMAMOTO (1972) d : FLORENCE et BATLEY (1976)  
 b : DYRSSEN et WEDBORG (1975) e : LU et CHEN (1977)  
 c : STUMM et BRAUNER (1975) f : WHITFIELD et TURNER (1979)

La méthylation biologique du plomb par les bactéries a été mise en évidence d'abord dans les sédiments des lacs par Wong *et al.* (1975), puis dans les sédiments marins Thompson et Crerar (1980). Toutefois, d'après ces derniers auteurs, son importance quantitative comme voie de mobilisation du plomb semble modeste. Les mesures faites dans l'atmosphère marine montrent, par contre, un rapport du plomb alkylé sur le plomb total élevé et ce en l'absence de récents apports directs de plomb de source anthropique (Hewitt *et al.*, 1984). Des mesures utilisant les techniques d'ultra trace ont permis de calculer qu'environ 0,7 pg.g<sup>-1</sup> de plomb dans les glaces de l'Antarctique devait résulter de l'apport de formes volatiles du plomb peut-être constituées de formes alkylées (Boutron et Patterson, 1983), ce processus apporterait à l'atmosphère près de 10<sup>7</sup> kg de plomb par année.

#### 2.4. LE PLOMB PARTICULAIRE

Le plomb présente une très forte affinité pour la matière particulaire. Une approche modélisatrice, faisant intervenir la matière en suspension comme un ligand additionnel, prévoit que le pourcentage de plomb adsorbé sur les matières en suspension décroît lorsque la chlorinité augmente (Bourg, 1983, 1987). Dans l'océan, Patterson (1976), puis Schaule et Patterson (1983), estiment que à peine 10 % du plomb se trouve sous forme particulaire.

L'adsorption du plomb sur la matière particulaire est fonction du pH et augmente avec ce dernier. Lion *et al.* (1982) ont montré que les courbes d'adsorption du plomb en fonction du pH ne sont pas réversibles ou que les cinétiques de désorption sont extrêmement lentes.

L'étude des formes spécifiques du plomb particulaire en milieu fluviatile (Tessier *et al.*, 1980 ; Elbaz-Poulichet, 1988) met en évidence une grande affinité de ce métal pour les oxydes de fer et de manganèse. Lion *et al.* (1982) montrent que ces oxydes contrôlent les capacités d'adsorption de la matière particulaire vis-à-vis du plomb.

### 3. CYCLE BIOGEOCHIMIQUE

#### 3.1 LE PLOMB DANS L'ATMOSPHERE

Murosumi *et al.* (1969) ont mis en évidence une augmentation d'un facteur 20, au cours des deux derniers siècles, des concentrations en plomb dans les glaces polaires ayant intégré la retombée atmosphérique. Cette augmentation est en relation avec l'accroissement des émissions anthropiques. Ces mesures dans les glaces polaires, confirmées par Boutron et Patterson (1983), montrent une contamination généralisée en plomb de l'atmosphère de l'hémisphère nord.

Dans l'atmosphère marine, le plomb a un facteur d'enrichissement  $E_F$ , par rapport à la croûte, supérieur à 1,  $E_F$  croûte est défini par :

$$E_F \text{ croûte} = (\text{Pb/Al}) \text{ échantillon} / (\text{Pb/Al}) \text{ croûte}$$

où Pb et Al sont les concentrations en plomb et aluminium dans l'aérosol ou la croûte terrestre. Le facteur d'enrichissement par rapport à la croûte observée sur l'atoll d'Enewetak (Pacifique nord tropical) dans l'aérosol est de 40. Ce facteur d'enrichissement indique que le plomb dans l'atmosphère marine a une source autre que la source continentale liée à l'érosion des sols. L'utilisation des isotopes stables a permis de montrer que la majeure partie du plomb à Enewetak provenait, selon la saison, de sources industrielles situées soit en Asie, soit en Amérique du Nord (Settle et Patterson, 1982).

Le facteur d'enrichissement par rapport à l'eau de mer ( $E_F \text{ mer} = (\text{Pb/Na}) \text{ échantillon} / (\text{Pb/Na}) \text{ eau de mer}$ ) est observé dans l'aérosol marin sur l'atoll d'Enewetak de 26 000 (Duce *et al.*, 1983). Settle et Patterson (1982) estiment qu'entre 1 et 15 % du plomb dans l'aérosol marin proviendrait du recyclage à partir de la microcouche superficielle de l'eau de mer. Patterson et Settle (1987) ont montré que ce plomb recyclé avait une origine anthropique.

Les concentrations en plomb dans l'air, la pluie et la déposition sèche sont très variables dans

l'espace et dans le temps (Buat-Ménard et Duce, 1986). Les concentrations mesurées varient de 6 à 960 ng.L<sup>-1</sup> dans la pluie marine (Tableau 7) ; dans les aérosols marins, l'étendue des variations enregistrées est encore plus forte (Tableau 8).

principalement du fait de l'adjonction de composés alkylés dans les essences. Les Etats-Unis, le Canada et d'autres pays ont commencé à réglementer l'utilisation d'additifs au plomb dans l'essence à partir de 1970. Boutron *et al.* (1991) ont récemment observé que les effets de ces

**Tableau 7** - Concentration en plomb dans l'eau de pluie prélevée sur des îles ou à bord de navires.

Site	Concentration (ng.L <sup>-1</sup> )	Référence
Atlantique nord	550	Settle <i>et al.</i> (1982)
Pacifique nord	6 - 63	Settle <i>et al.</i> (1982)
Pacifique sud	7 - 41	Settle <i>et al.</i> (1982) et Patterson et Settle (non publié, cité par Buat-Ménard et Duce, 1983)

**Tableau 8** - Concentration en plomb dans les aérosols marins. D'après Buat-Ménard et Duce (1986).

Site	Concentration (ng.m <sup>-3</sup> )	Référence
Shetland	30	Peirson <i>et al.</i> (1974)
Méditerranée occidentale	50	Arnold <i>et al.</i> (1982)
Bermudes	3	Duce <i>et al.</i> (1976)
Atlantique nord	10	Buat-Ménard et Chesselet (1979)
Hawaii	2	Hoffman <i>et al.</i> (1972)
Enewetak	0,12	Settle et Patterson (1982)
Samoa	0,02	Patterson (non publié, cité par Buat-Ménard et Duce, 1983)

Afin d'évaluer la contamination actuelle de l'atmosphère, Boutron et Patterson (1986) ont reconstruit la chronologie des flux de plomb dans les glaces de l'Antarctique depuis environ 30 000 ans. Ils concluent de leur étude que plus de 99 % du plomb présent aujourd'hui dans la troposphère de l'hémisphère nord est d'origine humaine

mesures réglementaires étaient déjà visibles dans les concentrations en plomb des neiges du Groenland. Le niveau de plomb dans la neige a en effet diminué d'un facteur 7,5 entre 1970 et 1990. En Méditerranée nord-occidentale, la déposition atmosphérique en plomb a été évaluée à 3,3- 18 kg.km<sup>-2</sup>.a<sup>-1</sup>, la retombée sèche représentant 9 à

83 % du total (Mignon *et al.*, 1991). Cet apport est largement supérieur à l'apport fluvial (Guieu *et al.* 1991).

De leur côté Dulac *et al.* (1989) évaluent la retombée sèche à partir de la modélisation des résultats d'impacteurs à  $0,52 \text{ kg.km}^{-2}.\text{a}^{-1}$  pour la Méditerranée occidentale. Ces données sont du même ordre que celles calculées pour l'océan Pacifique nord ( $0,5 \text{ kg.km}^{-2}.\text{a}^{-1}$ ) et l'océan Atlantique nord ( $1,7 \text{ kg.km}^{-2}.\text{a}^{-1}$ ) (Patterson et Settle, 1987 ; GESAMP, 1985)

L'étude des rapports des isotopes stables du plomb montre que les émissions de plomb industriel dans l'atmosphère dépassent de deux ordres de grandeur les émissions naturelles et, en association avec les trajectoires d'air, permet d'identifier les régions sources de contamination (Maring *et al.*, 1987).

Sur la base de compilation de données d'émission à la source pour l'Europe occidentale, l'ex-URSS, le Canada et les Etats-Unis, Nriagu et Pacyna (1988) ont chiffré les rejets de plusieurs métaux dans l'atmosphère. La principale source de plomb atmosphérique est de toute évidence la combustion de l'essence pour les véhicules à moteur avec les émissions de  $248 \times 10^6 \text{ kg.a}^{-1}$ . Pour des émissions totales de  $290$  à  $380 \times 10^6 \text{ kg.a}^{-1}$  (Tableau 9). Les sources naturelles seraient de  $1$  à  $23 \times 10^6 \text{ kg.a}^{-1}$  soit en moyenne 4 % de toutes émissions confondues (Nriagu, 1989).

**Tableau 9** - Emission de plomb dans l'atmosphère en 1983. D'après Nriagu et Pacyna (1988).

Source	( $10^3 \text{ kg.a}^{-1}$ )
Combustion du charbon	1 765 - 14 550
Combustion du pétrole (hors véhicule)	948 - 3 890
Métallurgie (non ferreux)	30 060 - 69 640
Métallurgie (ferreux)	1 065 - 14 200
Incinération déchets	1 640 - 3 100
Engrais phosphatés	55 - 274
Ciment	18 - 14 240
Combustion du bois	1 200 - 3 000
Véhicules à moteur	248 030
Divers	3 900 - 5 100
<b>TOTAL</b>	<b>288 700 - 376 000</b>

### 3.2. LE PLOMB DANS L'OCEAN

On dispose d'un assez grand nombre de données sur les concentrations en plomb dissous dans l'océan. Les concentrations dans les eaux de surface sont représentées au tableau 10. Schaule et Patterson (1979 et 1981) ont montré que les concentrations en plomb dissous des eaux de surface sont parallèles à celles du  $^{210}\text{Pb}$ . Les concentrations sont minimales près des côtes et maximales au centre des gyres océaniques comme le met en évidence le transect fait par ces auteurs entre Monterey et Hawaï. Le parallélisme entre le Pb et le  $^{210}\text{Pb}$  s'explique par un apport essentiellement atmosphérique et un piégeage similaire dans les eaux du plateau continental plus riches en matières en suspension d'origine continentale ou biogénique.

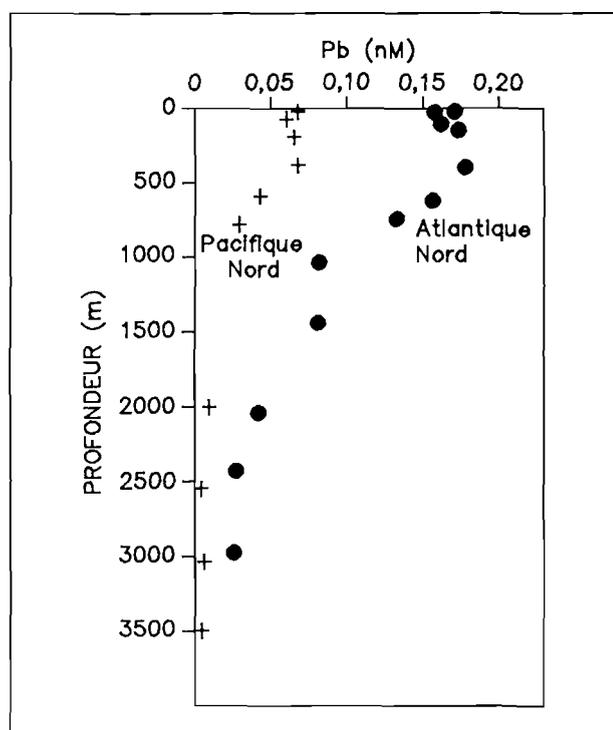
Les profils verticaux obtenus dans l'océan Pacifique et l'océan Atlantique sont représentés sur la figure 3. Pour ces deux océans, un maximum de concentrations dissoutes est enregistré dans les eaux de surface. Ce maximum suggère un apport de plomb essentiellement atmosphérique. Les concentrations en plomb dans l'Atlantique nord sont plus élevées que dans le Pacifique nord, conséquence d'un apport atmosphérique plus élevé dans l'Atlantique nord que dans le Pacifique nord. L'Atlantique est en effet bordé par les régions industrialisées les plus importantes du monde : l'Europe et les Etats-Unis.

Schaule et Patterson (1979, 1981 et 1983) ont pu estimer à partir du  $^{210}\text{Pb}$  le temps de résidence du plomb dans les eaux océaniques. Ce temps est très court, de l'ordre de 2 à 5 ans dans les eaux de surface et de 100 à 150 dans les eaux profondes de l'Atlantique nord. Ce faible temps de résidence permet de voir des modifications de concentrations engendrées par des variations de l'apport. Veron *et al.* (1987) ont pu mettre en évidence une augmentation des concentrations en plomb dans les sédiments pélagiques de l'Atlantique nord-est liée à des apports d'origine anthropique accrus. De même, Shen et Boyle (1987) ont pu reconstituer l'apport en plomb aux océans à partir des concentrations mesurées dans les coraux. Depuis 10 ans, les Etats-Unis ont diminué les additifs au plomb dans les essences.

Tableau 10 - Concentration en plomb dans les eaux marines de surface.

Site	Concentration (ng.L <sup>-1</sup> )	Référence
<b>ATLANTIQUE</b>		
Sud est Atlantique nord	46	Nürnberg <i>et al.</i> (1983)
Atlantique nord	14	Schaule et Patterson (1981)
Atlantique nord-est	29-35	Danielsson <i>et al.</i> (1983)
Caraïbes	15	Nürnberg <i>et al.</i> (1983)
Bermudes	150	Jickells et Knaps (1984)
Gulf Stream	30	Spencer <i>et al.</i> (1982)
<b>PACIFIQUE</b>		
Sud Pacifique nord	20	Mart (1979)
Sud Galapagos	16	Nürnberg <i>et al.</i> (1983)
Courant sud équatorial	16	Nürnberg <i>et al.</i> (1983)
Contre-courant équatorial	10.7	Nürnberg <i>et al.</i> (1983)
Courant nord équatorial	4.8	Nürnberg <i>et al.</i> (1983)
Pacifique nord	14	Schaule et Patterson (1979)
Courant californien	6-10	Bruland <i>et al.</i> (1985)
Plateau continental (Est Australie)	13.1	Mart <i>et al.</i> (1982)
Eaux côtières (Colombie britannique)	11.5 - 190	Stukas et Wong (1981)
<b>MEDITERRANEE</b>		
Côtes ligures et Tyrrhéniennes	133	Mart <i>et al.</i> (1982)
Méditerranée occidentale	8	Laumont <i>et al.</i> (1984)
Golfe du Lion	8 - 45	Morley <i>et al.</i> (1990)
MANCHE	13	Brügnan <i>et al.</i> (1985)
MER D'IRLANDE	15 - 30	Balls (1985 a)
MER DU NORD	25 - 100 13 - 72	Balls (1985 b et c) Brügnan <i>et al.</i> (1985)
Côtes belges et néerlandaises	148	Mart <i>et al.</i> (1982)
Côtes allemandes	87	Mart <i>et al.</i> (1982)
Kattegat	40	Magnusson et Rasaussen (1982)
Skagerrak	4 - 39	Westerlund et Magnusson (1982)
MER DE BARENTS	24	Mart <i>et al.</i> (1982)
OCEAN ARCTIQUE	15	Mart <i>et al.</i> (1982)
MER ROUGE	13	Mart <i>et al.</i> (1982)
MER BALTIQUE	40 - 80 16	Brügmann (1986) Danielsson et Westerlund (1984)

Figure 3 - Distribution verticale du Pb dissous dans l'océan Atlantique nord et dans l'océan Pacifique nord. D'après Schaule et Patterson (1981) et Schaule et Patterson (1983).



Boyle *et al.* (1986) ont estimé qu'en conséquence le flux de plomb à la mer des Sargasses aurait décré d'un facteur 2. Il semble qu'au niveau de la thermocline les concentrations en plomb aient baissé de 15 % ; ceci est difficile à confirmer car cette variation est du même ordre de grandeur que la variabilité analytique.

Flegal et Patterson (1983) ont reconstitué l'apport préhistorique en plomb à divers sites océaniques à partir des rapports Pb/Al et Pb/Si dans la croûte, les neiges polaires et les argiles pélagiques. Durant les temps préhistoriques, la principale source de plomb à l'océan était la source fluviale mais, aujourd'hui, cette source est devenue négligeable devant la source atmosphérique. Les flux de plomb actuels et préhistoriques à différents sites marins, sont présentés sur la figure 4. Flegal *et al.* (1986) ont produit un profil vertical de répartition des isotopes du plomb dans les eaux du Pacifique. Leurs résultats montrent que le plomb présent dans les eaux de surface au large dérive des apports éoliens de l'industrie japonaise, mais que le plomb présent

dans les eaux intermédiaires, dérive des industries nord américaines, qui l'ont rejeté dans l'environnement surtout avant 1970.

### 3.3. LE PLOMB EN MILIEU ESTUARIEN

#### 3.3.1 Concentrations fluviales

##### *Formes dissoutes*

Les concentrations fluviales moyennes recueillies dans la littérature, sont reportées sur le tableau 11. On peut considérer que les fleuves ayant des concentrations supérieures à 100 ng.L<sup>-1</sup> sont nettement contaminés par le plomb. Parmi les fleuves français, la Seine est particulièrement contaminée.

##### *Formes particulières*

Les quelques résultats disponibles ont été réunis dans le tableau 12. Les concentrations varient de 23 à 533 ng.mg<sup>-1</sup>. Le Huang hé a des concentrations très basses en plomb particulaire. Ces concentrations ne sont pas très éloignées de celle déterminée dans le loess (31 ng.mg<sup>-1</sup> ; Huang et Zhang, 1988). Les sédiments du Huang hé sont majoritairement dérivés de ces loess. Les concentrations mesurées dans l'Amazone, l'Orénoque et le Changjiang sont du même ordre de grandeur que celles du Huang hé. Ces faibles concentrations suggèrent l'absence de contamination par l'activité humaine de ces fleuves. De plus, le fort débit solide de ces fleuves, comparé à celui des fleuves français, diluerait les éventuels rejets qui seraient de ce fait indétectables dans les seules concentrations particulières. Dans ce contexte on peut estimer les concentrations supérieures à 60 ng.mg<sup>-1</sup> comme témoignant d'une contamination patente ; c'est le cas de la plupart des fleuves européens, en particulier le Rhin et la Seine (Tableau 12).

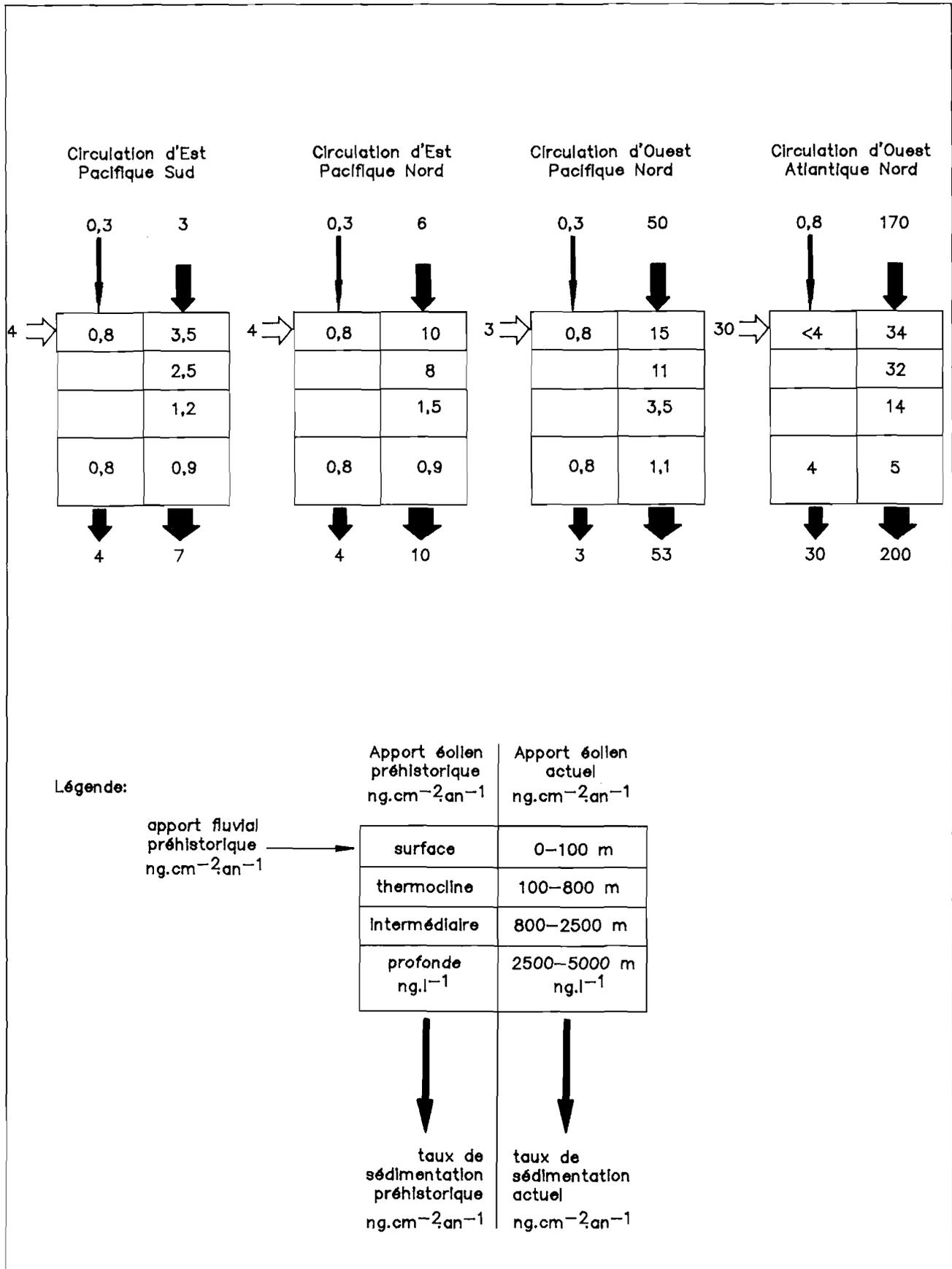
Tableau 11 - Concentrations en plomb dissous dans quelques fleuves.

Fleuves	Concentration (ng.L <sup>-1</sup> )	Référence
<b>AMERIQUE</b>		
Savannah	21 - 83	Windom <i>et al.</i> (1985) et Gesamp (1987)
Ogeechee	21 - 62	Windom <i>et al.</i> (1985) et Gesamp (1987)
Atlanaha	41	Windom <i>et al.</i> (1985) et Gesamp (1987)
Satilla	145	Windom <i>et al.</i> (1985) et Gesamp (1987)
Saint Marys	370 - 515	Windom <i>et al.</i> (1985) et Gesamp (1987)
Mississipi	100	Trefry <i>et al.</i> (1986)
Brazos	23	Keeney-Kennicut et Presley (1986)
Fraser	95	Fletcher <i>et al.</i> (1983)
Saint-Laurent	40 - 120	Tremblay et Gobeil (com. pers.)
Torrent de montagne (Californie)	0,8 - 24	Erel <i>et al.</i> (1991)
<b>ASIE</b>		
Changhua Jiang	56	Elbaz-Poulichet (1988)
Huang hé	38	Elbaz-Poulichet (1988)
Mae Klong	62	Gesamp (1987)
Chao Klong	62	Gesamp (1987)
Bang Pakon	62	Gesamp (1987)
<b>EUROPE</b>		
Six rivières de la côte Tyrrhénienne	79	Breder <i>et al.</i> (1980)
Ebre	90	Dorten (1986)
Loire	185	Elbaz-Poulichet (1988)
Garonne	150	Elbaz-Poulichet (1988)
Dordogne	95	Elbaz-Poulichet (1988)
Rhône	90	Elbaz-Poulichet (1988)
Göta	83 - 185	Danielsson <i>et al.</i> (1983)
Weser	171	Mart et Nürnberg (1986)
Conway	5 000	Gesamp (1987)
Tamise	> 400	Harper (1988)
Seine	185 - 450	Cossa, Ficht et Lenormand (non publié)

Tableau 12 - Concentration en plomb dans les particules de quelques fleuves.

Fleuve	Concentration (ng.mg <sup>-1</sup> )	Référence
Amazone	34	Irion et Förstner (1975)
	42	Irion (1976)
Orénoque	23	Elbaz-Poulichet (1988)
Saint-Laurent	96 ± 26	Cossa et Poulet (1978)
Mississipi	33	Trefry <i>et al.</i> (1986)
Mackenzie	24	Martin et Meybeck (1979)
Changhua Jiang	29,5	Elbaz-Poulichet (1988)
Huanghe	34	Elbaz-Poulichet (1988)
Danube	142	Gordeev (1986)
Rhin	533	Salomons <i>et al.</i> (1972)
Rhône	97	Elbaz-Poulichet (1988)
Loire	120	Elbaz-Poulichet (1988)
Seine	113-309	Cossa, Ficht et Auger (non publié)
Garonne	72	Elbaz-Poulichet (1988)

Figure 4 - Flux de plomb en différents sites océaniques. D'après Flegal et Patterson (1983).



### 3.3.2 Concentrations en milieu côtier

#### *Formes dissoutes*

Un inventaire non exhaustif des données de plomb dissous publiées pour les eaux côtières a été donné dans le tableau 10. Il s'avère que les niveaux ne sont que très localement plus élevés qu'en milieu océanique. Ce fait est attribuable au processus d'enlèvement très intense dans les zones où la concentration en matière en suspension est forte Boutier *et al.* (1992), Elbaz-Poulichet (1988) et Mart et Nürnberg (1986) ont donné des valeurs de plomb dissous à proximité de quelques estuaires (tableau 13). Patterson *et al.* (1976) estiment que les eaux côtières non contaminées ont des concentrations inférieures à 50 ng.l<sup>-1</sup>. Selon ce critère, les régions côtières européennes à proximité des embouchures sont contaminées. Brüggmann *et al.* (1985) remarquent que le maximum de concentration en plomb dans les eaux de surface de la mer du Nord est dû à la fois à un enlèvement moins important combiné avec un temps de résidence des eaux relativement long. Dès que l'on s'éloigne des côtes, les niveaux sont bas ; les apports fluviaux seraient rapidement marqués par l'enlèvement avec comme résultat de rendre l'apport atmosphérique très rapidement dominant au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la source fluviale.

probablement comme le résultat des diverses natures des particules (plancton, détritus, argiles, oxydes). Nolting et Eisma (1988) ont publié un grand nombre de valeurs de concentration en métaux traces particulières dans les eaux de la mer du Nord et des mers adjacentes. La plupart des teneurs en plomb s'étalent de 100 à 1 000 ng.mg<sup>-1</sup>. Elbaz-Poulichet (1988) donne quelques valeurs en zone côtière : 378, 312, 138, 51 et 25 ng.mg<sup>-1</sup> respectivement au large de la Loire, du Rhône, le Huang hé, la Gironde et le Changhua Jiang. Il apparaît donc que les concentrations en plomb particulaire dans les zones côtières, peuvent être plus élevées que celles observées en eau douce. Ce fait pourrait être le résultat des processus chimiques authigènes ou la poussée phytoplanktonique.

En résumé, il convient de souligner que, comme en milieu océanique, les concentrations en plomb, dans les eaux côtières sont plus élevées dans les eaux de surface qu'au fond et que la majeure partie du plomb est d'origine atmosphérique.

### 3.3.3 Comportement en milieu estuarien

Elbaz-Poulichet *et al.* (1984 et 1986) ont étudié le comportement du plomb dans plusieurs estuaires parmi lesquels celui du Huang hé, du Changhua Jiang, de la Loire, de la Gironde et du Rhône. Le comportement du plomb est

**Tableau 13** - Concentration en plomb dissous dans les eaux côtières à proximité des quelques estuaires.

Fleuve	Concentration (ng.L <sup>-1</sup> )	Référence
Ems	44 - 637	Mart et Nuruerg (1986)
Weser	9 - 118	Mart et Nuruerg (1986)
Elbe	12 - 391	Mart et Nuruerg (1986)
Loire	25 - 155	Boutier <i>et al.</i> (1992)
Gironde	87	Elbaz - Poulichet (1988)
Huang hé	23 - 54	Elbaz - Poulichet (1988)
Changhua Jiang	10 - 93	Elbaz - Poulichet (1988)

#### *Formes particulières*

Dans les suspensoides des régions côtières, les concentrations en plomb sont très variables,

différent selon l'estuaire. Il est conservatif dans le Huang hé, peut-être faiblement piégé dans la zone des faibles chlorinités dans le Changhua

Jiang bien que, dans cet estuaire, l'existence de plusieurs masses d'eaux avec différentes concentrations à l'embouchure rendent très difficile l'interprétation. De même, dans l'estuaire, des rejets d'origine anthropique masquent le comportement géochimique du plomb. Dans l'estuaire de la Gironde, celui-ci est très intéressant, dans la mesure où il fait intervenir un processus d'adsorption du plomb dissous dans la zone de marée dynamique et un processus de remise en solution dans la zone du bouchon vaseux. Ce processus d'adsorption peut être lié, à l'augmentation de la concentration en particule en suspension et de la surface spécifique de ces particules. L'incorporation de plomb dissous aux matières en suspension se poursuit vraisemblablement en aval du front salin. Dans ce cas, un mécanisme de coprécipitation du plomb avec les oxydes de fer et de manganèse est possible. La désorption du plomb particulaire se produit sans doute dans le bouchon vaseux où l'augmentation de la salinité, de la concentration en cations majeurs et la décroissance du pH constituent autant de paramètres favorables à un appauvrissement en plomb des particules. La capacité des particules à remonter en amont du front salin explique parfaitement que la décroissance du plomb particulaire soit détectée en amont de ce front. A l'issue de ce travail sur le comportement du plomb en milieu estuarien, aucun comportement systématique ne se dégage.

Ni les résultats de l'étude de Windom *et al.* (1985) sur plusieurs estuaires de Géorgie (Etats-Unis), ni celle de Harper (1988) sur la Tamise n'ont permis de dégager un modèle de comportement du plomb lors du mélange eau douce-eau marine.

### 3.4. LE PLOMB DANS LES SÉDIMENTS

Le plomb a la réputation de rester solidement lié aux particules sédimentaires. Néanmoins,

dans les sédiments, le plomb peut être remis en solution lors de la dégradation des phases auxquelles il est associé. Ainsi, Gobeil et Silverberg (1989) ont mis en évidence une remise en solution du plomb dans les sédiments déposés du chenal laurentien. Cette remise en solution est liée en surface à la dégradation aérobie de la matière organique particulaire à laquelle est associée une fraction du plomb. En subsurface, la dissolution des oxydes de fer et de manganèse provoque également une solubilisation du plomb. Ces deux zones sont séparées par une région où le plomb précipite. Une étude de Batley et Giles (1980), incluant les formes spécifiques, indique une solubilité accrue du plomb dans des eaux interstitielles anoxiques de sédiments de mangrove, par rapport aux eaux interstitielles oxiques. Ceci pourrait, selon les auteurs, être lié à la complexation organique. Dans des conditions anoxiques sulfurées, la distribution du plomb est contrôlée par la formation de polysulfures solubles et de sulfures insolubles.

En dépit d'une certaine mobilité du plomb constatée dans les sédiments, il est possible d'utiliser les sédiments comme enregistreurs de la chronologie de la contamination. Les sédiments sont tout de même un puits géochimique pour le plomb. Ainsi, l'augmentation de la concentration de plomb dans la phase solide de sédiments marins récents a été mise en parallèle avec les émissions anthropiques ; l'origine de cette variation de flux a même été tracée par l'utilisation du rapport de certains isotopes stables du plomb (e.g. Ng et Patterson, 1982 ; Hamelin *et al.*, 1987). D'une manière générale, il s'avère que les niveaux les plus profonds de carottes sédimentaires, correspondant à des dépôts pré-industriels, présentent des concentrations en plomb de 5 à 20  $\mu\text{g.g}^{-1}$ , alors qu'il n'est pas rare de rencontrer des sédiments des plateaux continentaux ayant des concentrations de l'ordre de 50  $\mu\text{g.g}^{-1}$  et dépassant quelquefois 100  $\mu\text{g.g}^{-1}$ . Dans les sédiments côtiers, la contamination par le plomb est très largement répandue ; les sédiments océaniques sont aussi perturbés. Dans une étude déjà citée, Veron *et al.* (1987) ont mis en évidence une

augmentation des concentrations en plomb dans la couche superficielle des sédiments pélagiques profond de l'océan Atlantique. La quantité de plomb anthropique que l'on peut déduire de ces résultats serait approximativement égal à l'excès de plomb présent dans la couche d'eau mélangée océanique (Patterson, 1987). Ceci suggère qu'environ la moitié du plomb anthropique a sédimenté alors que l'autre moitié réside dans la colonne d'eau.

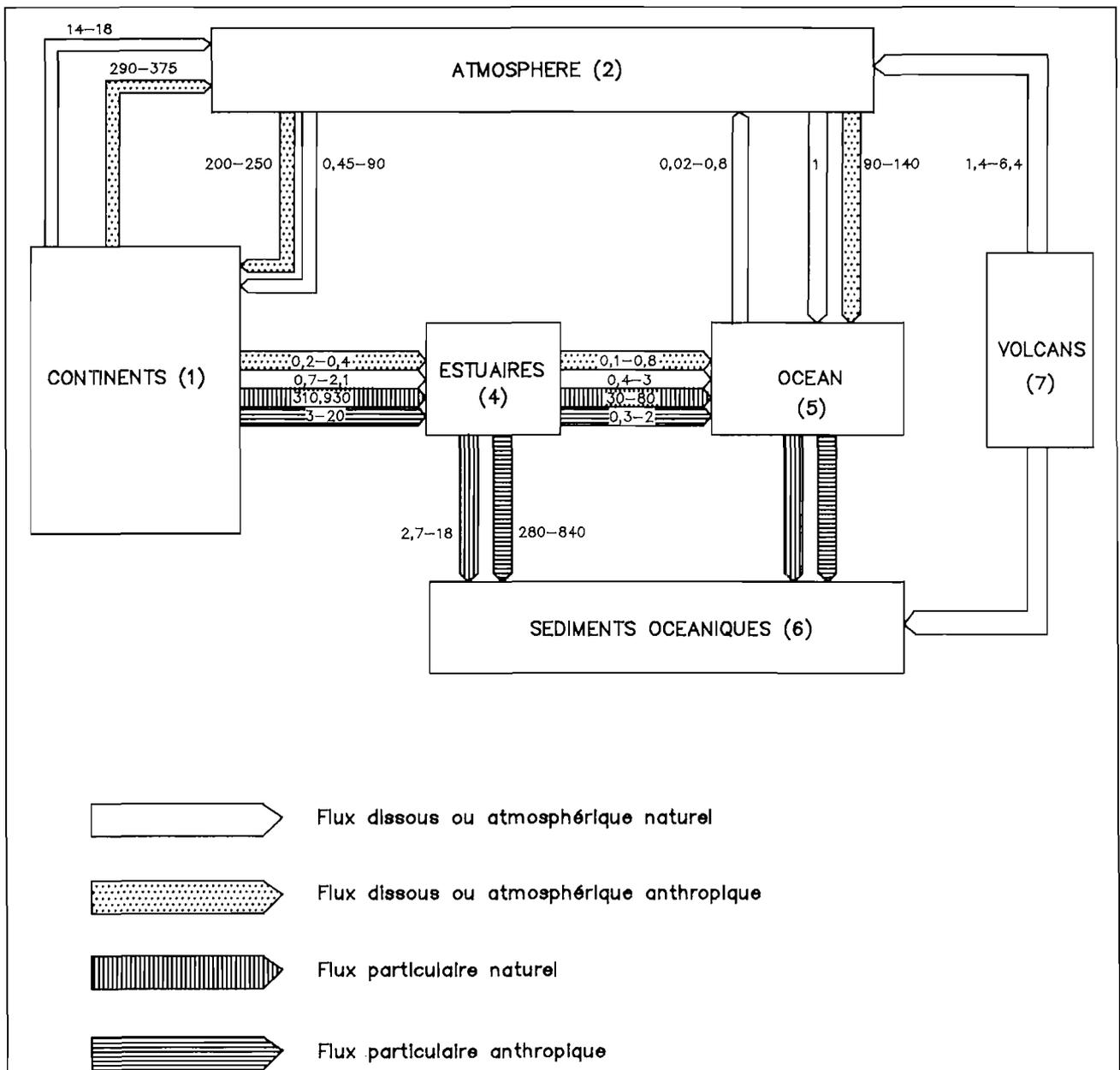
3.5. BILAN DE MASSES (Fig. 5)

L'apport en plomb particulaire d'origine fluviale, le flux (1)-(4) (Fig. 5) d'origine naturelle a

été calculé en multipliant l'apport solide fluvial ( $15 \cdot 10^{15} \text{g} \cdot \text{a}^{-1}$ ) par la concentration en plomb dans les matières en suspension fluviales non polluées, comprises entre  $20 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  et  $60 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ .

Ces valeurs ont été estimées à partir des concentrations naturelles en plomb dans les fleuves français, calculées à l'aide des concentrations totales et des isotopes stables. De plus, une concentration de  $20 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$  a été observée par Trefry *et al.* (1985) dans les sédiments préindustriels du Mississippi. Les concentrations mesurées dans le Huanghe ( $34 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ) et dans le Changjiang (entre 40 et  $60 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ ), qui sont des fleuves peu contaminés, justifient également ce choix (Elbaz-Poulichet, 1988).

Figure 5 - Cycle géochimique du plomb : principaux réservoirs et flux naturels et anthropiques ( $10^6 \text{Kg} \cdot \text{a}^{-1}$ ).



Le flux (1) - (4) (Fig. 5) d'origine anthropique est calculé à partir des flux de plomb anthropique transportés par les fleuves français. Le taux de dénudation ainsi calculé est de l'ordre de 0,6 à 1,2 kg.km<sup>-2</sup>.a<sup>-1</sup> en France. En supposant que 5.10<sup>6</sup> à 10.10<sup>6</sup> km<sup>2</sup> sont ainsi pollués, on obtient le flux global. Si l'on considère qu'au maximum de contamination le Mississippi transportait 20 µg.g<sup>-1</sup> de plomb anthropique, on obtient un taux de dénudation de 3 kg.km<sup>-2</sup>.a<sup>-1</sup> dans l'ensemble du bassin, ce qui est une valeur compatible avec celle déterminée en France. Pour le Rhin, au maximum de sa pollution, ce taux était de 6 kg.km<sup>-2</sup>.a<sup>-1</sup> pour une concentration en Pb particulaire d'origine anthropique de 500 µg.g<sup>-1</sup> (Salomons *et al.*, 1982).

Le flux (4) - (6) (Fig. 5) a été déterminé en supposant que près de 90 % du matériel particulaire a été sédimenté dans les zones côtières et estuariennes. Postma (1980) considère que moins de 10 % de l'apport particulaire fluvial atteint le domaine océanique. Les résultats d'une compilation effectuée par Martin et Gordeev (1986) montrent que, pour les grands fleuves Amazone, Mississippi, St-Laurent, Congo, Kura, le pourcentage de perte de matériel sédimentaire est supérieur à 90 %. Ce matériel sédimentaire ne peut atteindre l'océan profond que par les canyons sous-marins.

Le flux (4) - (5) représente donc 10 % de l'apport fluvial. Nous avons considéré que les processus estuariens modifient peu les concentrations particulières. En tout état de cause, ces concentrations sont constantes la plupart du temps. Dans la Gironde, la décroissance observée de l'ordre de 15 % reste très faible et ne change pas fondamentalement le flux particulaire à l'océan.

### 3.5.1. L'apport en plomb dissous d'origine fluviale

Le flux (1) - (4) (Fig. 5) d'origine naturelle a été calculé sur la base d'une concentration dissoute de l'ordre de 40 ± 20 ng.L<sup>-1</sup>. Cette valeur est fondée sur les concentrations observées dans les fleuves chinois : 56 ng.L<sup>-1</sup> dans le Changjiang, 30 ng.L<sup>-1</sup> dans le Huanghe sur

celles que rapportent Windom *et al.* (1983) dans la Savannah (USA) ; 20 ng.L<sup>-1</sup> et sur celles de Windom *et al.* (1988) cités dans Gesamp (1987) dans les rivières thaïlandaises : 60 ng.L<sup>-1</sup>. Keeney-Kennicut et Presley (1986) ont mesuré également une concentration très faible dans le Brazos (USA) : 20 ng.L<sup>-1</sup>.

Le flux (1) - (4) (Fig. 5) d'origine anthropique est estimé sur la base d'une concentration de 100 ± 50 ng.L<sup>-1</sup> dans 5 à 10 % des fleuves mondiaux. Cette fourchette correspond aux concentrations mesurées dans les fleuves des pays fortement industrialisés et que l'on peut rappeler (90 ng.L<sup>-1</sup> pour le Rhône, 100 ng.L<sup>-1</sup> pour le Mississippi, 90 ng.L<sup>-1</sup> pour l'Ebre, 171 ng.L<sup>-1</sup> pour la Weser, 185 ng.L<sup>-1</sup> pour la Loire). L'apport d'eau douce à l'océan mondial est de 37 400 km<sup>3</sup> a<sup>-1</sup> (Baumgartner et Reichel, 1975).

Les flux (4) - (5) (Fig. 5) naturels et anthropiques dissous à l'océan sont obtenus en augmentant les fourchettes précédentes. Si le plomb est conservatif dans les grands fleuves chinois nous avons vu que dans la littérature tous les comportements sont possibles et que dans la Gironde, le plomb est remis en solution. La borne inférieure de notre flux considère que 40 % du plomb dissous est piégé dans les estuaires, la borne supérieure, que 40 %, est remis en solution. Le flux total ainsi calculé est compris entre 0,5 et 3,6.10<sup>3</sup> t.a<sup>-1</sup>.

### 3.5.2. L'apport en plomb d'origine atmosphérique

Les concentrations utilisées pour le calcul du flux (2) - (5) (Fig. 5) d'origine anthropique et les zones concernées avec leur surface sont représentées au tableau 14. Pour la borne inférieure du flux une retombée de 6 ng.cm<sup>-2</sup>.a<sup>-1</sup> sur le Pacifique nord a été choisie. Pour la borne supérieure c'est 50 ng.cm<sup>-2</sup>.a<sup>-1</sup> et qui a été utilisé.

Le flux (2) - (5) (Fig. 5) d'origine naturelle est celui de Flegal et Patterson 1983 sur l'océan, soit 0,3 ng.cm<sup>-2</sup>.a<sup>-1</sup>.

**Tableau 14** - Flux de plomb à différentes stations océaniques et surfaces concernées pour le calcul de l'apport atmosphérique de Pb à l'océan.

Flux de Pb. ng/cm <sup>2</sup> /an	Zone de mesure	Zone concernée	surface m <sup>2</sup>
3	Circulation d'Est Pacifique sud <sup>(1)</sup>	hémisphère sud	2.10 <sup>14</sup>
6,7	Circulation d'Est Pacifique nord <sup>(1) (2)</sup>	Pacifique nord + océan Indien	1,1.10 <sup>14</sup>
50	Circulation d'Ouest Pacifique nord <sup>(1)</sup>	Pacifique nord + océan Indien	1,1.10 <sup>14</sup>
170	Circulation d'Ouest	Atlantique nord Atlantique nord <sup>(3)</sup>	0,45.10 <sup>14</sup>

(1) Flegal et Patterson (1983).

(2) Arimoto *et al.* (1985).

(3) Buat Ménard et Chesselet (1979).

Les flux particuliers (1) - (4) (Fig. 5) d'origine naturelle et anthropique suscitent quelques commentaires car les résultats obtenus sont inattendus. Le flux particulaire de plomb anthropique représente au maximum 1 à 3 % du flux naturel. Ce faible pourcentage est étonnant si l'on considère l'importance des rejets de plomb effectués dans l'environnement. Pour expliquer ce résultat, nous avons envisagé plusieurs possibilités et, tout d'abord, celle d'une contamination en plomb quasi générale des suspensions fluviales. Ainsi, la concentration maximale retenue pour des suspensions non contaminées 60  $\mu\text{g.g}^{-1}$  serait déjà trois fois plus élevée que la valeur naturelle de l'ordre de 15  $\mu\text{g.g}^{-1}$  à 20  $\mu\text{g.g}^{-1}$  comme dans les sols. Une autre explication réside dans les flux naturels particuliers de plomb.

Les rejets de plomb dans les fleuves sont dilués par l'apport naturel. Ceci dit, la majeure partie des émissions de plomb s'effectuent dans l'atmosphère et il faut donc admettre que les énormes quantités de plomb qui retombent sur les bassins versants y sont retenues.

Si l'on examine les flux d'apport à l'océan (tableau 15), on voit que, pour le plomb, l'apport atmosphérique d'origine anthropique domine les apports.

## 4. ETAT DE LA CONTAMINATION DU LITTORAL FRANCAIS

### 4.1. ORIGINE DU PLOMB DANS LES FLEUVES ET ESTUAIRES

Nous avons vu que la principale source de plomb dans l'environnement est constituée par les alkyles-Pb ajoutés aux essences comme additifs antidétonants. La composition isotopique actuelle du plomb atmosphérique est déterminée par celle des principaux gisements utilisés pour fabriquer ces alkyles-Pb. En France, la différenciation entre le plomb naturel et le plomb provenant des essences est aisée, car il n'existe qu'un seul important fournisseur d'alkyles-Pb. Environ 99 % du plomb des essences en France est importé (Anonyme, 1984) et provient des gisements précambriens australiens et canadiens, dont le plomb est moins radiogénique que le plomb local. Cependant, dans certaines régions françaises, d'autres sources de plomb anthropiques peuvent être localement importantes (Flament, 1985). Il s'agit des sources de plomb liées à l'activité sidérurgique ou industrielle. Le plomb de ces sources peut avoir un rapport  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  plus élevé que celui du plomb utilisé dans la fabrication des additifs aux essences. Ce plomb, que nous appel-

Tableau 15 - Bilan des apports en plomb à l'océan.

Source		Pb 103 T/an
fluvial	naturel	0,4 -3
	anthropique	0,1-0.6
	total	0,5-3.6
atmosphérique	naturel	1
	anthropique	90-140
	total	91-141
eau interstitielle		-
Total des apports	naturel	1,4-4
	anthropique	90-140

lerons "industriel", ne doit pas être négligé dans les rivières ou les estuaires où il peut être rejeté avec d'autres effluents industriels.

Le plomb naturel des sédiments qui se déposent actuellement en France est presque entièrement dérivé des granites hercyniens (environ 300 millions d'années) et a un rapport  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  compris entre 1,18 et 1,20 (Michard-Vitrac *et al.*, 1981). Les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  en fonction des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  du plomb naturel et anthropique en France sont représentés à la figure 6 et comparés aux rapports mesurés dans les principaux gisements mondiaux en exploitation.

Dans le cas du plomb, nous avons donc un moyen de savoir si, dans l'estuaire considéré, il y a possibilité de rejets. Ceci peut nous permettre également de distinguer les processus naturels des processus anthropiques et d'interpréter une partie de nos observations.

Pour déterminer la composition isotopique des pôles anthropiques et naturels, nous avons analysé, d'une part, des aérosols filtrés sur un parking à Saclay, de la poussière de laboratoire ayant intégré la retombée atmosphérique entre 1971 et 1981, et, d'autre part, des sédiments âgés de quelques centaines d'années de carottes dont les niveaux ont intégré les apports préindustriels des fleuves étudiés.

Nous avons mesuré les rapports isotopiques stables du plomb dans les matières en suspension des fleuves et estuaires. Deux mesures ont été effectuées sur la phase dissoute dans la Loire. Pour simplifier et aussi parce que c'est sur ce rapport qu'est obtenue la meilleure précision, nous ne discuterons que le rapport  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ .

Des rapports isotopiques stables du plomb naturel en France sont indiqués au tableau 16. Les différents horizons des carottes prélevées près des embouchures des fleuves et représentant les apports fluviaux préindustriels, montrent presque tous la même composition isotopique avec des rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  compris entre 1,1969 et 1,2058. Une valeur presque identique a été déterminée précédemment par Elbaz (1982) dans

Figure 6 - Rapports isotopiques du plomb en France et dans les principaux gisements mondiaux en exploitation.

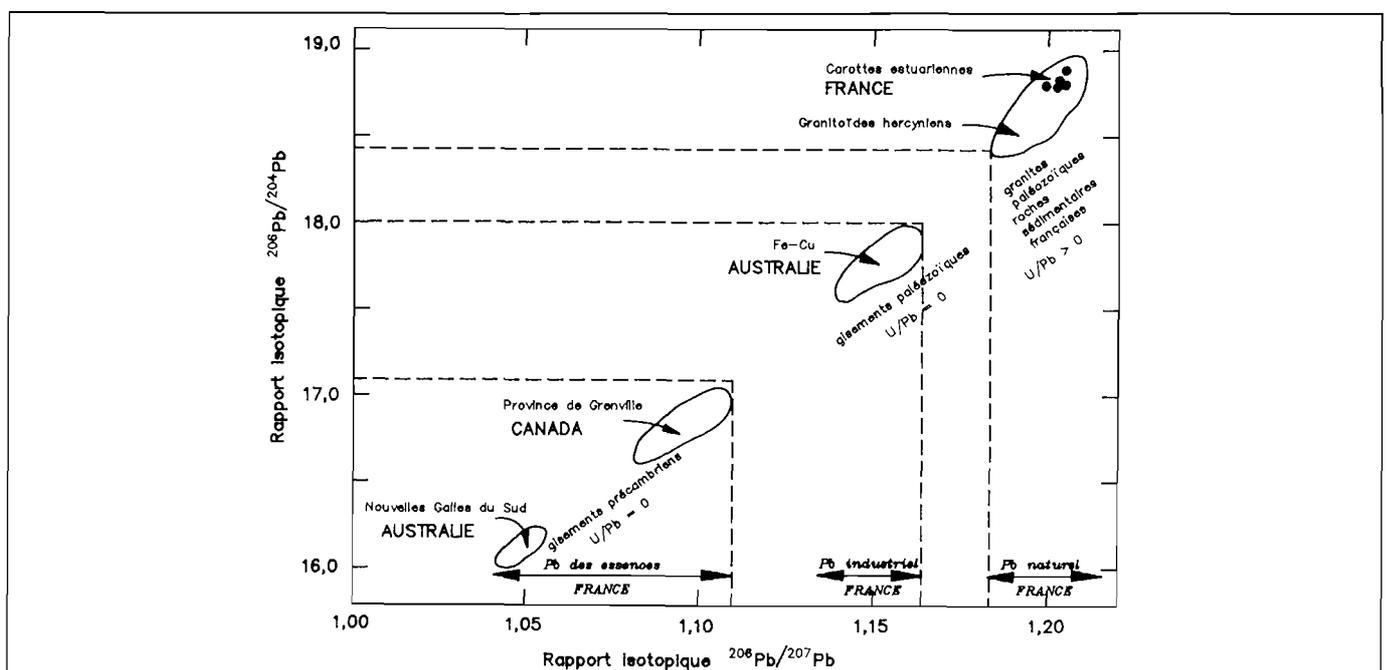


Tableau 16 - Rapports isotopiques stables du plomb naturel en France.

Site	Age	Pb ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ )	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
Seine	8000 BP		$18,764 \pm 0,017$	$15,630 \pm 0,019$	$38,518 \pm 0,067$	$1,2007 \pm 0,0011$
Loire	2000 BP		$18,717 \pm 0,008$	$15,639 \pm 0,006$	$38,672 \pm 0,015$	$1,1969 \pm 0,0003$
	4000 BP		$18,735 \pm 0,050$	$15,656 \pm 0,080$	$38,69 \pm 0,09$	$1,1993 \pm 0,0020$
	7000 BP		$18,838 \pm 0,005$	$15,621 \pm 0,004$	$38,786 \pm 0,010$	$1,2058 \pm 0,0001$
Gironde	3000-5000 BP	33	$18,753 \pm 0,002$	$15,649 \pm 0,002$	$38,721 \pm 0,006$	$1,1984 \pm 0,0001$
Pavin	< 1850	8	$18,665 \pm 0,007$	$15,645 \pm 0,006$	$39,676 \pm 0,021$	$1,19209 \pm 0,0001$
Lac	1850	9	$18,512 \pm 0,0014$	$15,629 \pm 0,12$	$38,523 \pm 0,031$	$1,18446 \pm 0,0002$

des dépôts préindustriels datant de 1850 du lac Pavin (Massif Central).

Les rapports isotopiques stables du Pb anthropique sont données tableau 17. Le rapport  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  des aérosols prélevés à Saclay (1,101) est très semblable à la valeur trouvée pour des aérosols collectés le long d'une autoroute dans le nord de la France : 1,093 (Flament, 1985). Le rapport  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  de la poussière du laboratoire de l'École normale supérieure à Paris est de 1,120. Cette légère différence pourrait être due à une évolution des rapports isotopiques stables du plomb depuis 20 ans. Cette hypothèse est confortée par d'autres données : en 1966, Chow *et al.* (1975) trouvaient un rapport de 1,162 dans l'essence à Paris. Ce rapport a décliné et atteignait 1,128 dans un échantillon d'herbe prélevé près d'une autoroute à Paris en 1975 (Petit, données non publiées 1975). La décroissance de la radiogénicité du plomb anthropique, durant les vingt dernières années, peut être attribuée à une augmentation de l'emploi de plomb moins radiogénique (bas rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ) pour fabriquer les alkyles-Pb (changement de pays fournisseur de plomb), mais nous n'avons pas de données statistiques sur les importations pour supporter cette interprétation.

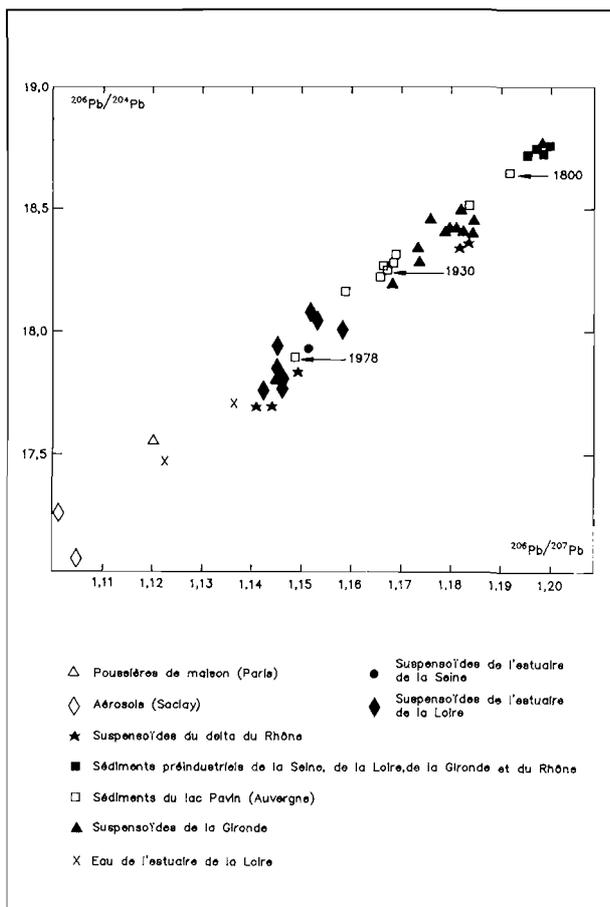
Des observations nous permettent d'affirmer qu'en France le plomb anthropique est constitué en général par du plomb provenant des essences à bas rapport  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  avec, par endroit cependant, des additions de plomb industriel plus radiogénique que le précédent. Tous les rapports  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  mesurés dans les fleuves français sont compris entre ceux du plomb dans les aérosols et ceux du plomb des apports fluviaux préindustriels (Fig. 7).

Le plus bas rapport  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  est détecté dans la Seine (1,1519), suivie de la Loire (1,1580), la Garonne (1,1734) et le Rhône (1,1820). Si l'on prend un rapport  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  de 1,100 pour le plomb des essences et de 1,140 pour les émissions industrielles de plomb et de 1,20 pour le Pb naturel, on peut estimer la proportion de plomb anthropique transporté sous forme particulaire par les fleuves français : 45-81 % pour la Seine, 40-70 % pour la Loire, 25-43 % pour la Garonne et 15-28 % pour le Rhône. Si l'on considère de plus le débit solide, on peut calculer le flux de Pb anthropique transporté par les rivières sous forme particulaire. Ces résultats nous permettent également de classer les fleuves par ordre de contamination croissant. Le plus contaminé est la Seine qui trans-

Tableau 17 - Rapports isotopiques stables du Pb anthropique en France.

Sample	Pb concentration	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$
Aerosol					
Paris suburb (Saclay)		$17.25 \pm 0.05$	$15.56 \pm 0.05$	$37.49 \pm 0.13$	$1.101 \pm 0.001$
ENS dust	1000 ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	$17.55 \pm 0.04$	$15.66 \pm 0.03$	$37.65 \pm 0.05$	$1.12 \pm 0.001$
PAVIN PL VI upper					
level (1978)	70 ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	$17.887 \pm 0.01$	$15.571 \pm 0.007$	$37.784 \pm 0.024$	$1.14874 \pm 0.000118$
Blank (Saclay)	2 ng	$17.12 \pm 0.02$	$15.40 \pm 0.02$	$36.62 \pm 0.05$	$1.110 \pm 0.001$

Figure 7 - Rapports isotopiques du plomb dans différents milieux en France



porte 75 à  $140 \times 10^3 \text{ kg.a}^{-1}$  de plomb anthropique, suivie du Rhône ( $70 - 125 \times 10^3 \text{ kg.a}^{-1}$ ), de la Garonne ( $40 - 75 \times 10^3 \text{ kg.a}^{-1}$ ) et de la Loire ( $35 - 60 \times 10^3 \text{ kg.a}^{-1}$ ). Ces valeurs représentent des

valeurs maximum pour le flux de plomb anthropique. Cet ordre est légèrement différent de celui qui était attendu en considérant la composition isotopique du plomb dans les particules. Il peut être relié à la densité urbaine et à l'activité industrielle du bassin versant. Celui de la Seine représente 30 % de la population française et environ 40 % de l'activité économique. La Loire transporte, en valeur absolue, moins de plomb anthropique que la Gironde, cependant, étant donné le plus faible débit solide du premier fleuve, la contamination est plus visible ce qui explique le faible rapport  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  mesuré.

Les variations des rapports isotopiques stables du plomb ont été étudiés dans les estuaires de la Loire, du Rhône et de la Gironde (Elbaz-Poulichet *et al.*, 1986).

En résumé, les isotopes stables du plomb permettent donc de mettre en évidence des degrés de contamination variables des fleuves et estuaires français. Ainsi, la Seine est le fleuve français qui transporte le plus de plomb anthropique, suivi par le Rhône, puis par la Garonne et enfin par la Loire. Compte tenu des débits solides c'est dans la Seine que la contamination est la plus visible si l'on se réfère uniquement aux isotopes stables. La Loire arrive en seconde position, la Garonne vient ensuite, puis le Rhône.

Au niveau de la zone de mélange, des rejets sont détectables dans la Loire et peut-être dans le Rhône. Dans la Gironde, l'augmentation des rapports isotopiques stables du plomb pourrait être

due à des processus naturels de remise en solution d'une fraction du plomb particulaire.

#### 4.2. APPORTS FLUVIATIILES

Sur la base des données d'Elbaz-Poulichet (1988) et Cossa (non publiées) ont peut évaluer les quantités de plomb dissous apportés aux principaux estuaires français (apports bruts) à  $5,5 \times 10^3 \text{ kg.a}^{-1}$  pour la Seine,  $4,9 \times 10^3 \text{ kg.a}^{-1}$ , pour le Rhône  $3,6 \times 10^3 \text{ kg.a}^{-1}$  pour la Loire et  $1,7 \times 10^3 \text{ kg.a}^{-1}$  pour le système Garonne-Dordogne. Si on suppose  $100 \text{ ng.L}^{-1}$  la valeur de la concentration en plomb dans les fleuves côtiers où nous ne disposons pas de mesures fiables, on obtient un flux brut total de plomb dissous d'environ  $19 \times 10^3 \text{ kg.a}^{-1}$ .

Le même calcul appliqué au plomb particulaire donne les résultats suivants :  $115 \times 10^3 \text{ kg.a}^{-1}$  pour la Seine,  $189 \times 10^3 \text{ kg.a}^{-1}$  pour le Rhône,  $148 \times 10^3 \text{ kg.a}^{-1}$  pour la Loire et  $157 \times 10^3 \text{ kg.a}^{-1}$  pour la Garonne et la Dordogne confondues, pour un grand total de flux brut de plomb particulaire pour l'ensemble des fleuves français de  $833 \times 10^3 \text{ kg.a}^{-1}$ .

Ces flux étant basés sur des mesures ponctuelles ne rendant pas compte des variations saisonnières doivent être considérés comme des approximations fournissant une précision d'un ordre de grandeur ; il serait illusoire de vouloir en tirer une information plus précise.

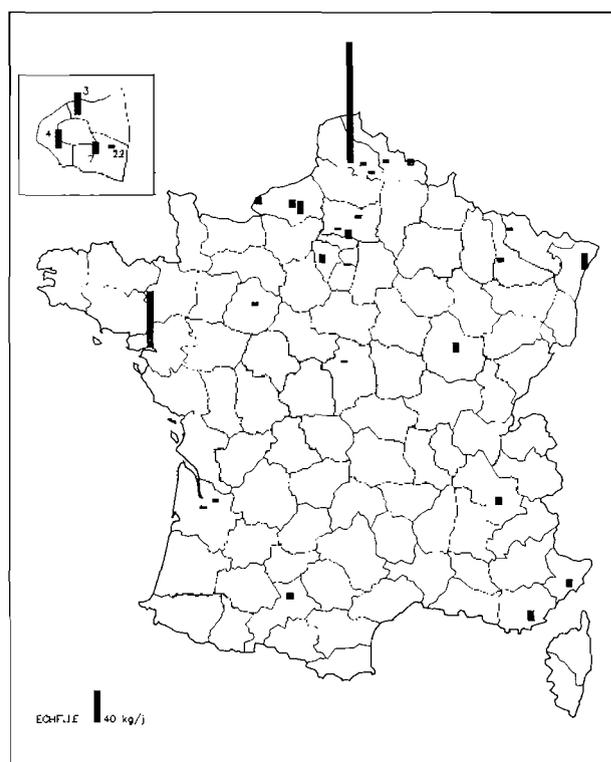
#### 4.3 ÉMISSIONS ATMOSPHÉRIQUES

Selon l'inventaire du Service de l'environnement industriel du secrétariat d'Etat chargé de l'Environnement (1990), les deux principales sources de plomb atmosphériques d'origine industrielle en France sont situées à Noyelles Godault (62) avec des émissions de  $56 \times 10^3 \text{ kg.a}^{-1}$  et à Paimboeuf (44) avec des émissions de  $26,2 \times 10^3 \text{ kg.a}^{-1}$  (Fig. 8).

Le CITEPA dans un rapport de 1991 (Ministère de l'Environnement/CITEPA, 1991) a évalué les émissions de plomb par la circulation

automobile et par l'incinération des déchets. Dans le premier cas, en raison de la diminution de la teneur en plomb dans le supercarburant courant (qui était de  $0,4 \text{ g.L}^{-1}$  en 1988 et n'est plus que de  $0,15 \text{ g.L}^{-1}$  en 1991), les émissions atmosphériques seraient passées de  $7 \times 10^6 \text{ kg.a}^{-1}$  à  $1,9 \times 10^6 \text{ kg.a}^{-1}$ , c'est-à-dire pour 1991 un facteur d'émission de 7 mg de plomb par véhicule et par km. L'incinération de déchets ménagers produirait  $2 \times 10^3 \text{ kg a}^{-1}$  et celle des déchets industriels  $2,25 \times 10^3 \text{ kg a}^{-1}$ . Il apparaît de ces évaluations que la circulation automobile génère en France en, 1989, 90 % des émissions de plomb atmosphérique.

Figure 8 - Principaux rejets en plomb de sources industrielles dans l'air

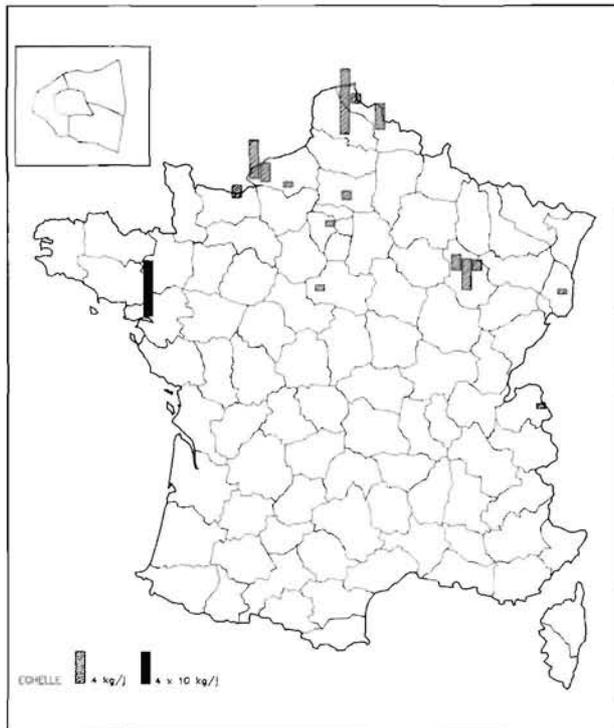


#### 4.4. REJETS DANS LES EAUX

Les principaux rejets de plomb de sources ponctuelles industrielles dans les eaux ont été recensés par le Service de l'environnement industriel depuis plusieurs années. Dans son rapport de 1990, le Service de l'environnement industriel évaluait à  $38,5 \times 10^3 \text{ kg.a}^{-1}$ . Les rejets dans l'eau

dont l'essentiel, soit près de 70 %, provient d'une seule usine : Octel-Kuhlman à Paimboeuf (44) (Fig. 9).

Figure 9 - Principaux rejets en plomb de sources industrielles dans les eaux



#### 4.5. REJETS URBAINS

Romaña *et al.* (1991) ont estimé à 2 800 Kg.a<sup>-1</sup> le flux annuel de plomb provenant des stations d'épuration situées sur le littoral de Provence-Alpes-Côte d'Azur incluant celle de la ville de Marseille. Si l'on extrapole ce calcul fait à partir de mesures sur un cycle annuel à l'ensemble des rejets urbains français, on obtient un flux total  $21,4 \times 10^3$  Kg.a<sup>-1</sup>.

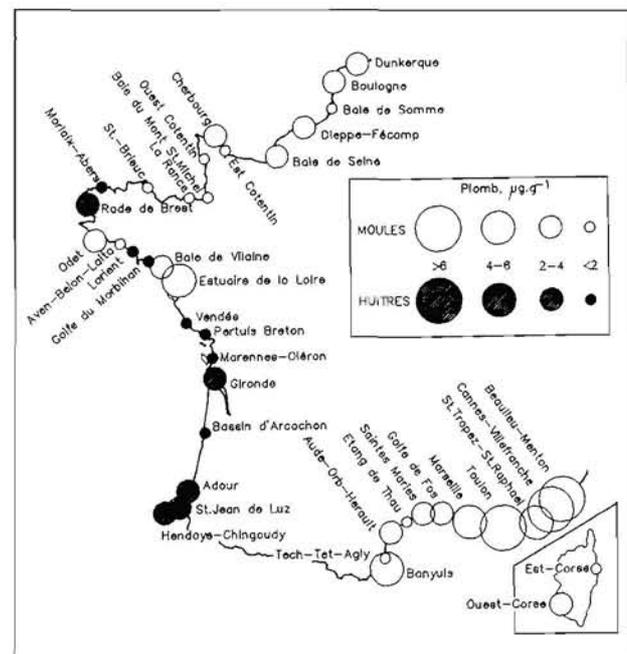
#### 4.6. NIVEAU DE LA CONTAMINATION CÔTIÈRE

##### 4.6.1 Utilisation des bioindicateurs

L'évaluation du niveau de la contamination côtière en France est effectuée depuis plus de 10 ans par le "Réseau national d'observation de la qualité du milieu marin" (RNO). Dans ce pro-

gramme, des huîtres et des moules, organismes intertidaux sessiles filtreurs, sont prélevés 4 fois l'an en plus de 80 stations le long du littoral. Ces mollusques ont la capacité de concentrer certains métaux présents dans le milieu qui les environne. Ils peuvent ainsi être utilisés comme bioindicateurs de la contamination chimique en particulier celle due au plomb (Phillips, 1980). Claïsse (1989) a rapporté les résultats du RNO ; nous reproduisons ici ses principales conclusions. Il apparaît que les sites les plus contaminés par le plomb sont situés le long du littoral de Provence-Côte d'Azur (du golfe de Fos à l'Italie), à l'embouchure de l'Hérault, dans la région de Banyuls-sur-Mer et autour de l'estuaire de la Loire (Fig. 10). La contamination de l'estuaire de la Loire par le plomb a aussi été mise en évidence par l'analyse du muscle du flet, poisson plat dont l'habitat est en grande partie estuarien (Cossa *et al.*, 1992).

Figure 10 - Contamination du littoral français par le plomb révélée par le Réseau national d'observation de la qualité du milieu (RNO)



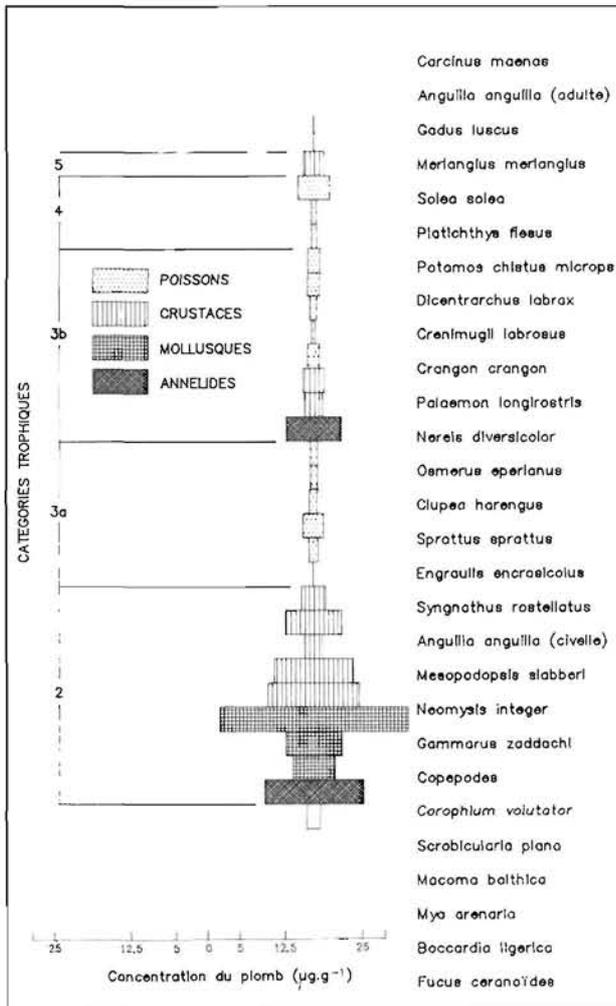
##### 4.6.2 Autres organismes

Dans un ouvrage paru en 1990, Cossa *et al.* rapportent les niveaux de concentration en métaux et autres contaminants dans les produits de la

pêche côtière française. Les principaux résultats relatifs au plomb sont présentés dans le tableau 18. D'une manière générale, les concentrations en plomb dans le muscle de poissons sont faibles comparativement aux coquillages ou aux crustacés. Parmi les poissons analysés l'espèce la plus riche en plomb est la rousette. Toutes les teneurs mesurées sont inférieures aux concentrations critiques pour le consommateur.

Amiard *et al.* (1982) ont mesuré le plomb dans différents compartiments d'écosystèmes côtiers dans la baie de Bourgneuf et l'estuaire de la Loire. L'analyse des résultats en fonction du niveau trophique des organismes n'indique aucune biomagnification du plomb dans les chaînes alimentaires (Fig. 11).

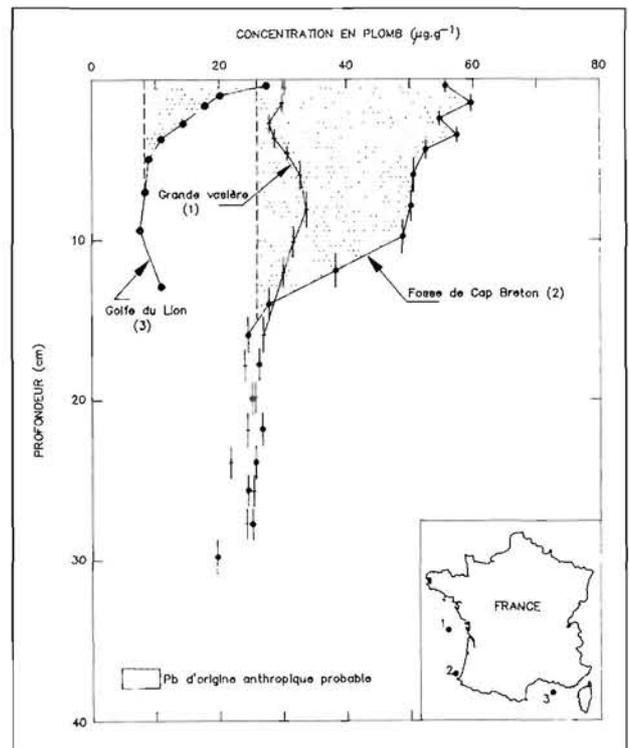
Figure 11 - Concentrations en plomb dans divers organismes de l'estuaire de la Loire. D'après Amiard *et al.* (1982).



#### 4.6.3 Utilisation des sédiments comme enregistreurs chronologiques de la contamination

La figure 12 illustre le type de résultats que l'on peut obtenir par carottage de sédiments fins dans des zones peu perturbées. Les niveaux de concentration profonds correspondent à des dépôts pré-industriels. L'augmentation de la concentration en plomb vers la surface est vraisemblablement imputable à la contamination. Les profils obtenus sur le littoral atlantique (Cossa et Guary, non publié) indiquent un enrichissement dans les 15 premiers cm aux cours des 60 à 70 dernières années d'après les taux de sédimentation évalués au  $\text{Pb}^{210}$  (Guary, 1989). Dans le golfe du Lion où les taux de sédimentation sont faibles (Zuo *et al.*, 1991), les 5 premiers cm enrichis en plomb correspondent à 100 ans d'accumulation (Fig. 12). Les niveaux généralement plus faibles mesurés dans la carotte du golfe du Lion résultent peut être de la minéralisation partielle des sédiments par la méthode employée par Nolting et Helder (1991), alors que les échantillons des carottes atlantiques ont été analysés par dissolution totale des sédiments.

Figure 12 - Concentration en plomb dans des carottes de sédiment prélevées sur le plateau continental français.



**Tableau 18** - Concentration en plomb dans quelques espèces de la pêche côtière française  
(muscle dans le cas des poissons) (Cossa *et al.*, 1990).

Espèce	Origine	Concentration moyenne $\pm$ écart type (n = 25)	(mg.kg <sup>-1</sup> , p.s.) (Max. - Min.)
Bar	Nord-Gascogne	0,04 $\pm$ 0,02	(0,03 - 0,08)
	Sud-Gascogne	0,05 $\pm$ 0,03	(0,03 - 0,15)
Baudroie	Nord-Gascogne	0,04 $\pm$ 0,02	(0,03 - 0,10)
	Sud-Gascogne	0,06 $\pm$ 0,03	(0,03 - 0,12)
Congre	Nord-Gascogne	0,16 $\pm$ 0,05	(0,03 - 0,29)
	Manche-Ouest	0,04 $\pm$ 0,02	(0,03 - 0,12)
Flet	Nord-Gascogne	0,15 $\pm$ 0,04	(0,05 - 0,21)
	Sud-Gascogne	0,08 $\pm$ 0,05	(0,05 - 0,19)
	Manche-Ouest	0,03 $\pm$ 0,01	(0,03 - 0,06)
	Manche-Est	0,04 $\pm$ 0,02	(0,03 - 0,08)
Hareng	Manche-Est	0,03 $\pm$ 0,01	(0,03 - 0,05)
Maquereau	Nord-Gascogne	0,06 $\pm$ 0,03	(0,03 - 0,15)
	Sud-Gascogne	0,03 $\pm$ 0,01	(0,03 - 0,08)
	Manche-Est	0,03 $\pm$ 0,01	(0,03 - 0,05)
Merlan	Nord-Gascogne	0,11 $\pm$ 0,09	(0,03 - 0,34)
	Sud-Gascogne	0,04 $\pm$ 0,02	(0,03 - 0,08)
	Manche-Est	0,03 $\pm$ 0,02	(0,03 - 0,11)
Merlu	Nord-Gascogne	0,04 $\pm$ 0,02	(0,03 - 0,10)
	Sud-Gascogne	0,04 $\pm$ 0,01	(0,03 - 0,08)
Plie	Nord-Gascogne	0,08 $\pm$ 0,06	(0,03 - 0,31)
	Sud-Gascogne	0,03 $\pm$ 0,01	(0,03 - 0,05)
	Manche-Ouest	0,03 $\pm$ 0,01	(0,03 - 0,08)
	Manche-Est	0,03 $\pm$ 0,01	(0,03 - 0,05)
Roussette	Nord-Gascogne	0,20 $\pm$ 0,13	(0,05 - 0,51)
	Manche-Ouest	0,20 $\pm$ 0,06	(0,08 - 0,30)
	Manche-Est	0,27 $\pm$ 0,08	(0,13 - 0,47)
Sole	Nord-Gascogne	0,04 $\pm$ 0,01	(0,03 - 0,07)
	Sud-Gascogne	0,04 $\pm$ 0,02	(0,03 - 0,09)
	Manche-Ouest	0,03 $\pm$ 0,01	(0,03 - 0,05)
	Manche-Est	0,03 $\pm$ 0,01	(0,03 - 0,05)
Tacaud	Nord-Gascogne	0,06 $\pm$ 0,03	(0,03 - 0,12)
	Sud-Gascogne	0,04 $\pm$ 0,03	(0,03 - 0,17)
	Manche-Est	0,03 $\pm$ 0,01	(0,03 - 0,05)
Crevette grise	Nord-Gascogne	1,18 $\pm$ 0,36	(0,46 - 2,35)
	Sud-Gascogne	0,30 $\pm$ 0,13	(0,16 - 0,70)
	Manche-Est	0,18 $\pm$ 0,10	(0,05 - 0,38)
Crevette rose	Nord-Gascogne	0,48 $\pm$ 0,13	(0,25 - 0,63)
	Sud-Gascogne	0,64 $\pm$ 0,31	(0,15 - 1,33)
Coquille St-Jacques	Manche-Ouest	0,57 $\pm$ 0,14	(0,26 - 0,79)
	Manche-Est	0,69 $\pm$ 0,38	(0,24 - 1,33)
Langoustine	Nord-Gascogne	0,14 $\pm$ 0,05	(0,08 - 0,34)
	Sud-Gascogne	0,13 $\pm$ 0,05	(0,05 - 0,22)

Une étude plus ancienne sur des sédiments prélevés au large du delta du Rhône effectuée par Badie *et al.* (1982) indique des concentrations de plomb total dans les horizons profonds (correspondant aux années antérieures à 1900), de l'ordre de 20 à 30  $\mu\text{g.g}^{-1}$  et des concentrations près de la surface jusqu'à 100  $\mu\text{g.g}^{-1}$  correspondant aux dépôts modernes. Ce niveau de concentration est très élevé si on le compare à la teneur en plomb dans les suspensoides du Rhône (43  $\mu\text{g.g}^{-1}$  d'après Guan, 1989) ; il laisse supposer des variations récentes dans les apports en plomb du Rhône ou/et des sources de contamination autres que ce fleuve affectant la région du delta. Ainsi les trois profils présentés à la figure 12 indiquent qu'à des degrés divers ces sédiments sont contaminés par le plomb. Dans la région du delta du Rhône, la contamination s'est manifestée à partir de 1880-1900 et s'est accentué après 1945. Cette accélération est aussi valable pour les sédiments atlantiques.

Citons, enfin, une étude de sédiments de surface du littoral de la région Nord-Pas de Calais qui témoigne de la présence de sédiments très contaminés dans le secteur de Boulogne-sur-Mer ainsi qu'entre Calais et Dunkerque

(Barbier *et al.*, 1986). Plus généralement dans les zones portuaires françaises, les sédiments de surface peuvent être très contaminés dépassant 150  $\text{mg.kg}^{-1}$ , comme le montrent les résultats du Réseau national d'observation de la qualité de milieu marin (RNO).

#### 4.7. CONCLUSION

Ces quelques données synthétiques sur l'état de la contamination du littoral français font apparaître les points suivants.

Il existe une contamination diffuse du littoral français comparable à celle rencontrée dans les autres pays riverains de l'Atlantique nord. Elle ne semble pas induire de contamination importante des produits de la pêche côtière. Il est cependant à noter qu'environ 50 % du plomb apporté au littoral par les fleuves français est d'origine anthropique et provient de la combustion de l'essence. Le littoral de Provence-Côte d'Azur et les estuaires de la Seine et de la Loire sont particulièrement touchés par la contamination. Dans l'estuaire de Loire, il semble que la contamination résulte largement des rejets à Paimboeuf. (Boutier *et al.*, 1992).



**Chapitre II****BIOCONCENTRATION**

D. Cossa

<b>Sommaire</b> .....	<b>39</b>	
<b>Summary</b> .....	<b>40</b>	<b>1. Absorption et bioaccumulation</b> ..... <b>41</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>41</b>	<b>2. Biomagnification et contamination du consommateur</b> ..... <b>43</b>

**SOMMAIRE**

Les concentrations en plomb sont en général mille à cent mille fois plus concentrées dans les organismes marins que dans le milieu où ils vivent. La concentration en plomb dans un organisme marin est le résultat du processus "adsorption-absorption-stockage-élimination". En d'autres termes, la bioconcentration résulte d'une suite d'équilibres mettant en jeu des réactions d'affinité croissante entre les substrats cellulaires et le plomb. Le plomb est enrichi dans le plancton et ses produits d'excrétion, qui sont les principaux vecteurs du transfert de ce métal

de la surface aux sédiments océaniques.

Les mollusques filtreurs accumule le plomb de manière proportionnelle à sa concentration dans l'eau ; cette propriété est mise à profit dans les programmes de suivi de la contamination littorale qui utilisent des moules ou des huîtres comme espèces indicatrices. Le plomb n'est pas biomagnifié par les réseaux trophiques marins. Comparativement aux aliments d'origine terrestre, les produits marins ne semblent pas être un vecteur important de plomb pour la grande majorité des consommateurs.

## SUMMARY

*Lead concentrations are generally 3 to 5 order of magnitude higher in marine organisms than in their surrounding environment. Lead concentration in an marine organism results from a process which includes uptake, storage and excretion. This process consists of a succession of complexation reactions involving biological molecules of increasing affinity for the metal. Plankton plays an important role in the biogeochemical cycle of lead in the marine environment. Fecal material and exoskeletons are the main route for the lead transfer from the surface to the deep ocean.*

*Because of their ability to concentrate lead in their soft tissue in proportion with the lead concentration in the surrounding waters, marine molluscs are often used as quantitative biological indicators of lead contamination in monitoring programmes (e. g. Mussel-Watch programmes). Lead is not bioaccumulated along marine food chains. Usually lead concentrations in plankton are higher than in higher trophic levels. Shellfish and generally marine products constitute a small source of lead for human ingestion compared to terrestrial food.*

## INTRODUCTION

Le plomb est un des éléments qui ne semble pas être essentiel à la croissance des plantes ni à celle des animaux (Needleman, 1984). Cependant, comme de nombreux autres métaux, il est bioconcentré par les organismes vivants en particulier par les organismes marins. Considéré comme un métal toxique pour l'homme, de nombreuses recherches ont été consacrées à sa bioaccumulation par les produits marins qui, du fait de leur consommation, peuvent servir de vecteur d'ingestion. Suite aux récentes recherches sur la toxicité du plomb, le seuil de concentration en plomb dans le sang à partir duquel la santé mentale des enfants peut être affectée a été réévalué à la baisse (Davis et Svendsgaard, 1987). Il convient donc de maintenir aussi basses que possible les concentrations en plomb dans les produits alimentaires, l'air et l'eau.

Plusieurs revues bibliographiques ont paru ces dernières années sur la bioaccumulation du plomb : Nriagu, 1980 ; Förster et Wittman, 1979 ; Branica et Konrad, 1980 ; NAS, 1980 ; Waldichuk, 1983. Sans traiter spécifiquement du plomb, d'autres travaux de synthèse ont discuté des divers aspects de la bioconcentration du plomb par les organismes marins ; parmi ceux-ci on peut citer la monographie d'Eisler (1981), l'article de Fowler (1982) et l'ouvrage coédité par Furness et Rainbow (1990). Le présent chapitre s'en inspire largement.

## 1. ABSORPTION ET BIOCONCENTRATION

La concentration en plomb chez un organisme marin est le résultat d'une suite de processus d'adsorption, absorption, stockage et élimination. Bien que l'endocytose de particules ait été évoquée, il semble que le transport sous forme dissoute soit le mécanisme le plus fréquent de la pénétration du plomb dans les cellules. On

doit à Simkiss *et al.* (1982) une approche globale de la bioaccumulation des cations divalents. La majorité des ions ne traversent les membranes plasmiques hydrophobes que grâce à un ligand transporteur. Une fois dans la cellule le métal sera capté par un autre ligand afin de prévenir sa diffusion vers l'extérieur. Ces différents ligands constituent un système de "piégeage cinétique" dont l'efficacité dépendra de l'importance de leur synthèse et de la force de la liaison avec le métal. La liaison la plus stable est considérée comme le "puits cinétique". L'excrétion peut s'effectuer sous forme dissoute ou solide. La complexité du système stockage-excrétion sera fonction du niveau d'excrétion de l'organisme considéré (Simkiss *et al.*, 1982).

### 1.1. LE PLANCTON

Plusieurs processus ont été évoqués pour rendre compte de l'absorption du plomb par les organismes aquatiques. Ils vont de l'incorporation d'ions libres par voie transtégumentaire à l'ingestion de matériel particulaire par des suspensivores ou par des prédateurs.

Dans les zones océaniques, les concentrations en plomb rencontrées dans le phytoplancton varient de 0,8 à 13,6  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (poids sec) (Martin *et al.*, 1976) et peuvent aller jusqu'à 46,6  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (p.s.) dans les régions côtières (Martin et Knauer, 1973). Schulz-Baldes et Lewin (1976) ont montré que *Phaeodactylum tricornutum* et *Platymonas subcordiformis* en expérience accumulaient le plomb en deux phases. La première, rapide, peut être décrite comme une adsorption selon Freundlich ; la saturation des sites de fixation correspondait à  $6,7 \times 10^8$  atomes de plomb par cellule ou à 11,6  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (p.s.). Lors de la seconde phase le contenu cellulaire en plomb croît plus lentement. L'ajout de complexant pour métaux, tel l'EDTA, inhibe complètement l'absorption laissant supposer que seules les formes ionisées, en particulier les ions libres ou les complexes chlorurés ou carbonatés, sont

impliqués dans les processus d'adsorption qui constitue la première phase du processus d'incorporation.. Une fois adsorbé sur la membrane cellulaire, le plomb serait lentement transporté à l'intérieur de la cellule. Cette vision du processus absorption a plus récemment reçu un développement théorique sur la base de modèles d'adsorption et de complexation à cinétique lente (Morel, 1986 et 1987).

Chez le zooplancton les travaux de Roméo *et al.* (1985 et 1987) et la revue de Fowler (1982) permettent de constater que les concentrations en plomb présentent une gamme de variation très large : de  $0,6 \mu\text{g.g}^{-1}$  (p.s.) (chez des cnidaires) à  $17,4 \mu\text{g.g}^{-1}$  (p.s.) (chez des cténophores) (tableau 1). Les premiers travaux expérimentaux sur l'incorporation du plomb par le zooplancton font appel à des phénomènes d'adsorption de surface (e.g. Martin, 1970). Plus récemment, Reinfelder et Fisher (1991) ont montré que l'efficacité d'assimilation par les copépodes de plusieurs métaux était en relation directe avec le contenu cytoplasmique des diatomées sur lesquelles ils se nourrissent. Cette relation indique que ces animaux tirent la plupart leurs besoins nutritionnels de cette source cytoplasmique. Les auteurs en déduisent que les éléments qui sont concentrés dans le cytoplasme algal et assimilés ainsi par le zooplancton doivent être recyclés dans les eaux de surface et avoir un temps de résidence plus long que les éléments liés préférentiellement aux surfaces cellulaires. Les éléments enrichis dans les fèces et exuvies des zooplanctontes, groupe dans lequel que se range le plomb, sont quant à eux rapidement transportés vers les profondeurs océaniques et ont donc un temps de résidence plus court que ceux associés au cytoplasme phytoplanctonique.

Cette théorie rend bien compte des observations de Tatsumoto et Patterson (1963), qui ont estimé que le zooplancton pouvait enlever de la couche mélangée des eaux océaniques jusqu'à 50 % du plomb apporté à l'océan chaque année. Fowler (1977) avait aussi montré tout l'importance des exuvies et pelotes féca-

les dans le transfert des métaux des eaux de surface aux eaux profondes océaniques et mis en lumière l'importance des deux premiers maillons trophiques dans le transfert du plomb en milieu marin et plus généralement dans son cycle biogéochimique global.

**Tableau 1** - Concentration en plomb ( $\mu\text{g. g}^{-1}$ , poids sec) chez quelques zooplanctontes. (1) D'après les données compilées par Fowler (1982) ; (2) d'après Roméo *et al.* (1985 et 1987) et Roméo et Nicolas (1986)

Espèce	Concentration	Réf.
<i>Meganyctiphanes norvegica</i>	1,1	1
<i>Thalia democratia</i>	1,7	2
<i>Pelagia noctiluca</i>	0,6	2
<i>Beroe ovata</i>	17,4	2
<i>M. norvegica</i> et <i>Stylocheiron longicorne</i>	2,7 à 7,7	2
<i>Anomalocera patersoni</i>	4,8	3

## 1.2. LES MACROPHYTES

Les macrophytes, d'après le rapport du GESAMP (1985), présentent des facteurs de concentration variables de 1 200 à 80 000. La plupart des algues ont des concentrations en plomb de 3 à  $20 \mu\text{g.g}^{-1}$  (p.s.). Les concentrations typiques mesurées chez des plantes marines (spartines et zostères) sont de 1,5 à  $8,4 \mu\text{g.g}^{-1}$  (p.s.).

## 1.3. LES CRUSTACÉS

Les teneurs en plomb dans les crevettes grises (*Crangon crangon*) du littoral français s'étalent sur deux ordres de grandeur selon le site de capture : 0,05 à  $2,38 \mu\text{g.g}^{-1}$  (p.s.), les plus fortes

concentrations ayant été mesurées chez des animaux de l'estuaire de la Loire (Cossa *et al.*, 1990). Chez le homard et les crabes, les concentrations sont le plus souvent inférieures à  $3 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (p.s.) (GESAMP, 1985).

#### 1.4. LES MOLLUSQUES SESSILES FILTEURS

Schulz-Baldes (1974) a expérimenté l'accumulation du plomb chez la moule (*Mytilus edulis*); le taux d'absorption observé est linéaire au cours du temps et fonction directe de la concentration en plomb dans le milieu. Le taux de décontamination est lui aussi linéaire et dépend de la concentration initiale en plomb. Des résultats semblables ont été obtenus chez l'huître (*Crassostrea virginica*) par Shuster et Pringle (1969). Ces observations font de ces deux mollusques d'excellents candidats pour le suivi de la contamination par le plomb le long du littoral puisque la concentration dans les tissus mous de ces animaux reflète le niveau de concentration dans l'eau. Cette propriété a été utilisée de nombreuses fois dans le programme de surveillance type "Mussel Watch" (Phillips, 1978; Cossa et Bourget, 1980; Goldberg *et al.*, 1983; Claisse, 1989) et a permis de mettre en évidence des sites contaminés. Le tableau 2 indique les gammes de concentration rencontrées dans les tissus mous de la moule provenant de différentes régions du globe.

#### 1.5. LES POISSONS

Les concentrations en plomb dans les muscles de poissons sont le plus souvent inférieures à  $1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (p.s.) et généralement inférieures à  $0,1 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (p.s.), lorsque les analyses ont été effectuées dans les conditions requises pour le dosage des traces métalliques. Les teneurs dans le foie et le rein sont supérieures (Thompson, 1990), mais c'est dans les os et dans les dents que le plomb s'accumule le plus fortement (Furness *et al.*, 1990). Dans des conditions de milieu peu contaminé, les concentrations en plomb dans le muscle de poisson ont tendance à diminuer avec l'augmentation en taille (Cossa *et al.*, 1992). Cependant dans les milieux très conta-

minés la relation inverse s'observe; Badsha et Sainbury (1977) ont mis en évidence une accumulation nette de plomb chez le merlan pêché en estuaire.

**Tableau 2** - Concentrations en plomb rencontrées dans les tissus mous de moules prélevées dans le cadre de programmes de suivi de la contamination littorale. D'après (1) Cossa et Bourget, 1980; (2) NOAA, 1987; (3) Claisse, 1989.

Région	Concentration $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (p.s.)	Réf.
Golfe du Saint-Laurent	0,5 - 4,1	1
Côtes est des États-Unis	0,1 - 14,7	2
Côtes ouest des États-Unis	3,2 - 23,3	2
Côtes françaises de la Manche	1,2 - 8,1	3
Littoral atlantique français	0,8 - 10,7	3
Littoral méditerranéen français	0,5 - 19,7	3

#### 1.6. LES MAMMIFÈRES MARINS

Le muscle des mammifères marins ne présente pas non plus de fortes concentrations en plomb; de  $0,1$  à  $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (p.s.) par exemple chez des phoques des côtes ouest du Groenland (Johansen *et al.*, 1980). Dans le foie, les os et les dents les concentrations peuvent atteindre des valeurs beaucoup plus élevées; ces observations ont été faites chez des animaux habitant les régions les plus proches des sources anthropiques de plomb (Thompson, 1990). Par contre, dans les foies de phoques de l'Antarctique des valeurs très faibles ont été mesurées:  $< 0,01 - 0,08 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  (p.s.).

## 2. BIOMAGNIFICATION ET CONTAMINATION DU CONSOMMATEUR

Les contaminants sont soupçonnés d'être plus concentrés chez les prédateurs que chez les proies. C'est ce phénomène que l'on désigne sous le nom de biomagnification. Pourtant, les

animaux situés en bout de chaîne trophique étant le plus souvent ceux qui ont la plus grande longévité, l'accumulation de contaminants au cours de leur vie peut être confondue avec une biomagnification.

Quoiqu'il en soit, cette biomagnification a été constatée pour plusieurs contaminants organiques et, dans le cas des métaux, pour la forme méthylée du mercure (Fowler, 1982). Malgré l'existence de formes organiques du plomb en milieu marin, en particulier les composés méthylés, il n'y a pas d'évidence de biomagnification décrite dans la littérature. Au contraire, Roméo et Nicolas (1986) ont montré une "dilution" entre les échelons primaire et secondaire dans le plancton méditerranéen. Par ailleurs, Maddock et Taylor (1980) ont testé l'accumulation de différentes formes du plomb chez la moule ; après cinq semaines d'incubation les facteurs de concentration entre l'animal et l'eau sont d'un ordre de grandeur plus faible lorsque le plomb a été introduit dans le milieu sous forme alkylée que lorsqu'il y a été introduit sous forme inorganique. Amiard *et al.* (1982) et Bernhard et Andreae (1984) consta-

tent aussi l'absence de biomagnification du plomb. Ces derniers auteurs en concluent même que les concentrations en plomb dans les produits de la mer sont suffisamment bas, comparés aux produits terrestres, pour qu'on puisse les négliger en tant que vecteur de plomb jusqu'à l'homme. Ce n'est toutefois pas l'avis de Waldichuk (1983) dont le travail de synthèse aboutit aux conclusions suivantes.

- Les mollusques filtreurs et certains crustacés concentrent le plomb à un degré qui peut être considéré comme dangereux pour la consommation humaine.

- La quantité de plomb "admissible" apportée hebdomadairement par la nourriture serait de 3 mg pour les adultes et 0,2 mg pour les enfants.

- Un régime à base de coquillage et crustacés contaminés au niveau de  $5 \mu\text{g.g}^{-1}$  (p.s.) peut être dangereux pour la santé. Cette situation n'est susceptible de se produire que pour des groupes de population particulièrement exposés.

**Chapitre III****ECOTOXICOLOGIE**

M. Gnassia - Barelli et M. Roméo

<b>Sommaire</b> .....	<b>45</b>	<b>2. Toxicité sublétales</b> .....	<b>51</b>
<b>Introduction</b> .....	<b>46</b>		
<b>1. Toxicité létale</b> .....	<b>47</b>	<b>3. Conclusion</b> .....	<b>57</b>

**SOMMAIRE**

Malgré la difficulté d'effectuer une synthèse comparative en raison des différences dans les conditions expérimentales existantes entre les tests de toxicité, nous avons essayé de relever les faits les plus importants rapportés dans la littérature.

Les seuils de toxicité létale (CL<sub>50</sub> 96h), lorsque le plomb est introduit dans le milieu expérimental sous forme de sel minéral, sont souvent supérieurs à la limite de solubilité du plomb en eau de mer (environ 4 mg l<sup>-1</sup>). La validité des résultats ainsi obtenus est dans de nombreux cas douteuse. Il ressort par ailleurs que la toxicité du plomb alkylé est beaucoup plus grande que celle du plomb inorganique.

Les tests sublétaux individuels montrent des effets significatifs du plomb sous forme minérale sur la croissance d'espèces phytoplanctoniques à des concentrations de 500 ng.L<sup>-1</sup>, c'est-à-dire de l'ordre de grandeur trouvé dans les zones côtières les plus contaminées. Des effets sur la respiration, la croissance, la reproduction, le développement et le comportement des vertébrés et des invertébrés, ont été observés à des concentrations beaucoup plus élevées de l'ordre du mg par litre.

Le plomb sous forme inorganique exercerait sa toxicité en entrant en compétition avec des métaux essentiels au fonctionnement normal de la cellule. Le plomb tétra-éthyle, bien

qu'instable dans l'eau de mer, pourrait être absorbé rapidement par les organismes. Une fois à l'intérieur des organismes, ces composés peuvent être désalkylés et intervenir au niveau moléculaire à l'intérieur de la cellule.

La détoxification du plomb semble se faire principalement par la formation de granules intracellulaires ou de vésicules membranaires. Il n'y a pas d'exemple de détoxification du plomb par induction de métalloprotéines du type des métallothionéines.

Les expériences réalisées en écosystèmes contrôlés sont peu nombreuses. Elles montrent qu'à des concentrations de l'ordre de  $100 \mu\text{g l}^{-1}$ , des

toniques. Des études sur les sédiments "défaunés" montrent que le plomb sous forme organique empêche la recolonisation par des populations benthiques.

En conclusion, les risques encourus par les organismes marins du fait de la contamination par le plomb sont faibles à l'exception d'effets sur la croissance de certains phytoplanctons ; cette toxicité mériterait d'être mieux documentée. Par ailleurs, les conséquences de la toxicité en général beaucoup plus forte des composés alkylés sont à réévaluer lorsqu'une meilleure connaissance de la stabilité de ces formes chimiques en milieu marin sera obtenue.

## SUMMARY

*Because of differences in the experimental designs, it is difficult to compare results obtained from lethal toxicity experiments. However, we gathered here major facts on lead toxicity towards marine organisms which are found in the scientific literature.*

*Most of the results of lethal tests are not accurate because of solubility problems of inorganic lead salts in sea water encountered during the experiments. However, one clear observation is the higher toxicity of organic lead compared to inorganic species.*

*Sublethal effects of inorganic lead have been observed on phytoplankton for a concentration level of  $500 \text{ ng.l}^{-1}$ , i.e. The order of magnitude of the concentrations found in the most contaminated coastal areas. Respiration, growth, reproduction, and behavior of vertebrates and invertebrates are affected by lead toxicity in the  $\text{mg.l}^{-1}$  concentration range.*

*Inorganic lead toxicity seems to result from a competition with essential divalent metals in*

*biochemical systems. Alkyl-lead are probably easily uptaked by marine organisms ; within the cell those compounds are dealkylated and may exert a similar toxicity mechanism as the inorganic lead species.*

*The lead detoxification mechanisms imply intracellular granule or/and membrane vesicle formations. Metallothioneins do not seem to be used for cellular lead sequestration.*

*Mesocosm experiments with lead have shown a decrease in phytoplankton diversity and effects on benthic populations.*

*With the exception of sublethal effects on phytoplankton (which should be better documented), the toxicity of lead on marine organisms and ecosystems does not appear to be critical owing to the lead concentration levels measured in the marine waters. The impact of the higher toxicity of alkyl-lead should be reassessed when more informations on the stability and the biogeochemical behavior of these compounds will be available.*

## INTRODUCTION

Contrairement à d'autres métaux dont la présence en traces est nécessaire au bon fonctionnement de l'organisme (fer, manganèse, cuivre, zinc, etc.) le plomb n'intervient apparemment dans aucun mécanisme biologique. Sa toxicité à haute dose est bien connue. Les symptômes de l'intoxication aiguë associés au travail dans la mine étaient déjà connus dans l'Antiquité (Caplun *et al.*, 1984). Sa nocivité se manifeste dans les cas les plus graves par des polynévrites périphériques et encéphaliques. Des études tendent à démontrer l'action néfaste du plomb sur le développement intellectuel des enfants d'âge scolaire (Needleman, 1984).

La toxicité du plomb chez les organismes aquatiques a été étudiée dès 1919 à l'occasion de travaux sur les effets de rejets miniers en rivière (Carpenter, 1924). Ce n'est pourtant qu'à partir des années 70 que la littérature scientifique sur le sujet s'est enrichie, en particulier sur la toxicité du plomb vis-à-vis des organismes et écosystèmes marins. Nous en synthétisons les principaux résultats dans ce chapitre en traitant séparément les données létales des données sublétales.

Nous exposons d'abord la toxicité létale en distinguant celle provoquée par le plomb minéral de celle due au plomb organique (alkyle-plombs). Puis, à propos de la toxicité sublétale, les effets sur les individus, les populations et les écosystèmes, sont traités séparément. Dans le premier cas, nous nous attachons plus particulièrement aux résultats concernant les effets physiologiques (sur la croissance, la reproduction et le développement embryonnaire) et le comportement. Ensuite, les mécanismes de toxicité et de détoxification sont abordés. En fin de chapitre sont rassemblées les données disponibles ayant trait aux effets du plomb sur des populations ou sur des écosystèmes.

## 1. TOXICITÉ LÉTALE

En vue d'établir des normes de risque minimal vis-à-vis des ressources marines, les toxicologues se servent des résultats des tests de toxicité aiguë donnant en général les  $CL_{50}$  96h, qui sont les concentrations (létales) provoquant la mortalité de 50 % des individus mis en expérience après 96 heures.

Amiard-Triquet *et al.* (1981) notent que quels que soient l'espèce ou le paramètre toxicologique considéré la toxicité du plomb tétra-éthyle est beaucoup plus élevée que celle du plomb sous forme de sel minéral. C'est pourquoi nous avons distingué, tout au long de ce travail, les expériences traitant de la toxicité du plomb organique de celles qui traitent de la toxicité de ses formes inorganiques.

### 1.1. TOXICITÉ DU PLOMB MINÉRAL

#### 1.1.1. Mollusques

Les concentrations létales sont en général comprises entre 2,5 et 9 mg.l<sup>-1</sup> (tableau 1) ; cependant les durées d'exposition sont variables selon les auteurs (de 48 h à 105 j). Sprague (1986) note, en effet, que l'augmentation du temps d'exposition provoque la diminution apparente des concentrations létales du plomb vis-à-vis des mollusques.

#### 1.1.2. Crustacés

Les  $CL_{50}$  pour les crustacés sont extrêmement variables (tableau 2) et dépendent elles aussi du temps d'exposition ; par exemple, la  $CL_{50}$  pour *Artemia salina* est de 1 mg.l<sup>-1</sup> après 24 j alors qu'elle atteint 100 mg.l<sup>-1</sup> ou plus après 96 h (Barelli, 1975 ; Amiard-Triquet *et al.* 1981). Le stade zoé du crabe *Cancer magister* semble plus sensible, avec une  $CL_{50}$  (96 h) de 0,575 mg.l<sup>-1</sup>. Par contre, deux crustacés semblent relativement insensibles : la crevette juvénile *Penaeus merguensis* ( $CL_{50}$  96 h : 195 mg.l<sup>-1</sup>) et le crabe *Scylla serrata* avec une  $CL_{50}$  supérieure à 370 mg.l<sup>-1</sup> (Denton et Burdon-Jones, 1982).

Tableau 1 - Toxicité aiguë du plomb minéral vis-à-vis de différentes espèces de Mollusques

Espèce	Stade	CL 50 mg.l <sup>-1</sup>	Durée h ou j	Références
<i>Cardium edule</i>	adulte	100	96 h	Amiard-Triquet <i>et al.</i> (1981)
<i>Crassostrea virginica</i>	embryons	2,46	48 h	Calabrese <i>et al.</i> (1973)
<i>Mya arenaria</i>	adulte	8,8	7 j	Eisler (1977)
<i>Mytilus edulis</i>	adulte	5	105 j	Schulz-Baldes (1972)
<i>Perna viridis</i>	adulte	8,82	96 h	Chan (1988)
<i>Perna viridis</i>	adulte	4,46	168 h	Tan et Lim (1984)

Tableau 2 - Toxicité aiguë du plomb minéral vis-à-vis de différentes espèces de Crustacés OCL 100

Espèce	Stade	CL 50 mg.l <sup>-1</sup>	Durée h ou j	Références
<i>Artemia salina</i>	adulte	> 100	96 h	Amiard-Triquet <i>et al.</i> (1981)
<i>Artemia salina</i>	adulte	100	10 j	Barelli (1975)
<i>Artemia salina</i>	adulte	1	24 J	Brown et Ahsanumamah (1971)
<i>Cancer magister</i>	zoé	0,575	96 h	Martin <i>et al.</i> (1981)
<i>Corophium volutator</i>	adulte	356	96 h	Amiard-Triquet <i>et al.</i> (1981)
<i>Gammarus locusta</i>	adulte	0,1	18 j*	Zenciri (1980)
<i>Mysidopsis bahia</i>	juvénile	2,96	96 h	Gentile <i>et al.</i> (1982)
<i>Pandalus montagui</i>	adulte	375	48 h	Portman (1970)
<i>Panaeus merguensis</i>	juvénile	195	96 h	Denton et Burdon-Jones (1982)
<i>Scylla serrata</i>	adulte	> 370	96 h	Krishnaja <i>et al.</i> (1987)

### 1.1.3. Poissons

Le peu de résultats existant sur les CL<sub>50</sub> de plomb vis-à-vis des poissons sont présentées dans le tableau 3. Il faut noter la plus grande sensibilité au plomb du choquemort (*Fundulus heteroclitus*) qui présente une CL<sub>50</sub> 96 h de 0,315 mg.l<sup>-1</sup> (Dorfman, 1977).

### 1.1.4. Nématodes et annélides.

Le tableau 4 donne les CL<sub>50</sub> de plomb vis-à-vis des nématodes et des annélides. Parmi les espè-

ces étudiées par les différents auteurs, *Enoplus* (nématodes) présente la plus grande sensibilité au plomb ; Howell (1984) trouve en effet une CL<sub>50</sub> de 0,1 mg.l<sup>-1</sup> chez *Enoplus brevis* (après environ 9 jours) et chez *Enoplus communis* (en 50 h environ).

Chez les annélides étudiées, les CL<sub>50</sub> varient de 1 à 10 mg.l<sup>-1</sup>. Chez l'espèce *Capitella capitata*, les larves sont plus sensibles que les adultes avec des CL<sub>50</sub> (96h) respectivement de 1,2 et 6,8 mg.l<sup>-1</sup> (Reish, 1980).

Tableau 3 - Toxicité aiguë du plomb minéral vis-à-vis des différentes espèces de Poissons

Espèce	Stade	CL 50 (mg.l <sup>-1</sup> )	Durée (h ou j)	Références
<i>Chelon labrosus</i>	adulte	> 4,5	96 h	Taylor et al. (1985)
<i>Cyprinodon variegatus</i>	adulte	> 3,14	96 h	Cardin (1981) in EPA (1984)
<i>Fundulus heteroclitus</i>	adulte	0,315	96 h	Dorfam (1977 in EPA (1984)
<i>Fundulus heteroclitus</i>	adulte	188	96 h	Jackim et coll. (1970)

Tableau 4 - Toxicité aiguë du plomb minéral vis-à-vis des Nématodes et Annélides

Espèce	Stade	CL 50 (mg.l <sup>-1</sup> )	Durée (h ou j)	Références
<i>NEMATODES</i>				
<i>Eboplus brevis</i>	adulte	0,1	220 h	Howell (1984)
<i>Enoplus communis</i>	adulte	0,1	50 h	Howell (1984)
<i>ANNELIDES</i>				
<i>Capitella capitata</i>	larve	1,2	96 h	Reish (1980)
	adulte	6,8	96 h	Reish (1980)
<i>Ctenodrilus serratus</i>	adulte	7,2	96 h	Reish (1980)
<i>Dinophilus sp.</i>	adulte	2,5	96 h	Reish (1980)
<i>Halosydna johnsoni</i>	adulte	6,25	96 h	Reish (1980)
<i>Ophryotrocha diadema</i>	adulte	14	96 h	Reish (1980)
<i>Ophryotrocha labronica</i>	adulte	> 10	8 j	Brown et Ahsanullah (1971)
<i>Neanthes arenacoedentata</i>	juvénile	2,5	28 j	Reish et al. (1976)
	adulte	3,2	28 j	Reish et al. (1976)
	adulte	10	96 h	Reish et al. (1976)

## 1.2. TOXICITÉ DU PLOMB ORGANIQUE

Les composés organiques du plomb rejetés dans l'environnement, sont des dérivés alkylés et notamment le plomb tétra-éthyle et le plomb tétra-méthyle, composés utilisés comme additifs dans les essences.

Le tableau 5 donne les CL<sub>50</sub> des composés organiques du plomb vis-à-vis de différents organismes marins. Pour les mollusques et les poissons, les composés tétra-alkylés sont plus toxiques que

les tri-alkylés. Chez les crustacés, *Artemia salina* se montre particulièrement sensible au plomb tétra-éthyle (0,003 mg.l<sup>-1</sup>).

Le plomb tétra-alkylé est instable dans l'eau de mer (Maddock et Taylor, 1980). Cette forme se dégrade rapidement sous l'action de la lumière en composés tri-alkylés (moins toxiques), puis plus lentement en composés di ou mono alkylés. C'est pour cette raison qu'Amiard-Triquet *et al.* (1981) ont effectué des tests de toxicité sur le plomb tétra-éthyle vis-à-vis de *Cardium edule*, *Artemia*

Tableau 5 - Toxicité aiguë de différents composés organiques du plomb vis-à-vis de quelques espèces marines

Forme chimique	Espèce	CL 50 (mg.l <sup>-1</sup> )	Durée (h ou j)	Références
<b>Mollusques</b>				
Plomb tétraméthyle	<i>Mytilus edulis</i>	0,27	96 h	Maddock et Taylor (1980)
Plomb tétraéthyle	<i>Cardium edule</i>	0,39	96 h	Amiard-Triquet <i>et al.</i> (1981)
Plomb tétraéthyle	<i>Mytilus edulis</i>	0,10	96 h	Maddock et Taylor (1980)
Plomb triéthyle	<i>Mytilus edulis</i>	0,5	96 h	Maddock et Taylor (1980)
	<i>Mytilus edulis</i>	1,1	96 h	Maddock et Taylor (1980)
<b>Crustacés</b>				
Plomb tétraméthyle	<i>Artemia salina (nauplii)</i>	0,25	48 h	Marchetti
Plomb tétraméthyle	<i>Crangon crangon</i>	0,11	96 h	Maddock et Taylor (1980)
Plomb tétraéthyle	<i>Artemia salina (nauplii)</i>	0,085	48 h	Marchetti
	<i>Artemia salina</i>	0,003	96 h	Amiard-Triquet <i>et al.</i> (1981)
	<i>Corophium volutator</i>	0,27	96 h	Amiard-Triquet <i>et al.</i> (1981)
<b>Poissons</b>				
Plomb tétraméthyle	Morone labrax (larves)	0,10	48 h	Marchetti (1978)
Plomb tétraméthyle	<i>Pleuronectes platessa</i>	0,05	96 h	Maddock et Taylor (1980)
Plomb tétraéthyle	Morone labrax (larves)	0,065	48 h	Marchetti (1978)
Plomb tétréthyle	<i>Pleuronectes platessa</i>	0,23	96 h	Maddock et Taylor (1980)
Plomb triméthyle	<i>Pleuronectes platessa</i>	24,6	96 h	Maddock et Taylor (1980)
Plomb triéthyle	<i>Pleuronectes platessa</i>	1,7	96 h	Maddock et Taylor (1980)
Plomb diméthyle	<i>Pleuronectes platessa</i>	300	96 h	Maddock et Taylor (1980)
Plomb diéthyle	<i>Pleuronectes platessa</i>	75	96 h	Maddock et Taylor (1980)

*salina* et *Corophium volutator* à l'obscurité. Maddock et Taylor (1980) concluent en la plus forte toxicité des dérivés éthylés par rapport aux dérivés méthylés et en une relation inverse entre la toxicité et le degré d'alkylation : les dérivés dialkylés ayant une toxicité similaire aux composés inorganiques du plomb.

### 1.3. DISCUSSION

De nombreux auteurs notent que, lors des tests effectués sur le plomb inorganique, il leur a été impossible de déterminer les CL<sub>50</sub> vis-à-vis de

telle ou telle espèce du fait de la précipitation du plomb dans le milieu d'élevage. On peut donc s'interroger sur la validité de certaines CL<sub>50</sub> qui sont de l'ordre de 100 mg.l<sup>-1</sup>, alors que Mance (1987) observe qu'à des concentrations supérieures à 4,5 mg.l<sup>-1</sup> le nitrate de plomb est insoluble dans l'eau de mer.

Amiard-Triquet *et al.* (1981) soulignent qu'en 24 h, la diminution de la concentration en plomb dans le milieu d'incubation avoisine 50 % quand la concentration en plomb ajoutée est supérieure à 1 mg.l<sup>-1</sup> ; c'est pourquoi ces auteurs ont effectué leurs études avec renouvellement du milieu

expérimental toutes les 24 h. De même, Hrs-Brenko *et al.* (1977) ont observé, en utilisant la polarographie de redissolution anodique, que la concentration réelle en eau de mer 30 minutes après addition de nitrate de plomb à la dose de 1 mg.L<sup>-1</sup> n'était plus que 540 µg.l<sup>-1</sup>. Freedman *et al.* (1980), Denton et Burdon-Jones (1982) et McLusky *et al.* (1986) suggèrent que les CL<sub>50</sub> devraient être basées sur les concentrations en plomb dissous plutôt que sur les concentrations totales, bien qu'à ces doses la présence de précipité de plomb puisse aussi intervenir sur la toxicité, par exemple en gênant les échanges gazeux au niveau des branchies.

Les variations de salinité semblent avoir une influence sur la toxicité du plomb ; peut-être par le fait des différences de spéciation chimique : Jones (1975) montre que pour les crustacés isopodes euryhalins *Jaera albifrons* et *Jaera nordmanni*, une diminution de la salinité au cours de l'expérience produit une augmentation de la toxicité du plomb.

En résumé, les travaux sur la toxicité létale du plomb ne renseignent que faiblement sur sa toxicité réelle vis-à-vis des organismes marins. Les informations que l'on peut tirer de ces expériences concernent surtout les sensibilités relatives des différentes espèces. L'occurrence de niveaux de concentration de l'ordre de ceux des CL<sub>50</sub>, même dans les zones les plus contaminées, est invraisemblable. Il apparaît toutefois clairement de ces expériences que les formes organiques du plomb sont les plus toxiques. Les indices de toxicité sublétale sont plus instructifs.

## 2. TOXICITÉ SUBLÉTALE

### 2.1. EFFETS SUR LES INDIVIDUS

#### 2.1.1. Effets physiologiques

##### \* Effets sur la respiration

Dans des expériences sur des bactéries marines, une diminution du taux de respiration a été

observée avec l'augmentation de la concentration en plomb organique du milieu. Les premiers effets surviennent à partir de 360 µg.l<sup>-1</sup> pour le plomb tétra-méthyle et de 80 µg.l<sup>-1</sup> pour le plomb tétra-éthyle (Marchetti, 1978).

Somero *et al.* (1977) observent que l'exposition de *Gillichthys mirabilis* (poisson euryhalin) au plomb (2650 µg.l<sup>-1</sup>) provoque une augmentation de sa consommation en oxygène. Cependant, le taux de respiration des branchies *in vitro* est identique chez les poissons contaminés et les poissons-témoins. Ceci suggère que les changements métaboliques induits par le plomb proviennent plutôt d'effets sur le système nerveux central que d'un effet direct sur le métabolisme enzymatique.

##### \* Effets sur la croissance

Les algues unicellulaires, dont les cultures en laboratoire sont bien maîtrisées, constituent un outil simple pour l'étude des effets des métaux sur la croissance.

Plusieurs auteurs ont étudié les effets du plomb sur des algues unicellulaires planctoniques et notamment sur les Bacillariophycées (diatomées). Dans quelques cas, le plomb semble favoriser la croissance des algues à concentration relativement faible (Jennings, 1979 ; Ségot *et al.*, 1983 ; Strömngren, 1980) ; à concentrations plus élevées, les effets toxiques surviennent.

Rachlin *et al.* (1983) déterminent une CE<sub>50</sub> (la concentration efficace réduisant la croissance phytoplanktonique de 50 % par rapport aux témoins après 96 h de mise en culture) de 6,1 mg.l<sup>-1</sup> pour l'espèce *Nitzschia closterium* (Bacillariophycée). La croissance de l'algue *Asparagopsis armata* est ralentie à partir de la concentration de 3,7 mg.l<sup>-1</sup> (Ségot *et al.*, 1983).

Travaillant à des concentrations significativement plus faibles (de 0,05 à 10 µg.l<sup>-1</sup>), Rivkin (1979) trouve que chez *Skeletonema*

*costatum* le taux de croissance et la respiration diminuent alors que la photosynthèse et le volume cellulaire augmentent.

Canterford et Canterford (1980) estiment qu'à des concentrations de 1,0 à 1,3  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , le plomb non complexé par l'EDTA réduit la croissance de *Ditylum brightwellii* de 50 % par rapport aux témoins.

Bonotto et Kirchmann (1973), étudiant l'influence du plomb sur la morphogénèse de la macroalgue unicellulaire *Acetabularia mediterranea*, trouvent qu'à partir de la concentration de 1  $\text{mg.l}^{-1}$  il y a une inhibition très rapide (4 j) de l'initiation du chapeau reproducteur aussi bien chez les algues nucléées que chez les algues anucléées.

Strömngren (1980) rapporte un effet négatif du plomb sur la croissance de trois algues *Fucus spiralis*, *F. serratus* et *Ascophyllum nodosum*, à partir de concentrations en plomb supérieures à 2  $\text{mg.l}^{-1}$ . L'auteur relie cette toxicité au fait qu'à ces concentrations le plomb précipite et s'adsorbe sur les algues. Par contre, pour des concentrations plus faibles en plomb (45-810  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ) la croissance de l'algue *Pelvetia canaliculata* est favorisée.

Des expériences effectuées par Reish et Carr (1978) sur les polychètes *Ctenodrilus serratus* montrent que des concentrations supérieures à 1  $\text{mg.l}^{-1}$  réduisent la taille de l'animal après une exposition de 21 jours. La taille de *Ophryotrocha diadema* est aussi réduite par des concentrations du même ordre.

\* Effets sur la reproduction et le développement embryonnaire

Reish et Carr (1978) rapportent une réduction de la reproduction de *Ctenodrilus serratus* (annélide polychètes), à 1  $\text{mg.l}^{-1}$ . De plus, la survie à 21 j. est fortement diminuée à partir de 2,5  $\text{mg.l}^{-1}$ . D'autre part, Reish (1978) note une diminution significative de la reproduction

à partir de 1,3 et de 3,1  $\text{mg.l}^{-1}$  de plomb, chez *Capitella capitata* et *Neanthes arenacoedentata* respectivement.

Les stades embryonnaires des invertébrés marins sont habituellement plus sensibles aux polluants chimiques que les adultes. La concentration inhibitrice du développement embryonnaire de la moule (*Mytilus galloprovincialis*) est environ 500  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ; cette concentration dépend de la salinité et de la température (Hrs-Brenko *et al.*, 1977). De plus, d'après les mêmes auteurs, un grand nombre de larves qui se développent sont anormales.

Les travaux de Calabrese *et al.* (1973) montrent un développement anormal d'une population d'embryons de l'huître (*Crassostrea virginica*) exposés pendant 48 heures à 2,5  $\text{mg.l}^{-1}$  de plomb; aucun effet délétère ("no observed adverse effect") ne se manifestant pour une concentration de 0,5  $\text{mg.l}^{-1}$ . Martin *et al.* (1981), prenant comme critère de toxicité sublétales le développement anormal de la coquille des embryons de bivalves, notent que les embryons de *Mytilus edulis* seraient plus sensibles au plomb ( $\text{CE}_{50}$  en 48 h = 476  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ) que ceux de *Crassostrea gigas* ( $\text{CE}_{50}$  48 h = 758  $\mu\text{g.l}^{-1}$ ).

Benijts-Claus et Benijts (1975) rapportent que le développement du crabe *Rhithropanopeus harrisi* au stade mégalops est légèrement retardé par addition de 25 à 50  $\mu\text{g.l}^{-1}$  de plomb à l'eau de mer.

Vranken et Heip (1986) observent une non-éclosion des oeufs du nématode *Diplolaimella* sp. ainsi qu'une mortalité pré-adulte à partir de 5  $\text{mg.l}^{-1}$ .

Des tests effectués par Kobayashi (1971) sur le développement d'embryons d'oursin donnent des "concentrations sans effet délétère" comprises entre 1,1 et 2,2  $\text{mg.l}^{-1}$ ; à ces concentrations les oeufs de *Anthocardis crassispina* atteignent le stade gastrula en 12 heures. Par contre, le même auteur, dans un article plus récent (Kobayashi, 1984), rapporte que la concentra-

tion seuil provoquant l'arrêt de la fertilisation et du développement des oeufs de différents oursins varie de 1 à 3 mg.l<sup>-1</sup>.

Von Westernhagen *et al.* (1979) montrent qu'il n'y a aucun effet délétère du plomb sur le développement des oeufs de hareng ni sur la survie des embryons, pour des concentrations allant jusqu'à 5 mg.l<sup>-1</sup>. Weis et Weis (1977) observent par contre que 40 % des larves de *Fundulus heteroclitus* ne peuvent se dérouler de leur position chorionique et restent inactives lorsque les oeufs ont été soumis à 1 mg.l<sup>-1</sup>.

Des tests sublétaux particuliers ont été mis au point par Weis (1976) ; ils concernent l'étude de la régénération chez des crustacés et des poissons de membres ou d'organes coupés en présence de polluant. Les processus de régénération s'apparentent au développement embryonnaire en ce que la morphogenèse et la différenciation cellulaire entrent en jeu pour remplacer la structure manquante. Le plomb, employé à la concentration de 0,1 ou de 1 mg.l<sup>-1</sup>, n'a pas d'effet sur la régénération des pattes du crabe *Uca pugilator* (Weis, 1976). De même, la régénération de la nageoire caudale du poisson *Fundulus heteroclitus* n'est pas affectée par une concentration de 1 mg.l<sup>-1</sup> de plomb après 14 j d'exposition (Weis et Weis, 1979).

#### \* Effets sur le comportement

Le comportement d'enfouissement du bivalve *Macoma balthica* est perturbé par une exposition de 24h à une concentration de 0,5 mg.l<sup>-1</sup> en plomb (Eldon *et al.*, 1980). L'activité fouissante de la coque *Cardium edule* est aussi significativement diminuée après 96 h de contact avec une surcharge métallique de 10 mg.l<sup>-1</sup> de plomb (Amiard *et al.*, 1986). L'importance écologique d'une diminution de cette activité fouissante n'est pas négligeable car elle peut provoquer une augmentation de l'exposition aux prédateurs et à l'action des vagues.

#### 2.1.2. Effets histopathologiques

Sunila (1988) note qu'après exposition de moules *Mytilus edulis* à 5 mg.l<sup>-1</sup> de plomb pendant 24h, les vaisseaux branchiaux sont dilatés et remplis d'hémocytes granulaires. Les changements histologiques se produisent dans les parties frontales des filaments ; les cellules endothéliales sont souvent détachées et les cils frontaux ont du mucus à leur surface.

#### 2.1.3. Processus intracellulaires de toxicité et de détoxification

##### \* Mécanismes intracellulaires de toxicité

Coombs (1977) explique que le plomb pourrait produire chez la moule *Mytilus edulis* des effets toxiques par compétition avec les métaux traces essentiels. En présence de plomb (0,1 mg.l<sup>-1</sup>) il y a une augmentation significative des concentrations en manganèse et en cuivre dans le manteau et la masse viscérale et une diminution de celle du calcium dans les reins ; les concentrations en fer et en zinc restent constantes.

Wood (1980) souligne l'instabilité dans le milieu marin des composés tétra-éthylés et tétra-méthylés qui se désalkylent pour donner les trialkylés et dialkylés correspondants ; ils ne s'accumuleraient pas de façon notable chez les organismes marins. Le tétra-éthyle et à un moindre degré le tétra-méthyle sont des composés non polaires qui peuvent être absorbés rapidement par les organismes marins probablement par des procédés de diffusion contrôlée. Une fois à l'intérieur des organismes ces composés peuvent être désalkylés en une espèce chimique chargée et interagir à l'intérieur de la cellule.

Quelques études portent sur l'effet du plomb sur des fonctions biochimiques. L'absorption de la glycine marquée chez l'annélide oligochète

*Enchytraeus albidus* n'est pas modifiée par la présence de 10 mg.l<sup>-1</sup> de plomb dans le milieu alors qu'elle est réduite par la présence de mercure, de cadmium ou de cuivre à des concentrations nettement plus faibles (Siebers et Ehlers, 1979). Selon Thomas et Juedes (1985), le plomb augmente significativement le niveau de glutathion dans les intestins et le foie du poisson *Micropogonias undulatus*, mais pas dans le rein ni le cerveau. Les auteurs suggèrent que les interactions entre glutathion et plomb sont indirectes et impliquent un effet stimulant du métal sur l'activité des enzymes de synthèse du glutathion non à son utilisation plus faible.

Jackim (1973) montre que des choquemorts (*Fundulus heteroclitus*) et des plies rouges (*Pseudopleuronectes americanus*) exposés à des concentrations sublétales de plomb pendant une à deux semaines, présentent une diminution significative de l'activité de la delta-aminolévulinatase de la foie et du rein. Parmi les métaux étudiés (mercure, cadmium, argent) le plomb produit la diminution la plus forte de cette activité enzymatique.

Chaisemartin *et al.* (1978) ont noté une diminution du métabolisme respiratoire chez le crabe (*Macropodia rostrata*) exposé à des concentrations variant de 15 à 100 µg.l<sup>-1</sup> de plomb. Les auteurs attribuent cette diminution à une inhibition des mécanismes consommateurs d'énergie plutôt qu'à une action directe du métal sur les enzymes respiratoires.

Tucker et Matte (1980) notent une inhibition *in vitro* de l'ATPase-Mg<sup>2+</sup> dans les branchies du crabe *Cancer irroratus*, à partir d'une concentration de 1 mg.l<sup>-1</sup>.

Suszkiw *et al.* (1984) ont étudié les effets de Pb<sup>2+</sup> sur la libération d'acétylcholine tritiée et sur les canaux calciques "voltage-dépendant" dans des vésicules synaptiques isolées des organes électriques du poisson torpille. Le plomb bloque l'entrée de Ca<sup>2+</sup> à travers les canaux calciques des synaptosomes et la libération d'acétylcholine liée à l'entrée du calcium à travers les canaux.

#### \* Distribution subcellulaire

Fisher *et al.* (1983) ne trouvent pas, pour deux algues marines, d'association du <sup>210</sup>Pb avec des protéines cellulaires ; celui-ci se lie plutôt à des composés structuraux (plasmalemme et parois cellulaires).

Nash *et al.* (1981) étudiant la distribution subcellulaire du plomb (<sup>210</sup>Pb) dans des embryons d'oursins (*Lytechinus pictus* et *Strongylocentrotus purpuratus*) montrent que le plomb est fortement concentré dans le cytosol et faiblement dans le noyau. La séparation du cytosol sur Sephadex donne trois pics riches en plomb correspondant à des poids moléculaires de 75 000 et 12 000. Chez le saumon *Oncorhynchus kisutch*, le plomb accumulé expérimentalement (Reichert *et al.*, 1979) se retrouve principalement dans le rein, les branchies et le foie. Le fractionnement subcellulaire de ces organes montre que le cytosol du rein ne contient que 12 à 14 % du plomb décelé dans cet organe alors que celui du foie en contient 32 %. D'autre part, le plomb associé au cytosol hépatique est lié à des fractions protéiniques de poids moléculaire supérieur à 55 000. Il ne semble pas y avoir dans la fraction cytosolique du rein, du foie ou des branchies de ce poisson de protéines de type métallothionéine ayant une forte affinité pour le plomb. Les auteurs en concluent que ce métal, se liant à une grande variété de protéines dans le cytosol, peut altérer leur structure.

#### \* Mécanismes de détoxification

De nombreux travaux se réfèrent au rôle des protéines impliquées dans les mécanismes de détoxification des métaux. Les animaux répondent au stress métalliques par l'induction de l'expression du gène des métallothionéines alors que les végétaux induisent la formation de phytochélatines par polymérisation des précurseurs peptidiques (Gekeler *et al.*, 1988).

Gekeler *et al.* (1988) rapportent que des algues unicellulaires d'eau douce, *Scenedesmus* et

*Chlorella*, exposées à des métaux ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$ ) induisent des phytochélatines.

Talbot et Magee (1978), recherchant les protéines complexant les métaux chez la moule *Mytilus edulis* vivant dans une baie contaminée par des métaux, mettent en évidence des metalloprotéines riches en cadmium mais non en plomb. Rainbow et Scott (1979) trouvent que le plomb, présent à la concentration de  $2 \mu\text{g.g}^{-1}$  (poids sec), dans la glande intestinale du crabe *Carcinus maenas* prélevé en zone contaminée, n'est pas associé à des protéines.

Roesijadi (1980/81), dans une revue sur les protéines du type des métallothionéines chez une quinzaine d'invertébrés marins, ne donne pas d'exemple de leur association au plomb.

La moule *Perna viridis* a la capacité de tolérer et d'accumuler de fortes quantités de plomb (tolérance au plomb jusqu'à  $4,46 \text{ mg.l}^{-1}$  d'après Tan et Lim, 1984 ; taux d'accumulation de  $3,62 \mu\text{g.g}^{-1}$  par jour d'après Chan, 1988). Ceci implique que cet animal possède des mécanismes qui préviennent la toxicité du plomb au niveau enzymatique. Prosi (1989) rapporte que la toxicité chronique du plomb se manifeste par la bioaccumulation dans les organes des animaux et par sa mobilisation secondaire vers des sites actifs. Quand le plomb est présent dans l'environnement en quantité toxique sub létale les organismes ont le temps piéger le plomb dans leurs cellules (par déposition dans les lysosomes et les sphérolithes). En effet, chez *Mytilus edulis*, le plomb s'associe dans un rapport équimolaire avec le calcium sous forme de dépôts cristallins extracellulaires dans la paroi capillaire (Marshall et Talbot, 1979).

Le mécanisme d'immobilisation et de détoxification du plomb chez *Mytilus edulis* est décrit par Schulz-Baldes (1977) : le plomb est accumulé dans les branchies et les viscères, distribué dans le sang et finalement stocké sous forme d'un complexe riche en phosphore ou en soufre dans des vésicules liées aux membranes

des cellules excrétrices du rein. Cet auteur suggère que l'absorption du plomb dans les cellules se fait par pinocytose. Coombs et George (1978) trouvent dans les cellules des branchies, des glandes digestives et du manteau de *Mytilus edulis* intoxiquée, des granules riches en fer et en plomb liés aux membranes et dans les cellules du rein, des granules contenant de fortes concentrations en zinc, en fer et en plomb. Ces auteurs en concluent à un mécanisme de détoxification des métaux par piégeage intracellulaire sous forme solide qui serait commun à de nombreux organismes.

## 2.2. EFFETS SUR LES POPULATIONS ET LES ÉCOSYSTÈMES

Afin d'évaluer la toxicité d'un métal en se rapprochant des conditions qui prévalent dans la nature, des travaux ont été effectués sur des écosystèmes contrôlés encore désignés sous le nom d'écosystèmes expérimentaux ou bassins de simulation. Ces études utilisent l'isolation d'un volume du milieu [volume de quelques litres : microcosmes ou de plusieurs  $\text{m}^3$  : méso-cosmes] dans un milieu aquatique (lac ou baie) grâce à l'immersion d'une structure cylindrique ou conique, flottante ou enfoncée dans les couches supérieures du sédiment.

En utilisant une population naturelle d'algues dans de l'eau de mer enrichie récoltée dans un écosystème contrôlé (Controlled Ecosystem Pollution Experiment CEPEX, dans la baie de Saanich sur la côte ouest du Canada), Hollibaugh *et al.* (1980) ont examiné la diversité spécifique en fonction de la concentration en plomb dans le milieu ; les concentrations auxquelles les effets commencent à apparaître varient de  $60$  à  $200 \mu\text{g.l}^{-1}$ .

Ibragim et Patin (1976) ont mesuré une décroissance de la production primaire du phytoplancton de la mer rouge pour une concentration en plomb de  $10 \mu\text{g.l}^{-1}$  et une inhibition totale de la photosynthèse à  $1000 \mu\text{g.l}^{-1}$ .

Des travaux récents (Arnoux *et al.*, 1988) ont trait au comportement *in situ* de modules expérimentaux contenant des sédiments "défaunés" et artificiellement contaminés par deux dérivés du plomb : le plomb minéral (sous forme d'acétate) et le plomb organique (plomb tétra-éthyle), tous deux à la concentration de 1 g de plomb par Kg de sédiment. Le but de cette étude est de rechercher pendant deux ans des relations entre l'évolution chimique de chaque type de milieu expérimental et la recolonisation du sédiment. Les modules contenant le plomb minéral présentent un comportement proche des modules de référence et se singularisent même par l'intensité de l'incorporation du matériel nouveau ce qui semble traduire une adaptation progressive de la faune et/ou une diminution de l'altérage. Le peuplement des sédiments est essentiellement constitué de nématodes alors que les copépodes et harpacticoïdes sont bien représentés dès le deuxième mois d'expérience. L'adjonction de plomb organique, au contraire, confère une toxicité plus forte au sédiment. Ce n'est qu'après 16 mois, quand le plomb commence à être éliminé des modules, que paraît s'amorcer un processus semblable à celui observé avec le plomb inorganique (avec des peuplements essentiellement constitués de nématodes). Par contre, la présence de plomb, quelle que soit sa forme chimique, n'exerce pas d'influence significative sur l'évolution de la population bactérienne des sédiments. Le développement d'une microflore adaptée au plomb n'a pas été démontrée.

### 2.3. DISCUSSION

La plupart des auteurs qui travaillent sur les effets sublétaux soulignent, comme dans le cas de la toxicité aiguë, que la sorption du plomb sur les surfaces particulaires peut affecter sa toxicité apparente en abaissant sa concentration en solution. Une fois encore, on remarque que les concentrations réellement présentes dans le milieu expérimental sont difficiles à évaluer avec précision.

La concentration en plomb la plus faible, provoquant des effets sublétaux est observée chez le phytoplancton et ce à partir de  $0,5 \mu\text{g.l}^{-1}$  (Rivkin, 1979) ; c'est-à-dire à une concentration du même ordre de grandeur que celles mesurées dans les eaux marines de surface.

Chez les autres organismes les phénomènes toxiques sont observés à partir de concentrations au moins cent fois plus fortes. Nous devons souligner que les concentrations pour lesquelles des effets sublétaux apparaissent diffèrent pour une même espèce phytoplanctonique (*Skeletonema costatum*) selon qu'elle est cultivée en laboratoire (Rivkin, 1979) ou qu'elle est présente dans un écosystème contrôlé, c'est-à-dire en présence et donc en compétition avec d'autres espèces (Hollibaugh *et al.*, 1980).

Les concentrations minimales en plomb inorganique provoquant des phénomènes sublétaux chez les invertébrés et vertébrés marins sont de l'ordre du  $\text{mg.l}^{-1}$  ; la concentration la plus faible notée (environ  $0,5 \text{mg.l}^{-1}$ ) se traduit par une modification du développement de la coquille des embryons de bivalve (Martin *et al.*, 1981) c'est-à-dire pour une concentration 100 fois supérieure à la teneur dans les eaux côtières.

Peu de résultats concernent les effets sublétaux du plomb organique. Les données récentes (Arnoux, 1988) montrent que dans des écosystèmes contrôlés le plomb tétra-éthyle peut persister s'il se trouve à l'abri de la lumière et exercer ainsi sa toxicité.

La biométhylation naturelle du plomb sous l'effet de micro-organismes anaérobiques a été décrite *in vitro* (Schmidt et Huber, 1975) et dans les tissus de certains poissons (Sirota et Uthe, 1977). Cette biotransformation du  $\text{Pb}^{2+}$  conduit à des composés organiques méthylés qui sont rapidement hydrolysés en milieu marin (Wood, 1980). L'existence et l'ampleur de ces phénomènes de biométhylation n'ont pas été démontrés à ce jour dans l'eau de mer. La toxicité des composés méthylés du plomb reste à documenter.

### 3. CONCLUSION

Les valeurs de  $CL_{50}$  sont difficilement interprétables en raison de l'incertitude sur les concentrations en plomb au cours des expériences. Néanmoins, il ressort de cette revue bibliographique sur les tests létaux que le plomb inorganique est beaucoup moins toxique que le plomb organique.

A des concentrations de l'ordre de  $500 \text{ ng.l}^{-1}$ , le plomb inorganique a une action retardatrice sur la croissance de certaines espèces phytoplanctoniques. Ceci paraît important car ces concentrations ne sont pas très éloignées des niveaux trouvés dans les zones les plus contaminées (ex. : estuaire de la Loire). D'autres expériences sont nécessaires pour confirmer ce résultat.

Des expériences réalisées en écosystèmes contrôlés montrent que l'introduction de plomb inorganique peut altérer la composition en espèces de la communauté algale.

A des concentrations de l'ordre de  $100 \mu\text{g.L}^{-1}$ , le plomb exerce des effets inhibiteurs sur la reproduction et le développement embryonnaire, effets souvent d'autant plus marqués que la salinité est plus faible. Le comportement des invertébrés peut être perturbé.

Les études sur les processus intracellulaires de toxicité montrent que le plomb minéral exerce sa toxicité en entrant en compétition avec des métaux essentiels. Quelques auteurs expliquent que la toxicité du plomb serait liée à son association à des protéines, provoquant ainsi l'altération de leur structure.

Les mécanismes de détoxification mettent en oeuvre le piégeage du plomb sous forme de granules intracellulaires et/ou de vésicules liées aux membranes. Les métallothionéines ne semblent pas jouer de rôle dans la détoxification du plomb.

En conclusion, les auteurs reconnaissent qu'à l'exception des effets observés sur la croissance du phytoplancton (effets qui restent à confirmer), les risques encourus par les organismes marins du fait de la contamination par le plomb inorganique sont faibles. Les conséquences de la plus grande toxicité des composés alkylés du plomb sont difficiles à évaluer dans la mesure où le cycle de ces composés dans le milieu marin est très peu connu.



---

## CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Le groupe de travail sur les changements dans les cycles biogéochimiques des métaux de la Conférence Dahlem tenue en 1983 (Nriagu, 1984) a retenu un certain nombre de critères pour évaluer si un métal pose ou non problème pour l'environnement et/ou la santé humaine.

- Quelle est l'importance de la perturbation de son cycle naturel ?

- Quelle est sa mobilité dans l'environnement : volatilité, solubilité, temps de résidence ?

- A quel degré la santé public est-elle concernée ?

- Quels sont les "chemins critiques" par lesquels la forme la plus toxique de l'élément considéré peut atteindre l'organe humain le plus sensible ?

Si l'on applique au plomb de tels critères, on peut retenir les faits suivants :

**Le plomb est l'élément dont le cycle est le plus affecté par la perturbation anthropique.** Cette perturbation est visible à l'échelle globale, régionale et locale, et ce dans l'air, les sédiments, l'eau, les sols et même le corps humain.

Le plomb est un métal très réactif dont le temps de résidence dans l'océan est court ; **sa mobilité est surtout le fait de ses formes alkylées dont le comportement reste peu connu.** La place des formes alkylées, principalement méthylées, dans le cycle biogéochimique du plomb nécessite d'être beaucoup mieux documentée.

La santé publique est concernée par la **neurotoxicité** du plomb qui s'accumule dans le corps humain surtout par l'ingestion d'eau et par la nourriture. A cet égard, **la consommation de produits de la mer constituent rarement une source majeure de contamination.**

**Le milieu marin ne semble pas particulièrement sensible à l'augmentation globale de la teneur en plomb dans l'environnement.** Cependant, une attention particulière devraient être apportée aux éventuels effets du plomb sur les populations phytoplanctoniques. Plus généralement, la mise au point de tests de toxicité sublétaux plus sensibles est une nécessité.

**La contamination par le plomb est générale le long du littoral français ;** elle est surtout le fait de la combustion des essences au plomb. **Le littoral de Provence-Côte d'Azur et les estuaires de la Seine et de la Loire sont particulièrement contaminés.** Dans ce contexte, le suivi du niveau de contamination en plomb du littoral, par l'utilisation de moules ou huîtres comme indicateurs quantitatifs, revêt une importance particulière en raison de la diminution attendue de la contamination par le plomb, suite aux réglementations sur les combustibles des véhicules à moteur.

Enfin, il serait souhaitable de porter attention à la **spéciation du plomb dans les estuaires, tout particulièrement celui de la Loire** où des apports anthropiques sont importants et la présence d'alkyle-plombs suspectée.



---

## BIBLIOGRAPHIE

### AVANT-PROPOS

BRANICA, M. et KONRAD, Z. 1980. *Lead in the marine environment*. Pergamon Press, New-York.

GESAMP (IMO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA/UN/UNEP). 1985. Cadmium, lead and tin in the marine environment. UNEP Regional Seas Reports and Studies n° 56.

NRIAGU, J.O. 1978. *The biogeochemistry of lead in the environment*. Elsevier, Amsterdam.

TAYLOR, D. 1981. A summary of the data on the toxicity of various materials to aquatic life. 10. Lead. ICI Report n° BL/A/2126. Brixham, Devon.

### INTRODUCTION

DAVIS, J.M. et SVENDSGAARD, D.J. 1987. Lead and child development. *Nature, Lond.*, **329** : 297-307.

GESAMP (IMO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA/UN/UNEP). 1985. Cadmium, lead and tin in the marine environment. UNEP Regional Seas Reports and Studies n° 56.

NRIAGU, J.O. 1983. *Lead and lead Poisoning in the Antiquity*. Wiley Interscience, Toronto.

OMS (Organisation Mondiale de la Santé). 1978. Critères d'hygiène de l'environnement. 3. Plomb. OMS, Genève.

SCHAULE, B. et PATTERSON, C. 1983. Perturbations of the natural lead depth profile in the Sargasso Sea by industrial lead. p 487-503. In : *Trace Metals in Sea Water*. Wong, C.S., Boyle, E., Bruland, K.W., Burton, J.D. et Goldberg, E.D. (Eds). NATO Conf. Series IV : Marine Sciences, Vol. 9, Plenum Press, New-York.

## CHAPITRE I

- AMIARD, J.-C., AMIARD-TRIQUET, C. et METAYER, C. 1982. Distribution de quelques métaux (Cd, Pb, Cu, Zn) chez les organismes vivants de l'estuaire de la Loire et des zones côtières adjacentes. *Bull. Soc. nat. Ouest de la France*, **4** : 153-168.
- ANONYME. 1984. Rapport annuel de la fédération française des chambres syndicales des minerais et des métaux non ferreux. Paris.
- ARIMOTO, R., DUCE, R.A., BAY, B.J. et UNNI, C.K. 1985. Atmospheric trace elements at Enewetak Atoll. 2. Transport to the ocean by wet dry deposition. *J. Geophys. Res.*, **90** : 2391-2408.
- ARNOLD, M.A., SEGHAIER, D., MARTIN, D., BUAT-MENARD, P., et CHESSELET, R. 1982. Géochimie de l'aérosol marin au-dessus de la Méditerranée occidentale. VIème Journées Etud. Pollutions, p 27-37, CIESM, Cannes, France.
- BADIE, C., ADDED, A., FERNEX, F., RAPIN, F. et SPAN, D. 1982. Détermination de la part qui revient à la contamination dans l'apport en métaux par le Rhône. VIème Journées d'Etud. Pollutions, p 65-72, CIESM, Cannes, France.
- BALLS, P.W. 1985 a. Dispersion of dissolved trace metals from the Irish Sea into Scottish Coastal Waters. *Contin. Shelf. Res.*, **7** : 635-698.
- BALLS, P.W. 1985 b. Copper, lead and cadmium in coastal waters of the western North Sea. *Mar. Chem.*, **15** : 363-378.
- BALLS, P.W. 1985 c. Trace Metals in the North Sea. *Mar. Pollut.*, **5** : 203-207.
- BARBIER, G., ARNAL, O., DE LATTRE, J.M., GROSSEL, H. et MOREL, M. 1986. Le littoral de la région Nord Pas de Calais : Qualité du milieu marin. *Rapport Scientifique et Technique IFREMER n° 3*.
- BATLEY, G.E. et FLORENCE, T.M. 1976. Détermination of the Chemical Forms of Dissolved Cadmium, Lead and Copper in Seawater. *Mar. Chem.*, **4** : 347-363.
- BATLEY, G.E. et GILES, M.S. 1980. A solvent displacement technique for separation of sediment interstitial waters. In : *Contaminants and sediments*. Baker, R.A. (ed.) Ann Arbor Sci. Pub. 2 : 101-117.
- BAUMGARTNER, A. et REICHEL, E. 1975. *The world water balance*. Elsevier, Amsterdam.
- BERTHOU, A. 1989. Le Plomb. *Annales des mines*, **25-30** : 47-51.
- BOURG, A.C.J. 1983. Role of fresh water/seawater on trace metal adsorption phenomena. p 195-208. In : *Trace metals in seawater*. C.S. Wong, C.S., Burton, J.D., Boyle, E. Bruland, K.W. et Goldberg, E.D. Eds. NATO Conf. Series IV : Marine Sciences, Vol. 9. Plenum Press, New-York.
- BOURG, A.C.J. 1987. Trace metal adsorption modelling and particle-water interactions in estuarine environments. *Contin. Shelf Res.*, **7** : 1319-1332.
- BOUTIER, B., CHIFFOLEAU, J.-F., AUGER, D. et TRUQUET, I. 1992. Influence of the Loire River on Dissolved Lead and Cadmium Concentrations in Coastal Waters of Brittany. *Est. Cstl. Shelf Sci.*, (sous presse).
- BOUTRON, C.F. et PATTERSON, C.C. 1983. The occurrence of lead in Antarctic recent snow firms deposited over the last two centuries and prehistoric ice. *Geochim Cosmochim. Acta*, **47** : 1355-1368.
- BOUTRON, C.F. et PATTERSON, C.C. 1986. Lead concentration changes in Antarctic ice during the Wisconsin/Holocene transition. *Nature, Lond.*, **323** : 222-225.
- BOUTRON, C.F., GORLACH, U., CANDELONE, J.P., BOLSHOV, M.A. et DELMAS, R.J. 1991. Decrease in anthropogenic lead, cadmium and zinc in greenland snows since the late 1960s. *Nature, Lond.*, **353** : 153-156.
- BOYLE, E.A., CHAPNICK, S.D., SHEN, T.J., BACON, M.P. 1986. Temporal variability of lead in the Western North Atlantic. *J. Geophys. Res.*, **91** : 8573-8593.
- BREDER, R., NURNBERG, H.W., et STOPPLER, M. 1980. Toxic trace metal levels in waters and sediments from the estuaries of the southern Ligurian and northern Tyrrhenian : a comparative study. *Compte Rendu des Vème Journées Etud. Pollutions*. p 285-292, CIESM, Cagliari, Italie.
- BRUGMANN, L. 1986. The influence of coastal zone processes on mass balances for trace metals in the Baltic Sea. *Rapp. P. V. Réun. Cons. Int. Explor. Mer*, **186** : 323 - 336.
- BRUGMANN, L., DANIELSON, L.G., MAGNUSSON, B. et WESTERLUND, S. 1985. Lead in the North Sea and the North East Atlantic Ocean. *Mar. Chem.*, **16** : 47-60.
- BRULAND, K.W., COALE, K.H., et MART, L. 1985. Analysis of Seawater for Dissolved Cadmium, Copper and Lead. An intercomparaison of Voltammetric and Atomic Absorption Methods. *Mar. Chem.*, **17** : 285-300.

- 
- BUAT-MENARD, P. et CHESSELET, R. 1979. Variable influence of the atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **42** : 399-411.
- BUAT-MENARD, P. et DUCE, R.A. 1986. Precipitation scavenging of aerosol particles over remote marine regions. *Nature, Lond.*, **321** : 508-510.
- CHOW, T.J., SYNDER, C.D., et EARL, J.L. 1975. Isotope ratios of lead as pollutant source indicators. In : *Proc. IAEA-SM-191/4*. International Atomic Energy Commission. p 95-108. Vienna, Austria.
- CLAISSE, D. 1989. Chemical Contamination of French Coasts. *Mar. Pollut. Bull.*, **20** : 523-528.
- COSSA, D. et POULET, S.A. 1978. Survey of trace metal contents of suspended matter in the St-Laurent Estuary and Saguenay Fjord. *J. Fish. Res. Board Can.*, **35** : 338-345.
- COSSA, D., AUGER, D., AVERTY, B., LUCON, M., MASSELIN, P., NOEL, J. et SANJUAN, J. 1990. *Niveaux de concentration en métaux, métalloïdes et composés organochlorés dans les produits de la pêche côtière française*. IFREMER SDP, Brest, France.
- COSSA, D., AUGER, D., AVERTY, B., LUCON, M., MASSELIN, P. et NOEL, J. 1992. Flounder (*Platichthys flesus*) Muscle as an Indicator of Metals and Organochlorine Contamination of French Atlantic Coastal Waters. *Ambio*, **21** : 176-182.
- DANIELSSON, L.G. et WESTERLUND, S. 1984. Short Term Variations in Trace Metal Concentrations in the Baltic. *Mar. Chem.*, **15** : 273-277.
- DANIELSSON, L. G., MAGNUSSON, B., WESTERLUND, S., et ZHUNG, K. 1983. Trace metals in the Göta river estuary. *Est. Cstl. Shelf Sci.*, **17** : 313-322.
- DAVIS, J.M. et SVENDSGAARD, D.J. 1987. Lead and child development. *Nature, Lond.*, **329** : 297-307.
- DORTEN, W. 1986. Ermittlung der aktuellen Schwermetallbelastungen in den Mittlmeeraestuaren von Rhone, Ebro, Po und Arno. *Thèse de Doctorat*. Université de Bonn-KFA, Jülich, RFA.
- DRYSSEN, D. et WEDBORG, M. 1975. Equilibrium calculations of the speciation of elements in seawater. In : *The Sea*. Goldberg, E.D. (ed.) p 181-195. Wiley Interscience, New-York.
- DRYSSEN, D. et WEDBORG, M. 1980. Major and minor elements, chemicals speciation in estuarine waters. In : *Chemistry and biogeochemistry of estuaries*. Olausson, E et Cato, I. (eds.) p 71-119. John Wiley and Sons, New-York.
- DUCE, R.A., HOFFMAN, G.L., RAY, B.J., FLETCHER, I.S., WALSH, P.R., FASCHING, J.L., PIOTROWICZ, S.R., HOFFMAN, E.J., MILLER, J.M., et AFFETER, J.L. 1976. Trace metals in the marine atmosphere : sources and fluxes. In : *Marine Pollutant Transport*. Windom, H.L. et Duce, R.A. (eds.) p 77-119. D.C. Heath and Co., Lexington, MA.
- DULAC, F., BUAT-MENARD, P., EZAT, U., MELKI, S. et BERGAMETTI, G. 1989. Atmospheric input of trace metals to the western Mediterranean : uncertainties in modelling dry deposition from cascade impactor data. *Tellus*, **41B** : 362-378.
- ELBAZ, F. 1982. Cycle géochimique du plomb dans les milieux lacustres, fluviaux et estuariens. *Thèse de Doctorat d'Ingénieur*. Université de Paris VI. n°82-05.
- ELBAZ-POULICHET, F. 1988. Apports fluviaux et estuariens de plomb, cadmium et cuivre aux océans. Comparaison avec l'apport atmosphérique. *Thèse Doctorat d'Etat es-Sciences*. Université Paris VI.
- ELBAZ-POULICHET, F., DAO MING, G. et MARTIN, J.M. 1991. Trace metal behaviour in a highly stratified estuary : the Karka (Jugoslavia). *Mar. Chem.*, **32** : 211-224.
- ELBAZ-POULICHET, F., HOLLIGER, P., HUANG, W.W. et MARTIN, J.M. 1984. Lead cycling in estuaries, illustrated by the Gironde estuary, France. *Nature, Lond.*, **308** : 409-414.
- ELBAZ-POULICHET, F., HOLLIGER, P., MARTIN, J.M. et PETIT, D. 1986. Stable lead isotopes ratios in major french rivers and estuaries. *The Sci. Total Environ.*, **54** : 61-76.
- EREL, Y., MORGAN, J.J. et PATTERSON, C.C. 1991. Natural levels of lead and cadmium in a remote mountain stream. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55** : 707 - 719.

- FLAMENT, P. 1985. Les métaux traces associés aux aérosols atmosphériques : apport au milieu marin du littoral Nord-Pas-de-Calais. *Thèse de Doctorat de 3ème cycle*, Université de Lille.
- FLEGAL, A.R., SCHAULE, B.K., et PATTERSON, C.C. 1984. Stable isotopic ratios of lead in surface waters of the central Pacific. *Mar. Chem.*, **14** : 281-287.
- FLEGAL, A.R. et PATTERSON, C.C. 1983. Vertical concentration profiles of lead in the central Pacific at 15°N and 20°N. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **64** : 19-32.
- FLEGAL, A.R., ITOH., K., PATTERSON, C.C. et WONG, C.S. 1986. Verticale profile of lead isotopic compositions in the North-east Pacific. *Nature, Lond.*, **321** : 689-690.
- FLETCHER, W.K., HOLMES, G.S., et LEWIS, A.G. 1983. Geochemistry and Biological Availability of Iron and Trace Elements in the Upper Fraser Estuary. *Mar. Chem.* **12** : 195-217.
- FLORENCE, T.M. et BATELEY, G.E. 1976. Trace metal species in seawater. Part I : Removal of trace metals from seawater by a chelating resin. *Talanta*, **23** : 179-186.
- GESAMP (IMO/FAO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP). 1985. Interchange of pollutants between the atmosphere and the oceans (Part II). *Reports and studies n° 23*. World meteorological association.
- GESAMP (IMO/UNESCO/WMO/WHO/IAEA/UN/UNEP). Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution. 1987. *Review of Potentially Harmful Substances : Cadmium, Lead and Tin*. Reports and Studies n° 22.
- GOBEIL, C. et SILVERBERG, N. 1987. Mobility of Pb in Laurentian Trough Sediments. *EOS*, **68** : 50.
- GORDEEV, V.V. 1986. Lead and cadmium in river suspended matter. *Proceeding of a UNESCO/IOC/CNA Workshop*. Lisbon, Portugal du 13 au 16 décembre 1982.
- GUAN, D.M. 1990. Eléments traces dissous en milieux fluviaux, estuariens et marins. *Thèse de l'Université Paris VI*.
- GUARY, J.C. 1989. Etude géochronologique des sédiments du plateau continental est-atlantique. *Rapport INTECHMER 86-5-440031*. Cherbourg, France.
- GUIEU, C., MARTIN, J.M., THOMAS, A. et ELBAZ-POULICHET, F. 1991. Atmospheric Versus River Input of Metals to the Gulf of Lions. *Mar. Pollut. Bull.*, **22** : 176-183.
- HAMELIN, B., SHEN, G.T. et SHOLKOVITZ, E.R. 1987. Anthropogenic Pb in sediments and corals : isotopic contrast of Pb pollution from Europe, USA and Japan. *EOS*, **68** : 1319.
- HARPER, D.J. 1988. Dissolved Cadmium and Lead in the Thames Estuary. *Mar. Pollut. Bull.*, **19** : 535-538.
- HEWITT, C.N., DE MORA, S.J. et HARRISON, R.M. 1984. *Mar. Chem.*, **15** : 189-190.
- HOFFMAN, G.L., DUCE, R.A. et HOFFMAN, E.J. 1972. Trace metals in Hawaiian marine atmosphere. *J. Geophys. Res.*, **77** : 5322-5329.
- HUANG, W.W. et ZHANG, J. 1988. Métaux lourds particuliers dans les grands fleuves chinois. *2ème Conférence Internationale des limnologues d'expression française*, CILEF 88, Aussois (France), 24-28 Mai 1988.
- IRION, G. 1976. Amazonie : in mineralogische und geochemische Untersuchungen an der pelitischen Fraktion amazonischer Überboden und Sedimente. *Biogeographica*, **7** : 7-25.
- IRION, G., et FORSTNER, U. 1975. Chemismus und Mineralbestand amazonischer Sedimente. *Naturwissenschaften*, **65** : 179.
- JICKELLS, T.D., et KNAP, A.H. 1984. The distribution and geochemistry of some trace metals in the Bermuda coastal environment. *Est. Cstl. Shelf Sci.*, **18** : 245-262.
- KEENEY-KENNICUT, W.L., et PRESLEY, B.J. 1986. The geochemistry of trace metals in the Brazos river estuary. *Est. Cstl. Shelf Sci.*, **22** : 459-477.
- LAUMONT, F., COPIN-MONTEGUT, G., COURAU, P., et NICOLAS, E. 1984. Cadmium, Copper and Lead in the Western Mediterranean Sea. *Mar. Chem.*, **15** : 251-261.

- 
- LION, L.W., ALTMANN, R.S., et LECKIE, J.O. 1982. Trace metal adsorption characteristics of estuarine particulate matter : evaluation of contributions of Fe/Mn oxides and organic surface coatings. *Environ. Sci. Technol.*, 16 : 660-666.
- LU, J.C.S. et CHEN, K.Y. 1977. Migration of trace metals in interfaces of seawater and polluted sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 11 : 171-182.
- MAGNUSSON, B. et RASMUSSEN, L. 1982. Trace Metals Levels in Coastal Seawater. Investigations of Danish Waters. *Mar. Pollut. Bull.*, 13 : 81-84.
- MARING, H., SETTLE, D.M., BUAT-MENARD, P., DULAC, F. et PATTERSON, C. 1987. Stable lead isotope tracers of air mass trajectories in the Mediterranean region. *Nature, Lond.*, 330 : 154-156.
- MART, L. 1979. Ermittlung und vergleich des Pegels toxischer Spurnmetalle in Nordatlantischen und Mediterranen Küstengewässern. *Thèse de Doctorat es Sciences*. Kernforschungsanlage. Jülich GmbH. Institut für Chemie.
- MART, L., NURNBERG, H.W. 1986. Cd, Pb, Cu, Ni and Co distribution in the German Bight. *Mar. Chem.*, 18 : 197-213.
- MART, L., RUTZEL, H., KLAHRE, P., SIPOS, L., PLATZEK, U., VALENTA, P. et NURNBERG, H.W. 1982. Comparative studies on the distribution of heavy metals in the ocean and coastal waters. *The Sci. Total Environ.*, 26 : 1-17.
- MART, L. et NURNBERG, H.W. 1986. Cd, Pb, Cu, Ni and Co distribution in the German Bight. *Mar. Chem.*, 18 : 197-213.
- MARTIN, J.M. et GORDEEV, V. 1986. River input to ocean system : a reassessment. In : Estuarine Processes : an application to the Tagus estuary. *Proceedings of a UNESCO/IOC/CNA Workshop*. Lisbon, Portugal, 13-16 décembre 1982.
- METALLSTATISTIK. 1988. *Frankfurt Ann Main*. 75ième édition.
- MICHARD-VITRAC, A., ALBAREDE, F., et ALLEGRE, C.J. 1981. Isotopic composition of Hercynian granitic K-feldspars constrains continental genesis. *Nature, Lond.*, 291 : 460-464.
- MIGNON, C., MORELLI, J., NICOLAS, E. et COPIN-MONTEGUT, G. 1991. Evaluation of total atmospheric deposition of Pb, Cd, Cu and Zn to the Ligurian Sea. *The Sci. Total Environ.*, 105 : 135-148.
- Ministère de l'Environnement / CITEPA. 1991. *Estimation des émissions atmosphériques de métaux lourds en France pour le cuivre, le nickel, le plomb, et le zinc*. Document disponible au CITEPA 3, rue H. Heine 75016 Paris.
- Ministère de l'Industrie. 1989. *Matières premières minérales*. Coll. Chiffres et Documents. Observatoire des matières premières. Dunod.
- MORLEY, N.H., BURTON, J.D. et STATHAM, P.J. 1990. Observations on dissolved trace metals in the Gulf of Lions. p 309-328. *Water Pollution Research Report 20*. Commission des Communautés Européennes. Bruxelles.
- MUROZUMI, M., CHOW T.J. et PATTERSON, C.C. 1969. Chemical concentration of pollutant lead aerosols, terrestrial dust and sea salts in Greenland and Arctic snow strata. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33 : 1247-1294.
- MUSANI, L., VALENTA, P., NURNBERG, H.W., KONRAD, Z. et BRANICA, M. 1980. On the chelation of toxic trace metals by humic acids of marine origin. *Est. Cstl Mar. Sci.*, 11 : 639-649.
- NG, A. et PATTERSON, C.C. 1982. Changes in lead and barium with time in California off-shore basin sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46 : 2307-2321.
- NOLTING, R.F. et EISMA, D. 1988. Elementary composition of suspended particulate matter in the North Sea. *Neth. J. Sea Res.*, 21 : 1-18.
- NOLTING, R.F. et HELDER, W. 1991. Lead and zinc as indicators for atmospheric and riverine particle transport to sediments in the gulf of Lions. *Oceanol. Acta*, 14 : 357-367.
- NRIAGU, J.O. 1983. *Lead and Lead Poisoning in Antiquity*. J. Wiley and Sons. New- York.
- NRIAGU, J.O. 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature, Lond.*, 338 : 47-44.

- NRIAGU, J.O. et PACYNA, J.M. 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination in air, water and soils by trace metals. *Nature, Lond.*, **333** : 134-139.
- NURNBERG, H.W., MART, L., RUTZEL, H., et SIPOS, L. 1983. Investigations on the distribution of heavy metals in the Atlantic and Pacific Oceans. *Chem. Geol.*, **40** : 97-116.
- OMS (Organisation Mondiale de la Santé). 1978. *Critères d'hygiène de l'environnement*. 3. Plomb. OMS, Genève.
- PATTERSON, C.C. et SETTLE, D.M. 1987. Review of data on eolian fluxes of industrial and natural lead to the lands and seas in remote regions on a global scale. *Mar. Chem.*, **22** : 137-162.
- PATTERSON, C.C. et SETTLE, D. 1976. The reduction of orders of magnitude errors in lead analysis of biological materials and natural waters by evaluating and controlling the extent and sources of industrial lead contamination introduced during sample collecting, handling, and analysis. *National Bureau of standards special publication 422*. Accuracy in Trace Analysis, Sample Handling and analysis. Proceedings of the 7th IMR Symposium. October 7-11, 1974. Gaithersburg, Md.
- PATTERSON, C.C., SETTLE, D.M. et GLOVER, B. 1976. Analysis of lead in polluted coastal seawater. *Mar. Chem.*, **4** : 305-319.
- PATTERSON, C.C. 1987. Global pollution measured by lead in mid-ocean sediments. *Nature, Lond.*, **326** : 244-245.
- PATTERSON, C.C. et SETTLE, D.M. 1987. Review of data on eolian fluxes of industrial and natural lead to the lands and seas in remote regions on a global scale. *Mar. Chem.*, **22** : 137-162.
- PEIRSON, D.H., CAWSE, P.A. et CAMBRAY, R.S.. 1974. Chemical uniformity of airborne particulate material and a maritime effect. *Nature, Lond.*, **251** : 675-679.
- PHILLIPS, D.J.H. 1980. *Quantitative Aquatic Biological Indicators*. Appl. Sci. Publish., London.
- RASPOR, B., NURNBERG, H.W., VALENTA, P. et BRANICA, M. 1984. Significance of dissolved humic substances for heavy metal speciation in natural waters. p 317-327. In : *Complexation of trace metals in natural waters*. Kramer, C.J.M. et Duinker J.C. (eds.) Martinius Nijhoff, Dr. W. Junk Publishers.
- ROMAÑA, L.A., BOUTIER, B., MARCHAND, M., LOARER, R., BRISSET, P., CAILLOT, A. et ARNOUX, A. 1991. Apports en micropolluants organiques et minéraux. p. 153-170. In : *La mer et les rejets urbains*. IFREMER. Actes de colloques n° 11. SDP, Brest.
- SALOMONS, W., VAN DRIEL, W., KERDIJK, H. et BOXMA, R. 1982. Help ! Holland is plated by the Rhine (environmental problems associated with contaminated sediments). Effects on waste disposal on groundwater. *Proc. Exeter Symp., IHAS 139* : 255-269.
- SCHAULE, B.K. et PATTERSON, C.C. 1979. Lead concentration in the Northeast Pacific. p 31-43. In : *Lead in the marine environment*. Proceedings of the international experts discussion on lead occurrence fate and pollution in the marine environment, Rovinj, Yugoslavia. 18-22 octobre 1977. Brancia, M. et Konrad, K. (eds.) Pergamon Press, New-York.
- SCHAULE, B.K. et PATTERSON, C.C. 1981. Lead concentrations in the North East Pacific : evidence for global anthropogenic perturbations. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **54** : 97-116.
- SCHAULE, B.K. et PATTERSON, C.C. 1983. Perturbations of natural lead profile in the Sargasso sea by industrial lead. p 487-503. In : *Trace Metals in Sea Water*. WONG, C.S., BOYLE, E., BRULAND, K.W., BURTON, J.D. et GOLDBERG, E.D. (eds.) NATO Conf. Series IV : Marine Sciences, Vol. 9. Plenum Press, New-York.
- Service de l'environnement industriel. 1990. *Cartographie de la pollution Industrielle. Principaux rejets industriels*. Secrétariat d'Etat auprès du Premier Ministre chargé de l'environnement et de la prévention des risques technologiques et naturels majeurs. Neuilly-sur-Seine, France.
- SETTLE, D. et PATTERSON, C.C. 1982. Magnitudes and sources of precipitation and dry deposition fluxes of industrial lead to the North Pacific at Enewetak. *J. Geophys. Res.*, **87** : 8857-8869.
- SETTLE, D.M., PATTERSON, C.C., TUREKIAN, K.K. et COCHRAN, J.K. 1982. Lead precipitation fluxes at tropical oceanic sites determined from 210 Pb measurements. *J. Geophys. Res.* **87** : 1239-1245.
- SETTLE, D.M. et PATTERSON, C.C. 1980. Lead in albacore : guide to lead pollution in Americans. *Science*, **207** : 1167-1176.

- SHEN, G.T. et BOYLE, E.A. 1987. Lead in corals : reconstruction of historic industrial fluxes to the surface ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **82** : 289-304.
- SPENCER, M.J., PIOTROWICZ, S.R. et BETZEZ, P.R. 1982. Concentrations of Cadmium, Copper, Lead and Zinc in Surface Waters of the Northeast Atlantic Ocean. A Comparison of GoFlo and Teflon Samplers. *Mar. Chem.*, **11** : 403-411.
- STUKAS, V.J. et WONG, C.S. 1981. Stable lead isotopes as a tracer in coastal waters. *Science*, **211** : 1421-1427.
- STUMM, W. et BRAUNER, P.A. 1975. Chemical speciation. p 173-234. In : *Chemical Oceanography*. Riley, J.P. et Skirrow, G. (eds.) Vol. I. Academic Press, New-York.
- TESSIER, A., CAMPBELLE, P.G.C. et BISSON, M. 1980. Trace metal speciation in Yamaska and Saint-François Rivers (Quebec). *Can. J. Earth Sci.*, **17** : 90-105.
- THOMPSON, J.A.J. et CRERAR, J.A. 1980. Methylation of lead in Marine Sediments. *Mar. Pollut. Bull.*, **11** : 251-253.
- TREFRY, J.H., NELSON, T.A., TROANE, R.P., METZ, S. et VETTER, T. 1986. Trace metal fluxes through the Mississippi river delta system. *Rapp. P.v. Réun. Cons. Int. Explor. Mer*, **186** : 277-288.
- TREFY, J.H., METZ, S., TROCINE, R.P. et NELSON, T.A. 1985. A decline in Lead transport by the Mississippi river. *Science*, **230** : 439-441.
- VERON, A., LAMBERT, C., ISLEY, A., LINET, P. et GROUSSET, F. 1987. Evidence of recent Lead pollution in deep north-east Atlantic sediments. *Nature, Lond.*, **326** : 278-281.
- WESTERLUNG, S. et MAGNUSSON, B. 1982. Suspended and dissolved trace metals in Skagerrak. Data from an expedition with R/V Aurelia, June 1982. *Report on the chemistry of sea water XXXIV*. Department of analytical and marine chemistry. University of Göteborg (Suède).
- WHITFIELD, M. et TURNER, D.R. 1979. Chemical speciation of lead in seawater. p 109-148. In : *Lead in the marine environment*. Proceeding of the international experts discussion on lead, occurrence, fate and pollution in the marine environment. Rovinj, Yougoslavie, 18-22 octobre 1977. Branica, M. et Konrad, Z. (eds.) Pergamon Press, New-York.
- WINDOM, H.L., SMITH, R.Jr., RAWLINSON, C., HUNGSPREUGS, M., D., HARMVANIJ, S. et WATTAYAKORN, G. 1988. Trace metal transport in a tropical estuary. *Mar. Chem.*, **24** : 293-309.
- WINDOM, H.L., WALLACE, G., SMITH, R., DUDEK, N., MAEDA, M., DULMAGE, R. et STORTI, F. 1983. Behavior of copper in southeastern United States estuaries. *Mar. Chem.*, **12** : 183-193.
- WINDOM, H.L., SMITH, R.G. et MAEDA, M. 1985. The geochemistry of lead in rivers, estuaries and continental shelf of the southeastern United States. *Mar. Chem.*, **17** : 43-56.
- WONG, P.T.S., CHAU, Y.K. et LUXON, P.L. 1975. Methylation of lead in the environment. *Nature, Lond.*, **253** : 263-264.
- ZIRINO, A. et YAMAMOTO, S. 1972. A pH dependant model for the chemical speciation of Cu, Zn, Cd and Pb in seawater. *Limnol. Oceanogr.*, **17** : 661-671.
- ZUO, Z., EISMA, D. et BERGER, G.W. 1991. Determination of sediment accumulation and mixing rates in the Gulf of Lions, Mediterranean Sea. *Oceanol. Acta.*, **14** : 253-262.

## CHAPITRE II

- AMIARD, J.C., AMIARD-TRIQUET, C et METAYER, C. 1982. Distribution de quelques métaux (Cd, Pb, Cu, Zn) chez les organismes vivants de l'estuaire de la Loire et des zones côtiers adjacentes. *Bull. Soc. Sc. nat. Ouest de la France*, **4** : 153-168.
- BADSHA, K.S. et SAINSBURY, M. 1977. Uptake of zinc, lead and cadmium by young whiting in the Severn estuary. *Mar. Pollut. Bull.*, **8** : 164-168.

- BERNHARD, M. et ANDREAE, M.O. 1984. Transport of Trace Metals in Marine Food Chains. p. 143-167. In : *Changing Metal Cycles and Human Health*. NRIAGU, J.O. Ed Life Sciences Research Report 28. Dahlem Konferenzen. Springer-Verlag, Berlin (Allemagne).
- BRANICA, M. et KONRAD, Z. 1980. *Lead in the Marine Environment*. Pergamon Press, N.-Y.
- CLAISSE, D. 1989. Chemical contamination of French coasts. *Mar. Pollut. Bull.*, **20** : 523-558.
- COSSA, D. et BOURGET, E. 1980. Trace Elements in *Mytilus edulis* L. from the Estuary and Gulf of St Lawrence, Canada : Lead and Cadmium concentrations. *Environ. Pollut. (Series A)*, **23** : 1-8.
- COSSA, D., AUGER, D., AVERTY, B., LUCON, M., MASSELIN, P. et NOEL, J. 1992. Flounder (*Platichthys flesus*) muscle as an indicator of metals and organochlorines Contamination of French Atlantic Coastal Waters. *Ambio*, **21** : 176-182.
- DAVIS, J.M. et SVENDSGAARD, D.J. 1987. Lead and child development. *Nature, Lond.*, **329** : 297-307.
- EISLER, R. 1981. *Trace Metals Concentration in Marine Organisms*. Pergamon Press, New-York.
- FORSTER, U. et WITTMAN, G.T.W. 1979. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*. Springer-Verlag, Berlin.
- FOWLER, S.W. 1977. Trace elements in zooplankton particulate products. *Nature, Lond.*, **269** : 51-53.
- FOWLER, S.W. 1982. Biological Transfer and transport processes. 1-65. In : *Pollutant transfer and transport in the Sea*. Vol. 2. Kullenberg, G. (ed.) CRC Press, Boca-Raton.
- FURNESS, R.W. et RAINBOW, P.S. 1990. *Heavy Metals in the Marine Environment*. CRC Press, Boca-Raton.(USA).
- FURNESS, R.W., THOMPSON D.R. et WALSH, P.M. 1990. Evidence from Biological Sample for Historical Changes in Global Metal Pollution. p 219-226. In : *Heavy Metals in the Marine Environment*. Furness, R.W. et Rainbow, P.S. (eds.) CRC Press, Boca-Raton.
- JOHANSEN, P., KAPEL, F.O et KRAUL, I. 1980. Heavy metals and organochlorines in marine mammals from Greenland. *Int. Council Explor. Sea. ICES CM 1980/E.32*.
- MADDOCK, B.G. et TAYLOR, D. 1980 The Acute Toxicity and Bioaccumulation for Some Lead Alkyl Compounds in Marine Animals. p 233-257. In : *Lead in the Marine Environment*. Branica, M. et Konrad, Z. (eds.) Pergamon Press, New-York.
- MADDOCK, B.G. et TAYLOR, D. 1980. The Acute Toxicity and Bioaccumulation of Some Lead Alkyl Compounds in Marine Animals. p. 233-259. In : *Lead in the Marine Environment*. Branica M. et Konrad, Z. (eds.) Pergamon Press, New-York.
- MARTIN, J.H. 1970. The possible transport of trace metal via moulted copepod exoskeletons. *Limnol. Oceanogr.*, **15** : 756-761.
- MARTIN, J.H. et KNAUER, G.A. 1973. The elemental composition of plankton. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37** : 1639-1653.
- MARTIN, J.H., BRULAND, K.W. et BROENKOW, W.W. 1976. Cadmium transport in the California current. p 159-184. In : *Marine Pollutant Transfer*. Window, H.L. et Duce, R.A. (eds.). Lexington Book, Lexington.
- MOREL, F.M.M., 1986. Trace metals phytoplankton interaction : an overview. p 177-189. In : *Biogeochemical Processes at the Land-Sea Boundary*. Lasserre, P. et Martin, J.M. (eds.). Elsevier, Amsterdam.
- NAS. 1980. *Lead Pollution in the Human environment*. Environ. Studies Board. ; Comm. Nat. Res., Nat. Res. Council., Nat. Academy Sci.. Washington, D.C..
- NEEDLEMAN, H.L. 1984. The hazard to health of lead exposure at low dose. p 311-322. In : *Changing Metals Cycles and Human Health*. Nriagu, J.O. (ed.) Dahlem Konferenzen. Springer-Verlag, Berlin.
- NOAA. 1987. National Status and Trends Program Marine Environmental Quality. *Progress Report n° NOS-OMA-38*. National Oceanic. Atmospheric Administration, Rockville, Maryland.
- NRIAGU, J.O. 1978. *Biogeochemistry of lead in the Environment*. Elsevier, Amsterdam.

- PHILLIPS, D.J.H. 1978. The Common Mussel *Mytilus edulis* as an Indicator of Trace Metals in Scandinavian Waters. II. Lead, Iron and Manganese. *Mar. Biol.*, **46** : 147-156.
- POLIKARPOV, G.G., OREGIONI, B. PARCHEVSKAYA, D.S., et BENAYOUN, G., 1979. Body burden of Cr, Cu, Cd and Pb in the Neustonic Copepod *Anomalocera patersoni* (Pontellidae) Collected from the Mediterranean Sea. *Mar. Biol.*, **53** : 79-82.
- REINFLEDER, J.R. et FISHER, N.S. 1991. The Assimilation of Elements Ingested by Marine Copepods. *Science*, **251** : 794-796.
- ROMEO, M. et NICOLAS, E. 1986. Cadmium, copper, lead and zinc in three species of planktonic crustaceans from the east coast of Corsica. *Mar. Chem.*, **18** : 359-367.
- ROMEO, M., GNASSIA-BARELLI, M. et CARRE, C. 1987. Trace metals : Cd, Cu, Pb, and Zn in gelatinous macroplankton from the northwestern Mediterranean. *Wat. Res.*, **21** : 1287-1292.
- ROMEO, M., GNASSIA-BARELLI, M. et NICOLAS, E. 1985. Concentrations en plomb du plancton de la mer Ligure (Méditerranée Nord-Occidentale). *Chemosphere*, **14** : 1423-1431.
- SCHULZ-BALDES, M. 1974. Lead uptake from Sea Water and Food, and Lead Loss in the Common Mussel *Mytilus edulis*. *Mar. Biol.*, **25** : 177-193.
- SCHULZ-BALDES, M. et LEWIN, R.A. 1976. Lead uptake in two marine phytoplankton organisms. *Biol. Bull.*, **150** : 118-127.
- SHUSTER, C.N. et PRINGLE, B.H. 1969. Trace metal accumulation by the American Eastern Oyster, *Crassostrea virginica*. *Proc. Natl. Shell Fish. Assoc.*, **59** : 91-103.
- TATSUMOTO, M. et PATTERSON, C.C. 1963. The concentration of common lead in seawater. p 74-89. In : *Earth Science and Meteoritics*. Geiss, G. et Goldberg, E. (eds.) North-Holland, Amsterdam.
- THOMPSON, D.R. 1990. Metal levels in marine invertebrates ; p 143-182. Chap. 9. In : *Heavy Metals in the Marine Environment*. Furness, R.W. et Rainbow, P.S. (eds.) CRC Press, Boca-Raton.
- THOMPSON, D.R. 1990. Metal Levels in Marine Vertebrates. p 143-182. In : *Heavy Metals in the Marine Environment*. Furness, R.W. et Rainbow, P.S. (eds.) CRC Press, Boca-Raton.
- WALDICHUK, M. 1983. Bioaccumulation of lead in the marine environment and human health effects. Background Paper prepared as an Overview on the Effects of Lead in the Marine Environment and in Human Health in support for the Canadian Proposal for an Amendement of the Convention for the Prevention of Marine Pollution by Dumping of Water and Other Matter to include Lead and Lead Compounds in Annex I. Department of Fisheries and Oceans. West Vancouver (Canada).

### CHAPITRE III

- AMIARD-TRIQUET C., LASSUS P., AMIARD J.C., DEVINEAU J., et DENUIT C., 1981. Influence des procédures expérimentales sur la détermination de la toxicité aiguë de quelques polluants à l'égard de divers organismes marins et eurhaliens. *Les Colloques de l'INSERM* : les tests de toxicité aiguë en milieu aquatique. **106** : 485-496.
- AMIARD J.C., AMIARD-TRIQUET C. et DENUIT C., 1982. Variations de l'activité de quelques enzymes de l'hémolymphe et de l'hépatopancréas de *Carcinus maenas* in situ et expérimentalement sous l'effet des polluants métalliques (Cd, Pb, Cu et Zn). Indices biochimiques et milieux marins. *Journées du G.A.B.I.M.*, Brest 18-20 Nov. 1981. Publi. CNEXO (Actes Colloq.), **14** : 385-398.
- AMIARD J.C., AMIARD-TRIQUET C. et DENUIT C., 1986. Influence de différents facteurs écologiques et de contaminations métalliques expérimentales sur le comportement d'enfouissement de *Cardium edule* L. (Mollusques lamellibranches). *Water, Air and Soil Pollution.*, **27** : 117-130.
- ARNOUX A., DIANA C., SCHEMBRI Th., FAVRE L., STORA G., ELKAIM R., GALAS M., VACELET E., VITIELLO P., et BELLAN G., 1988. Étude expérimentale dans le milieu naturel, de sédiments artificiellement contaminés par différentes formes chimiques d'un métal (plomb) : évolution chimique et biologique du sédiment. *Rapport PIREN-ATP Ecotoxicologie*. Contrat n° 1294.

- BARELLI M., 1975. Etude des pollutions chimiques au moyen de deux chaînes trophiques marines. Application aux phénomènes de concentration des polluants métalliques, chrome, cuivre, zinc, mercure, plomb à travers les organismes marins. *Thèse 3ème cycle*, Université de Nice. 123 p.
- BENIJTS-CLAUS C. and BENIJTS F., 1975. In : *Sublethal effects of toxic chemicals on aquatic animals*. J.H. Koeman and J.J.T.W.A. Strik (eds.), Elsevier, Amsterdam, 43-52.
- BONOTTO S. and KIRCHMANN R., 1973. Lead effects on the morphogenesis of the unicellular marine alga *Acetabularia*. *Annales de Gembloux*, **79** : 121-130.
- BOUSTRON C. and PATTERSON C.C., 1987. Relative levels of natural and industrial lead in recent Antarctic snow. *J. Geophys. Res.*, **92** : 8454-8464.
- BOUSTRON C., 1988. Le plomb dans l'atmosphère. *La Recherche*, **19** : 446-455.
- BROWN B. and AHSANULLAH M., 1971. *Effect of heavy metals on mortality and growth*. *Mar. Pollut. Bull.*, **2** : 182-187.
- CALABRESE A., COLLIER R.S., NELSON D.A. and McINNES J.R., 1973. *The toxicity of heavy metals to embryos of the American oyster Crassostrea virginica*. *Mar. Biol.*, **18** : 162-166.
- CANTERFORD G.S. and CANTERFORD D.R., 1980. Toxicity of heavy metals to the marine diatom *Ditylum brightwellii* (West) Grunow : correlation between toxicity and metal speciation. *J. mar. biol. Ass. U.K.*, **60** : 227-242.
- CAPLUN E., PETIT D. et PICCIOTTO E., 1984. Le plomb dans l'essence. *La Recherche*, **15** : 270-280.
- CARDIN J.A., 1981. *Memorandum to John H. Gentile*. U.S. EPA Narragansett, Rhode Island EPA, 1984.
- CARPENTER K.E., 1924. A study of the fauna of rivers polluted by lead mining in the Aberystwyth district of Cardiganshire. *Ann. Appl. Biol.*, **11** : 1-23.
- SCHAISEMARTIN C., CHAISEMARTIN R.A. et BRETON J.C., 1978. Aspect de la détresse métabolique chez *Macropodia* : Bioconcentration du plomb et activité de l'aspartate amino-transferase. *C.R. Soc. Biol.*, **172**, 1180-1187.
- CHAN H.M., 1988. Accumulation and tolerance to cadmium, copper, lead and zinc by the green mussel *Perna viridis*. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **48** : 295-303.
- CHARLOU J.L., MARTIN G., CHAUSSEPIED M. et HOUËIX A., 1980. Approche de la toxicité des organo-plombs. Etude de l'inactivation bactérienne par mesure d'ATP. *Prog. Wat. Tech.*, **12** : 501-512.
- COOMBS T.L., 1977. Uptake and storage mechanisms of heavy metals in marine organisms. *Proc. Analyt. Div. Chem. Soc.*, 219-222.
- COOMBS T.L. and GEORGE S.G., 1978. Mechanisms of immobilisation and detoxication of metals in marine organisms. In "Physiology and behaviour of marine organisms". *Proc. 12th Eur. Symp. Mar. Biol.*, Mclusky D.S. and Berry A.J. (eds). Pergamon Press, Oxford. pp. 179-187.
- COPIN-MONTEGUT G. COURAU P. and NICOLAS E., 1986. Distribution and transfer of trace elements in the western mediterranean. *Mar. Chem.*, **18** : 189-195.
- DENTON G.R.W. and BURDON-JONES C., 1982. The influence of temperature and salinity upon the acute toxicity of heavy metals to the Banana prawn (*Penaeus merguensis* de Man). *Chemistry in Ecology*, **1** : 131-143.
- DORFMAN D., 1977. Tolerance of *Fundulus heteroclitus* to different metals in salt waters. *Bull. New Jersey Acad. Sci.*, **22** : 21.
- EISLER R., 1977. Acute toxicity of selected heavy metals to the softshell clam, *Mya arenaria*. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **17** : 137-145.
- ELDON J., PEKKARINEN M. and KRISTOFFERSSON R., 1980. Effects of low concentrations of heavy metals on the bivalve *Macoma balthica*. *Ann. Zool. Fennici*, **17** : 233-242.
- EPA, 1984. *Ambient water quality criteria for lead*. Environmental Protection Agency, Washington DC.
- FISHER N.S., BURNS K.A., CHERRY R.D. and HEYRAUD M., 1983. Accumulation and cellular distribution of <sup>241</sup>Am, <sup>210</sup>Po and <sup>210</sup>Pb in two marine algae. *Mar. Ecol. Prog. Ser.*, **11** : 233-237.

- 
- M.L., CUNNINGHAM P.M., SCHINDLER J.E. and ZIMMERMAN M.J., 1980. Effect of lead speciation on toxicity. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, **25** : 389-393.
- GEKELER W., GRILL E., WINNACKER E.L. and ZENK M.H., 1988. Algae sequester heavy metals via synthesis of phytochelatin complexes. *Arch. Microbiol.*, **150** : 197-202.
- GENTILE J.H., GENTILE S.M., HAIRSTON Jr N.G. and SULLIVAN B.K., 1982. The use of life-tables for evaluation the chronic toxicity of pollutants to *Mysidopsis bahia* . *Hydrobiologia.*, **93** : 179-187.
- HOLLIBAUGH J.T., SEIBERT D.L.R. and THOMAS W.H., 1980. A comparison of the acute toxicities of ten heavy metals to phytoplankton from Saanich Inlet, B.C., Canada *Estuar. Coastal Mar. Sci.*, **10** : 93-105.
- HOWELL R., 1984. Acute toxicity of heavy metals to two species of marine nematodes. *Mar. Environ. Res.*, **11** : 153-161.
- HRS-BRENKO M., CLAUS C. and BUBIC S., 1977. Synergistic effects of lead, salinity and temperature on embryonic development of the mussel *Mytilus galloprovincialis*. *Mar. Biol.*, **44** : 109-115.
- IBRAGIM A.M. and PATIN S.A., 1976. Effect of mercury, lead, cadmium and copper on primary production and phytoplankton in some coastal regions of the Mediterranean and Red Seas. *Oceanology, Moscow*, **15** : 589-591.
- JACKIM E., 1973. Influence of lead and other metals on fish delta aminolevulinic dehydrase activity. *J. Fish. Res. Bd Can.*, **30** : 560-562.
- JACKIM E., HAMLIN J.M. and SONIS S., 1970. Effects of metal poisoning of five liver enzymes in the killifish (*Fundulus heteroclitus* ). *J. Fish. Res. Bd Can.*, **27** : 383-390.
- JENNINGS J.R., 1979. The effect of cadmium and lead on the growth of two species of marine phytoplankton with particular reference to the development of tolerance. *J. Plank. Res.*, **1** : 121-136.
- JONES M.B., 1975. Synergistic effects of salinity, temperature and heavy metals on mortality and osmoregulation in marine and estuarine isopods (crustacea). *Mar. Biol.*, **30** : 13-20.
- KOBAYASHI N., 1971. Fertilized sea urchin eggs as an indicatory material for marine pollution bioassay, preliminary experiments. *Publ. Seto Mar. Biol. Lab.*, **18** : 379-406.
- KOBAYASHI N., 1984. Marine ecotoxicological testing with echinoderms. In "*Ecotoxicological testing for the marine environment*". Persoone G., Jaspers E. and Claus C. (eds). State Univ. Ghent and Inst. Mar. Scient. Res. Bredene, Belgique. Vol. 1, pp. 341-381.
- KRISHNAJA A.P., REGE M.S. and JOSHI A.G., 1987. Toxic effects of certain heavy metals (Hg, Cd, Pb, As and Se) on the intertidal crab *Scylla serrata* . *Mar. Environ. Res.*, **21** : 109-119.
- LAUMOND F., COPIN-MONTEGUT G., COURAU P. and NICOLAS E., 1984. Cadmium, copper and lead in the Western Mediterranean Sea. *Mar. Chem.* **15** : 251-261.
- McLUSKY D.S., BRYANT V. and CAMPBELL R., 1986. The effects of temperature and salinity on the toxicity of heavy metals to marine and estuarine invertebrates. *Oceanogr. Mar. Biol. Ann. Rev.*, **24** : 481-520.
- MADDOCK B.G. and TAYLOR D., 1980. The acute toxicity and bioaccumulation of some lead alkyl compounds in marine animals. In "*Lead in the Marine Environment*". Branica M. and Konrad Z. (eds.) Pergamon Press, Oxford pp. 345-361.
- MANCIE G., 1987. Toxicity of metals to marine life. In "*Pollution threat of heavy metals in aquatic environments*". Mellamby K. (ed.) Elsevier Applied Science, London and New York. Chapter 5, pp. 205-208.
- MARCHETTI R., 1978. Acute toxicity of alkyl leads to some marine organisms. *Mar. Pollut. Bull.*, **9** : 206-207.
- MARSHALL A.T. and TALBOT U., 1979. Accumulation of cadmium and lead in the gills of *Mytilus edulis*: X-ray microanalysis and Chemical analysis. *Chem. Biol. Interactions.*, **27** : 111-123.
- MART L., NURNBERG H.W., and VALENTA P., 1980. Comparative base line studies on Pb levels in European coastal waters. In "*Lead in the marine environment*". M. Branica and Z. Konrad (eds.) Pergamon Press., Oxford, pp. 155-179.

- MARTIN M., OSBORN K.E., BILLIG P. and GLICKSTEIN N., 1981. Toxicities of ten metals to *Crassostrea gigas* and *Mytilus edulis* embryos and *Cancer magister* larvae. *Mar. Pollut. Bull.*, **12** : 305-308.
- NASH W.W., POOR B.W. and JENKINS K.D., 1981. The uptake and subcellular distribution of lead in developing sea urchin embryos. *Comp. Biochem. Physiol.*, **69C** : 205-211.
- NEEDELMAN H.L., 1984. The hazard to health of lead exposure at low dose. p. 311-322. In : *Changing Metal Cycle and Human Health*. NRIAGU, J.O. éditeur. Springer-Verlag, Berlin. 445PP.
- PACYNA J.M., 1984. Estimation of the atmospheric emissions of trace elements from anthropogenic sources in Europe. *Atmospheric Environment.*, **18** : 41-50.
- PATTERSON C.C. and SETTLE D.M., 1987. Review of data on eolian fluxes of industrial and natural lead to the lands and seas in remote regions on a global scale. *Mar. Chem.*, **22** : 137-162.
- REISH, D.J. 1978. The effects of heavy metals on polychaetous annelids. *Rev. Int. Océanogr. Méd.*, XLIX : 99-103.
- REISH, D.J. et CARR, R.S. 1978. The effect of heavy metals on the survival, reproduction, development, and life cycles for two species of polychaetous annelids. *Mar. Pollut. Bull.*, **9** : 24-27.
- REISH, D.J. 1980. The effect of different pollutants on ecologically important polychaete worms. *U.S. Environmental Protection Agency, Environmental Research Laboratory, Narragansett, R.I. EPA 600/3-80-053*.
- RIVKIN, R.B. 1979. Effects of lead on growth of the marine diatom *Skeletonema costatum*. *Mar. Biol.*, **50** : 239-247.
- ROESIADI, G. 1980/1981. The significance of low molecular weight, metallothionein-like proteins in marine invertebrates : current status. *Mar. Environ. Res.*, **4** : 167-179.
- ROMEO, M., GNASSIA-BARELLI, M. et NICOLAS, E. 1985. Concentrations en plomb du plancton de la mer Ligure (Méditerranée Nord-Occidentale). *Chemosphere*, **14** : 1423-1431.
- SCHMIDT, U. et HUBER, F. 1975. Methylation of organolead and lead (II) compounds to (CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> Pb by microorganisms. *Nature, Lond.*, **259** : 157-158.
- SCHULZ-BALDES, M. 1972. Toxizität und anreicherung von blei bei der miesmuschel *Mytilus edulis* im laborexperiment. *Mar. Biol.*, **16** : 226-229.
- SCHULZ-BALDES, M. 1977. Lead transport in the common mussel *Mytilus edulis* p 211-218. In : *Physiology and behaviour of marine organisms*. Mc Lusky, D.S. et Berry, A.J. Eds. Pergamon Press, Oxford.
- SEGOT, M., CODOMIER, L. et COMBAUT, G. 1983. Action toxique de quatre métaux lourds (cadmium, cuivre, mercure, plomb) sur la croissance d'*Asparagopsis armata* Harvey (Rhodophycée : Bonnemaisoniale) en culture. *J. exp. mar. Biol. Ecol.*, **66** : 41-48.
- SIEBERS, D. et EHLERS, U. 1979. Heavy metal action on transtegumentary absorption of glycine in two annelid species. *Mar. Biol.*, **50** : 175-179.
- SIROTA, G.R. et UTHE, J.F. 1977. Determination of tetraalkyl lead compounds in biological materials. *Anal. Chem.*, **49** : 823-825.
- SOMERO, G.N., YANCEY, P.H., CHOW, T.J. et SNYDER, C.B. 1977. Lead effects on tissue and whole organism respiration of the estuarine teleost fish *Gillichthys mirabilis*. *Arch. Environm. Contam. Toxicol.*, **27** : 349-354.
- SPRAGUE, J.B. 1986. *Toxicity and tissue concentrations of lead, zinc and cadmium for marine molluscs and crustaceans*. Report Prepared for the International Lead, Zinc Research Organization, Inc. 292 Madison Avenue New York, N.Y. 10017. U.S.A.
- STRÖMGREN, T. 1980. The effect of lead, cadmium and mercury on the increase in length on five intertidal fucales. *J. exp. mar. Biol. Ecol.*, **43** : 107-119.
- SUNILA, I. 1988. Acute histological responses of the gill of the mussel, *Mytilus edulis*, to exposure to environmental pollutants. *Journal of Invertebrate Pathology*, **52** : 137-141.

- SUSZKIW, J., TOTH, G., MURAWSKY, M. et COOPER, G.P. 1984. Effects of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> on acetylcholine release and Ca<sup>2+</sup> movements in synaptosomes and subcellular fractions from rat brain and *Torpedo* electric organ. *Brain Research*, **323** : 31-46.
- TALBOT, V. et MAGEE, R.J. 1978. Naturally-occurring heavy metals binding proteins in invertebrates. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **7** : 73-83.
- TAN, W.H. et LIM, L.H. 1984. The tolerance to and uptake of lead in the green mussel, *Perna viridis* (L.). *Aquaculture*, **42** : 317-332.
- TAYLOR, D., MADDOCK, B.G. et MANCE, G. 1985. The acute toxicity of nine "grey list" metals (arsenic, boron, chromium, copper, lead, nickel, tin, vanadium and zinc) to two marine fish species : dab (*Limanda limanda*) and grey mullet (*Chelon labrosus*). *Aquat. Toxicol.*, **7** : 135-144.
- THOMAS, P. et JUEDES, M.J. 1985. Altered glutathione status in Atlantic Croaker (*Micropogonias undulatus*) tissues exposed to lead. *Mar. Environ. Res.*, **17** : 192-195.
- TUCKER, R.K. et MATTE, A. 1980. In vitro effects of cadmium and lead on ATPases in the gill of the rock crab, *Cancer irroratus*. *Bull. Environm. Contam. Toxicol.*, **24** : 847-852.
- VRANKEN, G. et HEIP, C. 1986. Toxicity of copper, mercury and lead to a marine nematode. *Mar. Pollut. Bull.*, **17** : 453-457.
- WEIS, J.S. WEIS, P. 1979. Effects of mercury, cadmium and lead compounds on regeneration in estuarine fishes and crabs. p 151-169. In : *Marine Pollution : Functional responses*. Vernberg, W.B., Calabrese, A., Thurberg, F.P. et Vernberg, F.J. (eds.) Academic Press, New York.
- WEIS, J.S. 1976. Effects of mercury, cadmium and lead salts on regeneration and ecdysis in the fiddler crab, *Uca pugilator*. *Fish Bull.*, **74** : 464-467.
- WEIS, J.S. et WEIS, P. 1977. Effects of heavy metals on development of the killifish *Fundulus heteroclitus*. *J. Fish Biol.*, **11** : 49-54.
- VON WESTERNHAGEN, V., DETHLEFSEN, V. et ROSENTHAL, H. 1979. Combined effects of cadmium, copper and lead on developing herring eggs and larvae. *Helgoländer Wiss. Meeresunters.*, **32** : 257-278.
- WOOD, J.M. 1980. Lead in the marine environment. Some biochemical considerations. p 299-303. In : *Lead in the Marine Environment*. Branica, M. et Konrad, Z. (eds.) Pergamon Press, Oxford.
- ZENCIRCI, N. 1980. Contribution à l'étude de l'accumulation et de la toxicité de l'étain et du plomb chez des Crustacea gamma-rides. *Hydrobiologia.*, **69** : 179-186.

### CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

- NRIAGU, J.O. 1984. *Changing Metal Cycles and Human Health*. Dahlem Workshop Reports, Life Sciences Research Report 28. Springer-Verlag, Berlin.



## ANNEXE I

### CONCLUSIONS DU RAPPORT DU GROUPE D'EXPERTS SUR LES ASPECTS SCIENTIFIQUES DE LA POLLUTION MARINE (GESAMP.1985. UNEP Regional Seas Reports and Studies n°56)

Les apports en plomb au milieu marin dérivent de sources anthropiques incluant les activités minières, la combustion du charbon, du bois et d'autres matières organiques. L'utilisation des composés alkylés du plomb comme additifs dans les essences entretient la contamination diffuse de l'atmosphère qui après déposition sèche ou humide s'ajoute aux effluents liquides dans les rivières et parvient aux estuaires.

Plus de 90 % des apports en plomb atmosphériques à la mer sont de sources anthropiques. L'analyse des sédiments côtiers atteste de l'augmentation des apports aux cours des années récentes. Cependant, les niveaux de plomb dans les eaux de surface au large sont bas (environ 10 ng.L<sup>-1</sup>). La plupart des apports de plomb au littoral se retrouve dans les sédiments et est susceptible d'être remobilisé lors des activités de dragage ou d'immersion de boues de dragage.

Les composés alkylés du plomb sont vite dégradés dans l'eau de mer et ne semblent pas être rémanents. Bien qu'il existe des preuves de l'alkylation du plomb par voie microbienne dans le milieu, il ne semble pas que cette voie soit un mécanisme de recyclage important du plomb dans l'environnement.

La plupart des tests de toxicité aiguë sur les organismes marins ne montrent des effets visibles qu'à de très fortes concentrations ; des crustacés sont affectés à des concentrations en plomb de 100 µg.L<sup>-1</sup>. La plus grande sensibilité signalée de deux espèces algales est à confirmer. Quoiqu'il en soit, les données actuellement disponibles ne montrent pas que les niveaux de plomb actuellement présents dans l'environnement constituent un danger pour la vie marine. Bien qu'il n'existe pas d'observations publiées sur les effets du plomb chez les mammifères marins, il n'est pas exclu que ces derniers puissent présenter des dommages biochimiques du même type que ceux observés chez les animaux terrestres.

La nourriture et la boisson sont les sources majeures du plomb absorbé par les populations humaines. Les autres sources sont l'atmosphère et l'eau. Il existe aussi des possibilités de contamination par l'exposition aux peintures, aux poussières, aux sols et à la vaisselle émaillée. Environ 10 % du plomb ingéré par la nourriture est réellement absorbé par le tractus digestif chez l'adulte. Des taux d'absorption plus efficaces jusqu'à 60 % ont été observés dans certaines conditions, en particulier chez les enfants en bas âge. On observe une grande variabilité individuelle et de nombreux facteurs influencent le taux d'absorption.

La charge en plomb dans l'organisme humain est divisée en deux fractions : une fraction est fortement liée au squelette et l'autre, plus mobile, est associée au sang et aux tissus mous. La fraction liée aux os (90 % du total) a une demi-vie biologique de 5 ans ; l'autre partie se renouvelle de 50 % chaque mois.

L'ingestion journalière chez un adulte varie d'un pays à l'autre de 30 µg par jour (Suède) à 40 µg par jour (Italie). Les données de concentrations en plomb chez les poissons sont très dispersées. Les concentrations moyennes se situeraient entre 0,1 et 0,4 mg.Kg<sup>-1</sup> (poids humide). De plus certains produits de la mer sont mis en boîte de conserve ce qui parfois peut doubler leur concentration en plomb. On peut s'attendre à ce que la consommation de poisson ne contribue que faiblement à l'apport en plomb par l'alimentation. La dose hebdomadaire tolérable ("Provisional tolerable weekly intake") émise par l'Organisation mondiale de la santé date de 1972 et est basée sur un certain nombre d'hypothèses qui restent à vérifier. Cette valeur devrait être réévaluée en particulier en ce qui concerne les femmes enceintes.

Toutes les contributions à l'exposition au plomb sont ainsi à prendre en considération. Les effets neurotoxiques du plomb chez l'être humain et en particulier au niveau du développement du fœtus et de l'enfant en bas âge, incite à la fois au contrôle des rejets dans l'environnement et à minimiser les possibilités d'exposition au plomb.

## ANNEXE II

### LES REGLEMENTATIONS

Les réglementations citées ci-dessous concernent les réglementations françaises et les Directives européennes relatives au milieu marin.

La réglementation française est encadrée par la loi sur le littoral et inspirée par les Directives CEE sur les substances dangereuses (76/464/CEE), les rejets (83/513/CEE), la qualité des eaux conchylicoles (79/923/CEE) et sur les eaux de baignade (76/160/CEE).

La Directive 76/464/CEE relative à la "pollution causée par les substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique" classe le plomb dans la liste II, c'est-à-dire parmi les substances "qui ont sur le milieu aquatique un effet nuisible qui peut cependant être limité à une certaine zone et qui dépend des caractéristiques des eaux de réception et de leur localisation". L'article 2 de la Directive prévoit que les Etats membres prennent les mesures appropriées pour réduire la pollution des "eaux de mer territoriale" et "eaux de mer intérieures du littoral" par les substances dangereuses de la liste II. L'expression "eaux de mer intérieures du littoral" s'applique aux eaux qui sont situées en deçà de la ligne de base servant à mesurer la largeur de la mer territoriale et qui s'étendent, dans le cas des cours d'eau, jusqu'à la limite des eaux douces.

La directive 83/101/CEE, qui concerne spécifiquement la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique, prévoit des dispositions envers le plomb semblables à celles du texte 76/464/CEE.

La classification du plomb sur la liste II a aussi pour conséquence (article 4 de la Directive 85/C245/02) de subordonner le déversement de plomb en mer à la délivrance d'un "permis spécifique par les autorités compétentes de l'Etat membre sur le territoire duquel le chargement a lieu, ou, en accord avec les autorités compétentes de cet Etat membre, par les autorités compétentes de l'Etat membre qui a juridiction sur le lieu de déversement". Il est prévu aussi dans la Directive que les pays réduisent les déversements autorisés de 10 % par an pendant une période de 5 ans consécutifs à compter du 1er janvier 1990. La Directive 85/C245/02 prévoit de plus que la Commission évalue l'efficacité des mesures, des réductions et des procédures adoptées pour la réduction de diverses substances.

La Directive européenne relative à la qualité des eaux conchylicoles (79/923/CEE) prévoit que la limite de concentration en plomb dans la chair des coquillages doit être telle qu'elle contribue, conformément à l'article 1, à une bonne qualité des produits conchylicoles. Elle stipule en outre : "la concentration de chaque substance (NDLR incluant le plomb) dans l'eau conchylicole ou dans la chair de coquillage ne doit pas dépasser un niveau qui provoque des effets nocifs sur les coquillages et leurs larves. Les effets de synergie des(s) (ces) métaux doivent être pris en considération".

La Directive concernant la qualité des eaux de baignade (76/160/CEE) prévoit que les "métaux lourds" tels que le plomb aient "leurs teneurs vérifiées par les autorités compétentes lorsqu'une enquête effectuée dans la zone de baignade en révèle la présence possible ou une détérioration de la qualité des eaux".

En France la protection du consommateur est assurée par les avis du Conseil supérieur de l'hygiène publique de France (CSHPPF). Dans le cas du plomb, il n'existe pas de "norme" ou de valeur limite officielle concernant les produits de la mer. Des propositions de "valeurs-guides" ont toutefois été faites par les experts auprès du CSHPPF :

Poissons 0,5 mg.Kg-1 (chair humide)  
Crustacés 1,0 mg.Kg-1 (chair humide)  
Mollusques 2,0 mg.Kg-1 (chair humide)