

THESE DE DOCTORAT

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PARIS 7
SPECIALITE : INTERACTIONS TOXIQUES DANS LES
ECOSYSTEMES

Présentée et soutenue publiquement

par

Khaled Farès NAKHLÉ

Le 5 décembre 2003

**LE MERCURE, LE CADMIUM ET LE PLOMB DANS LES
EAUX LITTORALES LIBANAISES: APPORTS ET SUIVI AU
MOYEN DE BIOINDICATEURS QUANTITATIFS (EPONGES,
BIVALVES ET GASTEROPODES)**

JURY

G. TOHMÉ, Président du C.A. du CNRS-Liban (Professeur UL)

G. KHALAF, Directeur du CNSM-Liban (Professeur UL)

G. SARAZIN, Directeur du LGE-France (Professeur Paris 7)

A. BOUDOU, Professeur Université Bordeaux 1

D. THÉVENOT, Professeur Université Paris-Créteil

D. COSSA, Directeur de recherche, Ifremer

Président

Examineur

Examineur

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Remerciements

Il m'est agréable ici de remercier tous ceux qui m'ont aidé à réaliser cette thèse, d'abord M. Daniel Cossa, qui n'a cessé de me prêter son soutien, scientifique et morale, depuis qu'il s'est proposé de diriger mon stage de DEA. Je tiens à lui exprimer ma plus vive reconnaissance pour sa disponibilité, et son encouragement. Je dois également remercier M. Gaby Khalaf, qui a accompagné ma carrière scientifique depuis mes années d'étude en maîtrise. Je le remercie pour son aide et ces précieux conseils.

Je remercie M. Gérard Sarazin pour son aide et son équipe du laboratoire de géochimie des Eaux de l'université Paris 7 pour leurs commentaires avisés. Mes remerciements s'adressent aussi tout particulièrement aux professeurs A. Boudou et D. Thévenot qui ont bien voulu juger ce travail.

J'adresse mes remerciements à l'ensemble du personnel de l'Ifremer en particulier à Mme Jane Bretaudeau, M. Dominique Auger et Mme Emanuelle Chartier sans lesquels la partie analytique de cette thèse n'aurait pu être achevée.

Mes remerciements iront ensuite au personnel du Centre National des Sciences Marines de Batroun, qui est l'équipe la plus sympathique qui m'ait été donnée de côtoyer. Je tiens à remercier surtout, Mme Roula Mina, Mme Viviane Aouad, Mme Sana Tahan, M. Miled Fakhry et M. Elie Tarek.

Je remercie tous ceux, qui de près ou de loin, ont participé à réaliser ce travail sans oublier Mme Marie Abi Saab pour ses précieux conseils, Mlle Nada Mattar pour son aide dans la réalisation des analyses de sels nutritifs, MM. Benoit Beliaeff pour ses conseils en statistique et Joël Knoery pour ses judicieux avis.

Les personnes qui m'auront apporté leur aide et leur soutien me voient leur offrir toute ma gratitude. Parmi elles, M. Georges Roueiheb et Mme Leila Roueiheb, Mme Annie Tabard, Amine Noun, Nohra Noun et les pêcheurs de la famille Aassal du vieux port de Batroun.

A ma famille et ma fiancée Najoie je témoignerai plus qu'un simple merci.

Ce travail fût financé par le Conseil National de la Recherche Scientifique au Liban sans lequel cette thèse n'aurait pas vu le jour. Je remercie le personnel du CNRS et surtout M. le Président Georges Tohmé, qui s'est déplacé à Paris pour présider le jury, et M. le Secrétaire général Mouin Hamzé pour son soutien pendant ces quatre années de travail.

Résumé

La conférence de Barcelone de 1975 pour la protection de la Méditerranée s'était fixée plusieurs objectifs, dont un était la création d'un programme de surveillance de la pollution marine. Depuis, le programme MEDPOL s'est développé et a été remodelé à plusieurs reprises. Le Liban qui est parmi les signataires de la Convention de Barcelone s'est ainsi engagé à fournir des données sur la qualité de ses eaux côtières. Malheureusement, la guerre a, pendant 15 ans, paralysé tous les efforts dans ce sens. Depuis 1990, les gouvernements successifs qui se sont fixés l'objectif de reconstruire le secteur touristique, se sont intéressés aux problèmes environnementaux.

Les travaux réalisés avant et pendant la guerre sont insuffisants pour estimer l'état des écosystèmes des côtes libanaises. De plus, la situation a été modifiée par l'explosion démographique le long du littoral au cours des 10 dernières années. Dans ce contexte, la création d'un réseau de suivi de la contamination littorale est donc un objectif socio-économique vital pour le pays. L'objectif de ce travail est de collaborer à le construire.

Ainsi, le long de 50 km de côte, l'état de contamination du littoral a été évalué par la mesure de trois métaux prioritaires (cadmium, plomb et mercure) dans les eaux de surface, les eaux de rivières et les émergences karstiques, ainsi que par l'analyse d'effluents industriels. Parallèlement, l'utilisation de bioindicateurs quantitatifs a été testée. Les résultats ont permis d'identifier les sources principales et l'étendue de la contamination. Ils ont aussi permis de valider l'usage d'un bivalve (*Brachidontes variabilis*), d'un gastéropode (*Patella sp.*) et d'une éponge (*Hippospongia communis*) pour un biomonitorage. La validation a utilisé les mesures directes de métaux dans l'eau et des dispositifs de "Gel à gradient de diffusion", du type DGT.

Mots-clés: Bioindicateur, Métal trace, brachidonte, patelle, éponge, transplant, DGT, eaux côtières, Liban.

ABSTRACT

In 1975, the meeting for the protection of the Mediterranean Sea in Barcelona fixed several important objectives. One of them was the creation of National Observation Programs in order to evaluate the levels and tendencies of pollutants. Furthermore the MED-POL program has re-evaluated and developed these objectives. Lebanon has signed the Barcelona Convention and has been engaged in providing data about its coastal water quality. Unfortunately the Lebanese war, which also began in 1975, paralyzed the country for 15 years. Since 1990, successive governments in the country have fixed as an objective the reconstruction of the tourism sector. As a consequence, they became interested in the environmental problems. The studies carried out before or during the war are not sufficient to provide all the necessary data for the evaluation of contaminant levels in the Lebanese marine ecosystem especially after the demographic explosion and the absence of regulation during the war. The creation of a National Observation Net has become a vital need and a project with socio-economic interest.

The aim of this work is to establish a National Observation Net adapted to the Lebanese coast. It is constituted by an evaluation of the contamination levels of cadmium, lead and mercury along 50 km of the Lebanese coastal area by direct analysis of sea and river waters, effluents and sediments, and also by the development of quantitative biological indicators. The results allow us to evaluate and identify pollution point sources and to assess the contribution of each contamination source in the enrichment of the coastal waters by these three metals. Three bioindicators (*Brachidontes variabilis*, *Patella sp.* and *Hippospongia communis*) have been validated by comparison of their metal concentrations with metal levels found in water and by using a new technique of pure chemical concentration known as Diffusive Gradients in Thin Films (DGT). For a future network, we propose the use of the bivalve and the gastropod as passive bioindicators, and sponge transplants as active biomonitoring complementary tools.

Key words: Bioindicator, trace metal, brachidonte, patella, sponge, transplant, DGT, coastal water, Lebanon.

Liste des abréviations

ANOVA: Analysis Of Variance

AUB: American University of Beyrouth

BCS: Bureau Central des Statistiques

CDR: Conseil de Développement et de Reconstruction

CNRSL: Conseil National de la Recherche Scientifique au Liban

CNSM : Centre National des Sciences Marines

COD : Carbone Organique Dissous

COP : Carbone Organique Particulaire

DGT : Diffusif Gradients in Thin Films

EU: European Union

FAO : Food and Agriculture Organisation

IFREMER: Institut Français pour la Recherche et l'Exploitation durable de la Mer

LCC : Lebanese Chemicals Company

ME : Ministère de l'Environnement

MES : Matières En Suspension

MI : Ministère de l'Industrie

ONU : Organisation des Nations Unies

OSPAR: Oslo Paris Convention

PP : Polypropylène

PSU : Practical Salinity Unit

RNO : Réseau National d'Observation

SAA : Spectrophotométrie d'Absorption Atomique

SFA : Spectrométrie de fluorescence atomique

UNDP : United Nations Development Program

USEPA: United States Environment Protection Agency

WHO : World Health Organisation

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I: LE LITTORAL LIBANAIS : PHYSIOGRAPHIE, HYDROGRAPHIE ET ANTHROPISEMENT	7
I. Cadre géographique	8
I.1. Orographie	8
I.2. Cadre géologique	8
I.3. La zone côtière	12
I.3.1. Topographie et bathymétrie	14
I.3.2. Caractéristiques hydrodynamiques et hydrologiques	14
I.3.3. Les marées	16
I.4. Origine des eaux océaniques	17
I.5. Influence de la mer Rouge	17
I.5.1. La migration à travers le canal de Suez	17
I.6. Influence du Nil	18
I.7. Structure des masses d'eau	18
I.7.1. Contexte climatique	18
I.7.2. Température de l'eau en surface	19
I.7.3. Evolution de la température des eaux subsuperficielles	19
I.8. Salinité	20
II. Les eaux	21
II.1. Régime des précipitations	21
II.2. Les eaux de surface	22
II.3. Eaux souterraines	24
II.4. Les fleuves	24
II.4.1. Nahr el Jaouz	24
II.4.2. Nahr Ibrahim	27
II.4.3. Nahr el Kalb	29
II.4.4. Nahr Antélias	31
III. Anthropisation	32
III.1. Population	32
III.2. Industrie	33
III.2.1. Evolution du secteur industriel	34
III.2.2. Emissions de gaz	35
III.2.3. Eaux usées industrielles	35
III.3. Déchets solides	36
III.4. Qualité des eaux	37
III.4.1. Qualité des eaux de surface	38
III.4.2. Qualité des eaux côtières	39
III.5. Qualité de l'air (cas du plomb)	41
CHAPITRE II: NIVEAUX ET APPORTS DE CADMIUM, PLOMB ET MERCURE	43
I. Distribution des métaux traces dans les eaux côtières de surface	44
I.1. Localisation des stations et description du milieu	44
I.2. Matériels et méthodes	51
I.2.1. Echantillonnages et analyses	51
I.2.2. Contrôle de qualité	52

I.3. Résultats	53
I.3.1. Plomb	53
I.3.2. Cadmium	57
I.3.3. Mercure	59
I.4. Discussion	61
II. Apports fluviaux	63
II.1. Matériel et méthodes	63
II.1.1. Prélèvements et analyses	63
II.1.2. Contrôle de qualité	63
II.1.3. Présentation des méthodes statistiques	63
II.2. Résultats	65
II.2.1. Niveaux de concentration	65
II.2.2. Variations saisonnières	70
II.2.3 Coefficients de partition dissous-particulaire	74
II.4 Calculs des flux	77
II.4.1 Calculs des flux des éléments dissous	77
II.4.2 Calculs des flux d'éléments sous forme particulaire	77
III. Apports karstiques	78
III.1. Les sources	78
III.2. Concentrations	80
III.3. Les flux	81
IV. Les effluents industriels	82
IV.1. Les résultats	82
IV.2. Calcul des flux	84
V. Apports sédimentaires: les sédiments comme source de Cd, Pb et Hg pour la colonne d'eau	84
V.1. Description de la technique DGT sédimentaire	85
V.2. Matériel et méthodes	89
V.3. Distributions du Cd, du Pb et de Fe/Mn dissous dans les sédiments	89
V.3.1. Cas de Selaata (station S)	89
V.3.2. Cas du dépotoir de Dora (station D)	93
V.4. Calculs des flux à l'interface	96
VI. Apports atmosphériques (étude bibliographique)	96
VI.1. Cadmium	97
VI.2. Plomb	98
VI.3. Mercure	99
VII. Résumé-synthèse	99
CHAPITRE III: LES BIOINDICATEURS QUANTITATIFS PASSIFS	102
I. Etat des connaissances	103
I.1. Introduction	103
I.2. Les bioindicateurs en Méditerranée	105
I.3. Les bioindicateurs au Liban	106
I.4. Choix des bioindicateurs	106
I.4.1. <i>Brachidontes variabilis</i> (Fischer P., 1870) : Classe des Bivalvia, Ordre des Mytiloidea et Famille des Mytilidae.	106
I.4.2. <i>Patella vulgata</i> et <i>Patella caerulea</i> (Linnée, 1758): Classe des Gasteropoda, Famille des Patellidae	108
I.5. Problématique entourant les espèces choisies	110
I.5.1. Cas de la moule	110

I.5.2. Cas de la patelle	112
I.6. Contrôle de qualité	114
II. Variations des métaux avec la taille des organismes	115
II.1. <i>Brachidontes variabilis</i>	115
II.1.1. Croissance allométrique	116
II.1.2. Influence de la taille sur la teneur en métal	117
II.2. <i>Patella</i> sp.	119
II.2.1. Croissance allométrique	119
II.2.2. Influence de la taille sur la teneur en métaux	121
II.3. Effets d'espèces et effet de taille : leçons pour le biomonitorage	123
III. Variations géographiques	124
III.1. Les stations d'étude	124
III.2. Méthodes	127
III.2.1. Echantillonnages et analyses	127
III.2.2. Méthodes statistiques	128
III.3. Résultats et discussion	128
III.3.1. <i>Brachidontes</i>	128
III.3.2.. Patelles	135
CHAPITRE IV: LES BIOINDICATEURS QUANTITATIFS ACTIFS	142
I. Etat des connaissances sur la spongiculture	143
I.1. Les éponges au Liban	143
I.1.1. Historique	143
I.1.2. Ecologie et distribution	143
I.1.3. La spongiculture	144
I.1.4. <i>Hippospongia communis</i> (Lamarck, 1814):	
Classe des Demospongiae, Ordre des Dictyoceratida et Famille des	
Spongiidae	148
I.1.5. Problématiques entourant le choix de l'éponge comme	
bioindicateur	150
II. Matériel et méthodes	153
II.1. D'un site moins pollué vers un site plus pollué	154
II.2. D'un site plus pollué vers un site moins pollué	158
III. Résultats	159
III.1. Variabilité intra-espèce	159
III.1.1. Matériel et méthodes	159
III.1.2. Résultats et discussion	160
III.2. Résultats des transplants	164
III.2.1 Transfert d'un milieu contaminé vers	
un milieu plus contaminé	164
III.2.2 Transfert d'un milieu contaminé vers	
un milieu moins contaminé	166
III.2.3. Discussion	171
III.3. Comparaison entre les DGTs eau et les éponges	172
III.3.1. Contexte et objectifs	172
III.3.2. Méthodologie	172
III.3.3. Analyses des DGT et contrôle de qualité	173
III.3.4. Résultats et discussion	173
III.3.5. Facteurs de bioconcentration	177

III.3.6. Conclusions sur l'utilisation des DGT et des transplants d'éponges	179
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	180
ACQUISITIONS PERSONNELLES ET ASPECTS SOCIO-ECONOMIQUES	187
BIBLIOGRAPHIE	190
ANNEXE I	205
ANNEXE II	210
ANNEXE III	229

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Le présent travail constitue une étude pilote pour l'établissement d'un programme de suivi de la contamination chimique du littoral libanais. La surveillance de la qualité de l'environnement peut se faire suivant deux approches complémentaires : (i) la détection des contaminants et leur quantification, et (ii) l'évaluation de leurs effets sur les organismes vivants. Aucune de ces approches ne suffit pour fournir des informations complètes sur l'état de l'environnement. Pour répondre à la seconde question, qui relève de l'écotoxicologie, de nombreux biotests et biomarqueurs ont été développés. Pour répondre à la première, au travers d'une approche biogéochimique, on associe l'étude des niveaux de concentration et l'évaluation des apports. Cette thèse est construite autour de cette dernière approche appliquée au contexte du littoral libanais. Sans être complète, elle est indispensable à l'évaluation de la qualité de l'environnement. Son originalité réside à la juxtaposition de (i) l'évaluation des niveaux de concentration dans les eaux côtières, (ii) l'évaluation des apports par les cours d'eau et effluents liquides de sources terrigènes et (iii) la recherche d'organismes indicateurs quantitatifs pouvant servir comme support pour un éventuel réseau national d'observation de la qualité du littoral libanais.

Le développement industriel, agricole et urbain est accompagné inévitablement par des problèmes de pollution de l'environnement aquatique. En effet, du fait de l'activité humaine, plusieurs milliers de substances chimiques arrivent à l'Océan *via* l'atmosphère ou les eaux continentales exorétiques. Quelques-unes de celles-ci, comme les pesticides et les radioéléments artificiels, sont étrangères au milieu marin; d'autres existent déjà naturellement mais leurs concentrations sont altérées par l'intervention humaine. C'est le cas, par exemple du plomb dans les eaux côtières dont la concentration a varié avec les changements dans l'utilisation de ses dérivés tétra-éthylés ou méthylés dans l'essence des voitures.

L'impact de ces substances sur l'environnement est complexe, tant leurs actions toxiques peuvent être directes ou indirectes sur les individus, les populations ou les écosystèmes, tant aussi les phénomènes de synergie sont possibles et les déclenchements des effets complexes (Devauchelles, 2002). Bien sûr, le rôle de l'excès de sels nutritifs dans l'eutrophication est maintenant largement documenté; mais celui d'autres composés chimiques sur la vie aquatique est encore très mal connu (e.g., WHO and EU report on "Eutrophication and health").

Cette situation a amené à diversifier les approches permettant d'appréhender l'état de la pollution des milieux aquatiques. Diverses stratégies ont été développées et mises en œuvre depuis la fin des années 70 (Goldberg, 1976). Elles concernent des approches complémentaires: les unes en écotoxicologie proprement dite et les autres à caractère biogéochimique dont le but est l'évaluation de la contamination, c'est-à-dire l'importance de la dissémination de l'apport anthropique. En d'autres termes, il s'agit d'évaluer l'état du milieu (ou de qualité du milieu ou encore du degré de détérioration du milieu) sans référence *a priori* aux effets biologiques induits par les changements anthropiques. En effet, des accidents, comme celui de Minamata (intoxication mortelle de population par la consommation de produits marins) et le déclin de la population des pélicans d'Anacapa (effet sur la reproduction) étaient imprévisibles au moment de leur occurrence, les rôles respectifs du méthylmercure et du DDT dans les

maladies neurologiques et l'amincissement des œufs n'étant pas connus. La connaissance des variations des concentrations de ces substances dans l'environnement aurait probablement permis d'orienter la recherche des causes des perturbations observées. Un suivi des apports de substances anthropiques est donc important même en absence d'effets toxiques avérés sur les individus ou les écosystèmes.

Le manque de souci dans le passé à propos des décharges de produits hautement toxiques dans le milieu côtier, est attribué à l'hypothèse selon laquelle les océans sont des réceptacles à dilution et/ou à enlèvement infinis. Aujourd'hui ce concept n'est plus toléré. On parle de capacité d'acceptation d'un milieu, on définit des normes ou valeurs-guides de rejets ou de concentration. Pour les fixer, une connaissance des niveaux et des apports de contaminants chimiques est nécessaire. La concentration d'un élément ou d'une substance à elle seule ne renseigne pas suffisamment. Dans une optique de gestion, il faut connaître les sources principales de contamination et déterminer leur temps de séjour dans le milieu¹.

C'est dans cette optique que se situe notre travail. **Il s'agit d'évaluer l'état de la qualité d'un milieu littoral, celui du Liban entre Beyrouth au Sud et Selaata au Nord, en étudiant des contaminants métalliques prioritaires (Cd, Pb et Hg) et de proposer une stratégie de suivi.** Le choix de ces trois éléments repose, tout d'abord, sur leur ubiquité en tant que contaminants chimiques (Calatrese, 1981) et leur toxicité (Sadiq, 1992) qui justifient leur présence sur les listes des contaminants prioritaires des conventions et réglementations internationales (OSPAR, UE, USEPA, etc.)². Durant les 30 dernières années, la plupart des pays occidentaux ont introduit des programmes de contrôle des rejets en particulier dans les milieux aquatiques. De leur côté, les pays en voie de développement contrôlent à un degré bien moindre les sources de contamination (Philips et Rainbow, 1993). Le constat est général: la connaissance des apports au milieu côtier est nécessaire pour une nation désireuse de conserver et gérer durablement ses ressources marines. La protection des zones côtières est, en effet, un des enjeux majeurs pour les pays possédant une façade maritime. Afin de connaître l'évolution de la contamination chimique côtière, des programmes de suivi (ou de "monitorage") ont été mis en œuvre un peu partout dans le monde. Les scientifiques ont proposé des stratégies pour estimer les quantités de substances et éléments présents et introduits dans le milieu marin de sources anthropiques et naturelles. C'est ainsi qu'ont été mis en place des programmes de suivi qui prennent en considération les produits xénobiotiques (le plus souvent organiques) mais aussi les métaux traces (métaux lourds) (voir par exemple les Réseaux de la NOAA aux Etats-Unis et le Réseau d'observation de la qualité des eaux en France: www.ifremer.fr/envlit/surveillance/). **Le choix dans notre étude du cadmium, du plomb et du mercure est dicté par leur toxicité reconnue par leur présence sur les listes prioritaires internationales (Annexe I).**(voir en particulier la Convention de Barcelone pour la Méditerranée : (www.planetecologie.org / *ENCYCLOPEDIE / Droit / 3CONVENT / 6BARCELO / 0barcelo.htm*).

¹ Le temps de séjour de ces substances chimiques dans le milieu marin, ou dans d'autres systèmes géologiques, est un paramètre critique qui peut être estimé par un modèle simple dans lequel le milieu est considéré comme un large réservoir des matériaux continentaux mobilisés par le vent, les fleuves, l'action anthropique littorale, etc., et exportés ou immobilisés (principalement par la sédimentation). De là, dans un système à l'état stationnaire, le temps que passe une substance chimique dans le milieu marin est donné par le rapport entre la quantité totale de substance dans ce milieu (A) et le flux total entrant ou sortant (B). Cette période s'appelle 'le temps de résidence' = A/B.

² voir Annexe I

L'estimation du niveau de contamination peut être atteinte par la mesure des concentrations des contaminants et l'évaluation de leurs variations dans divers compartiments du milieu. Les formes dissoutes sont mesurables directement dans l'eau après filtration ou dans les eaux porales des sédiments déposés; les formes particulaires par l'analyse de la matière en suspension ou du sédiment; les formes biodisponibles par l'analyse des organismes marins.

Dans le cas des formes dissoutes, plusieurs problèmes existent pour établir des niveaux de contamination. Les concentrations de la plupart des métaux sont en effet très faibles, de l'ordre, voire de la fraction du nanogramme par litre. Ceci rend les techniques de mesures compliquées et augmente les risques de contamination au moment de l'échantillonnage et de l'analyse. Il est maintenant prouvé que tous les résultats des dosages de métaux traces avant 1975 ne sont pas fiables en raison de graves problèmes de contamination des échantillons (Wong et al., 1983 ; Burton et Statham, 1990). Même si ces problèmes analytiques ont été surmontés par l'utilisation des techniques "ultra-propres" dans l'échantillonnage, la quantification des métaux comme un outil de contrôle régulier souffre d'autres inconvénients. Elle ne permet pas de tenir compte, voire d'intégrer, la variabilité spatio-temporelle des concentrations (en particulier dans les estuaires du fait des changements des débits fluviaux et des marées), et aussi elle ne renseigne pas sur les concentrations des espèces chimiques biodisponibles (le dosage ne concernant le plus souvent que la totalité des espèces chimiques présentes dans l'eau).

Pour pallier le premier de ces inconvénients, des techniques de pré-concentration *in situ* ont été développées. Il s'agit en particulier de la méthode utilisant les gels de diffusion, ou « Diffusive Gradient in Thin Films », dites "DGT" (Davison et al., 1995). Pour pallier le second, Philips (1980) et Waldichuck (1985) proposent que seule la mesure de la concentration des contaminants dans les organismes peut renseigner sur leur biodisponibilité réelle. C'est le principe de l'utilisation des « bioindicateurs quantitatifs », sur lequel sont développés en particulier le programme de "Mussel Watch" aux Etats-Unis et du RNO en France.

Dans le présent travail sur le littoral libanais, sont adaptées et appliquées plusieurs de ces méthodes : celle du dosage de métaux traces dans l'eau par des techniques ultra-propres classiques, de l'utilisation de DGT et de bioindicateurs quantitatifs "passifs" (populations résidentes de mollusques benthiques) et "actifs" (usages de transplants d'éponges)³. La zone côtière constitue 10 % de la surface océanique totale et inclut les estuaires, les lagons et les eaux marines des plateaux continentaux. La zone côtière reçoit les apports continentaux *via* les rivières et les eaux souterraines, le lessivage et ruissellement littoral, l'atmosphère et les effluents industriels et urbains. Cette zone est aussi l'endroit où l'on trouve une forte activité biologique; la production primaire en particulier, qui constitue la base des réseaux trophiques, est très intense dans cette zone. La vie aquatique y influence fortement le sort des substances chimiques d'origine continentale. Certains organismes ont la capacité d'accumuler ces substances, en particulier les métaux divalents (parmi lesquels le Cd, le Pb et le Hg), à partir de l'eau ou de leur nourriture

³ Les qualificatifs «passifs» et «actifs» ne font pas référence à la biologie des organismes mais à la mise en œuvre des ces outils de surveillance. De même le qualificatif de « quantitatif » n'exclut pas pour autant que les indicateurs dits « qualitatifs » (mesurant les effets biologiques) ne puissent fournir des résultats quantifiables.

de facteurs pouvant aller de 10^3 à 10^7 . Par conséquent, les organismes marins peuvent être des agents d'accumulation et de transport des substances anthropiques qui traduisent l'état de contamination du milieu.

La bordure littorale libanaise constitue un réceptacle des rejets urbains et industriels contenant une grande variété de contaminants chimiques. Ce milieu et les ressources qui lui sont associées constituent un enjeu national majeur en matière d'économie et de santé publique alors que le Liban tente, depuis maintenant une décennie, de retrouver sa place sur la carte touristique mondiale. La progression phénoménale des habitations sur le littoral a augmenté la pression sur le milieu marin qui subit en de nombreux endroits des perturbations liées à la contamination des compartiments biotiques et abiotiques. En raison de ce constat, une volonté est apparue au niveau national pour protéger l'environnement dans l'optique d'une conservation du patrimoine pour les générations futures. La protection du milieu marin nécessite un contrôle des apports à la mer, la gestion des ressources et la surveillance de la qualité des eaux littorales. C'est dans ce dernier volet que s'insère notre travail de recherche doctorale.

L'organisation de réseaux de surveillance de la contamination au niveau national permet de répondre à trois questions majeures:

- Quel est l'état de perturbation, il y a-t-il détérioration ou amélioration de la qualité des eaux littorales et des écosystèmes associés?
- Les changements observés sont-ils la conséquence de perturbations anthropiques ou climatiques?
- Quelles sont les actions à mener en termes de préventions, en cas d'altération du milieu marin?

La mise en place de réseaux de surveillance de la qualité des eaux littorales nécessite l'organisation de programmes scientifiques capables d'estimer l'état général de santé du milieu, d'identifier les causes de perturbations et d'obtenir une évaluation globale de la qualité du milieu. Pour cela plusieurs thèses sont entamées en même temps dans le Centre National des Sciences Marines au Liban en coopération avec les différentes universités et centres de recherche français. Notre travail fait partie de ce programme scientifique et ceci en collaboration avec l'Université Denis Diderot (Paris 7) et l'Institut français pour l'exploitation durable de la mer (IFREMER). Il traite spécifiquement de la contamination par les métaux traces, en particulier mercure, cadmium et plomb, et se propose d'étudier la possibilité d'utiliser des bio-indicateurs dans un réseau de surveillance.

Le présent travail est divisé en six grandes parties. Après cette introduction, le premier chapitre présente les caractéristiques principales du littoral libanais, incluant une description de la physiographie, du contexte géologique et hydrologique ainsi que un inventaire des activités humaines observées et de quelques unes de leurs conséquences sur l'environnement littoral. Puis viennent les chapitres qui constituent l'essentiel de la recherche, à commencer par le chapitre 2 qui traite des niveaux de concentration et des apports en Cd, Pb et Hg au littoral. En s'appuyant sur les résultats originaux obtenus durant les trois ans de ce travail, il décrit la distribution des concentrations en métaux dans les eaux côtières de surface, ainsi que dans les eaux interstitielles des sédiments; il expose aussi les résultats des calculs d'apports fluviaux et karstiques sous-marins, ainsi que la composition de quelques effluents notables. Les apports atmosphériques y sont présentés sur la base de données de la

littérature. Le chapitre 3 expose les résultats d'une étude sur deux espèces de bioindicateurs quantitatifs dits « passifs » (espèces indigènes), accompagnée d'un justificatif des choix de ces espèces. Il comporte aussi une étude des variations des teneurs en métaux chez ces organismes selon leur taille, leur état physiologique, et leur emplacement. Le chapitre 4 présente les résultats sur bioindicateurs quantitatifs dits « actifs » qui consiste en une étude de faisabilité de l'utilisation de transplants d'éponges. Il comprend une comparaison entre cette technique et celle utilisant les dispositifs de préconcentration chimique *in situ*, appelés DGTs (Diffusive Gradients in Thin Films). La dernière partie est consacrée à tirer les conclusions des études précédentes dans l'optique de la définition d'une stratégie de suivi de la contamination chimique le long des côtes libanaises. La bibliographie et les annexes contenant les principales propriétés des trois éléments étudiés (annexe I), méthodes analytiques utilisées (annexe II), les enquêtes sur le terrain et les données brutes terminent ce mémoire (annexe III).

CHAPITRE I
LE LITTORAL LIBANAIS :
PHYSIOGRAPHIE, HYDROGRAPHIE ET
ANTHROPISATION

CHAPITRE I

LE LITTORAL LIBANAIS : PHYSIOGRAPHIE, HYDROGRAPHIE ET ANTHROPISATION

Ce chapitre constitue une synthèse bibliographique des principales données disponibles sur les contextes physiographique, géologique, hydrographique et océanographique du littoral libanais. Sont aussi incluses des données concernant les principales sources de contamination identifiées.

I. CADRE GEOGRAPHIQUE

I.1. Orographie

Le Liban fait partie d'une chaîne de montagne parallèle à la côte orientale de la Méditerranée. Elle est grossièrement orientée NNE-SSW et s'étend de la Haute Galilée au Sud (Palestine) pour venir buter contre les monts Taurus au Nord (Turquie) (Sabbagh, 1964). Dans cette chaîne, le Liban occupe une petite superficie et se place entre 39° 00" et 40° 65" de longitude E, et 36° 70" et 38° 60" de latitude N. Sa forme est allongée, il a 200 km de longueur et une largeur moyenne de 50 km, ce qui fait une superficie de 10 452 km². Il est limité au Nord et à l'Est par la Syrie, au Sud par la Palestine et à l'Ouest par la Méditerranée. Malgré sa petite superficie, le Liban se divise en quatre zones principales à climats différents. Elles sont orientées NNE-SSW et situées de l'ouest à l'est comme suit :

- la zone côtière
- le Mont Liban
- la plaine de la Békaa
- la chaîne de l'Anti-Liban avec la frontière libano-syrienne sur ses crêtes.

I.2. Cadre géologique

Comme déjà cité, le Liban est divisé en 4 parties : la zone côtière, le Mont-Liban, la plaine de Békaa et l'Anti-Liban. Nous nous limitons à l'étude des deux premières parties vu leur influence directe sur les apports de métaux traces *via* les fleuves, les sources d'eau douces et la sédimentation.

La surface de la couche jurassique est de 1100 km² dont 600 au niveau du Mont-Liban (Rapport ONU, 1982), et celle des roches du crétacé est de l'ordre de 4200 km² (soit 35 % de la surface du Liban) dont 3000 au niveau du Mont-Liban. Les roches éocènes couvrent 200 km² de la plaine de la Békaa tandis qu'on trouve le basalte dans le nord du pays (figure I.1).

La plupart des formations géologiques du sol libanais viennent des sédimentations marines entre le Jurassique et le Quaternaire. La puissance de ces formations sédimentaires connues depuis le jurassique moyen jusqu'à la fin du tertiaire est de l'ordre de 5000 m (figure I.2). Il est certain que la puissance totale sera d'autant plus grande que dans les couches les plus anciennes reconnues, aucun signe de la proximité du socle cristallin n'a été signalé. Ceci est dû à la présence d'un fossé libanais qui couvrait en permanence l'ensemble du pays depuis les formations les plus anciennes jusqu'au miocène (Sabbagh, 1964). La série stratigraphique se termine par un épisode orogénique très important : contrairement aux pays voisins,

particulièrement la Syrie, où le Miocène se développe et où les formations sous-jacentes présentent une épaisseur très réduite par rapport au Liban.

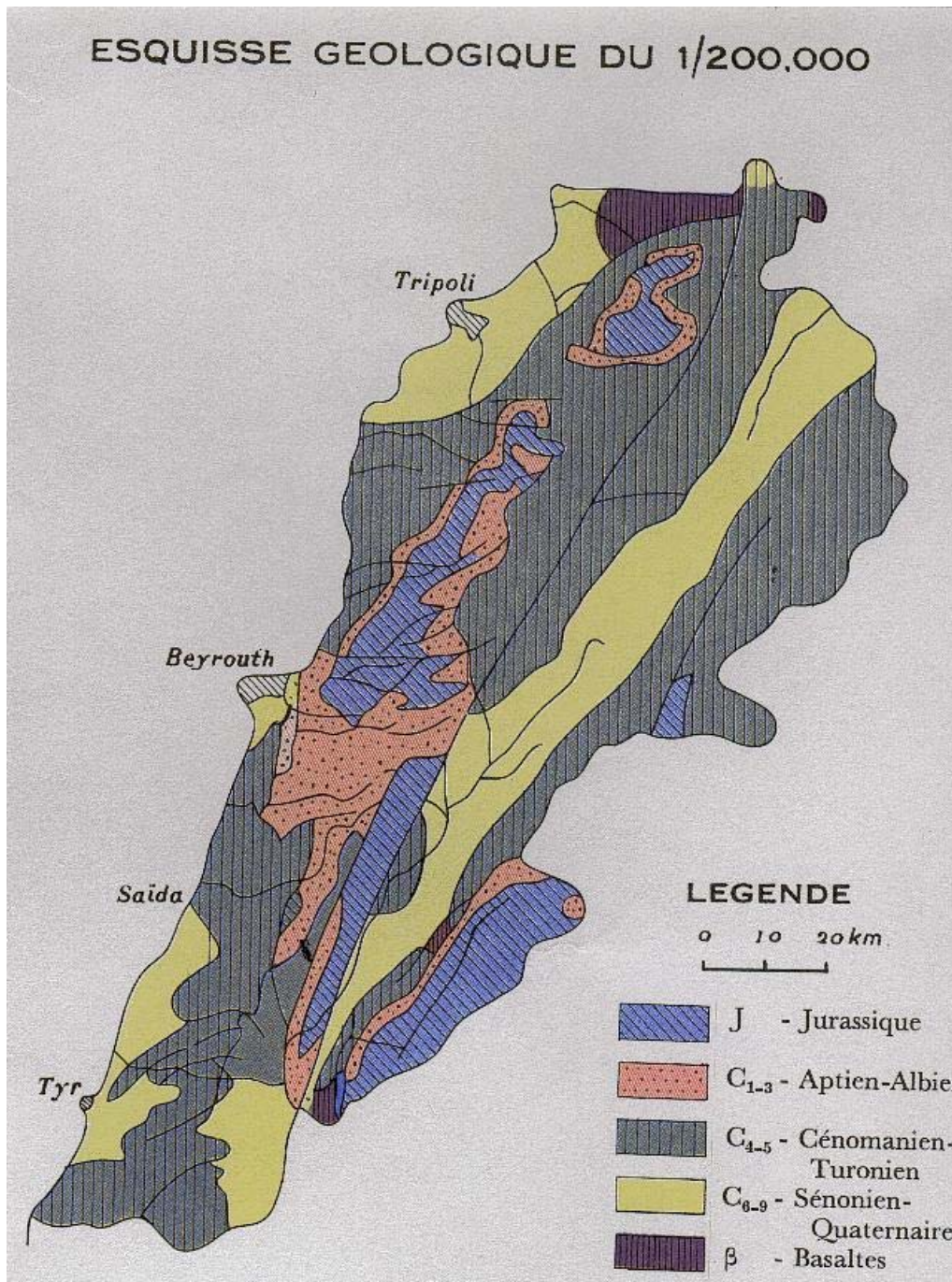


Fig. I.1 : Carte géologique générale du Liban

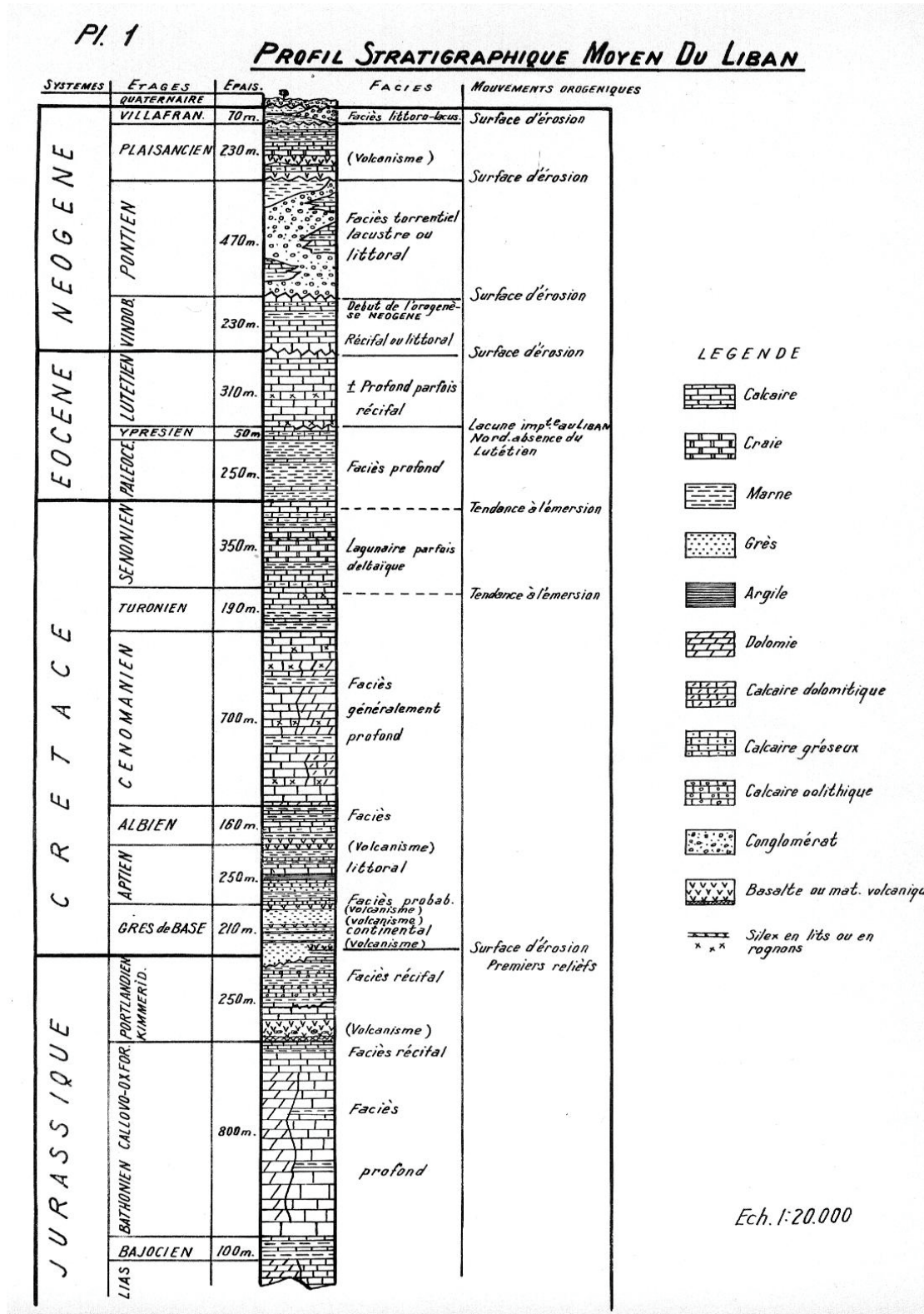


Fig. I.2 : Profil stratigraphique du Liban

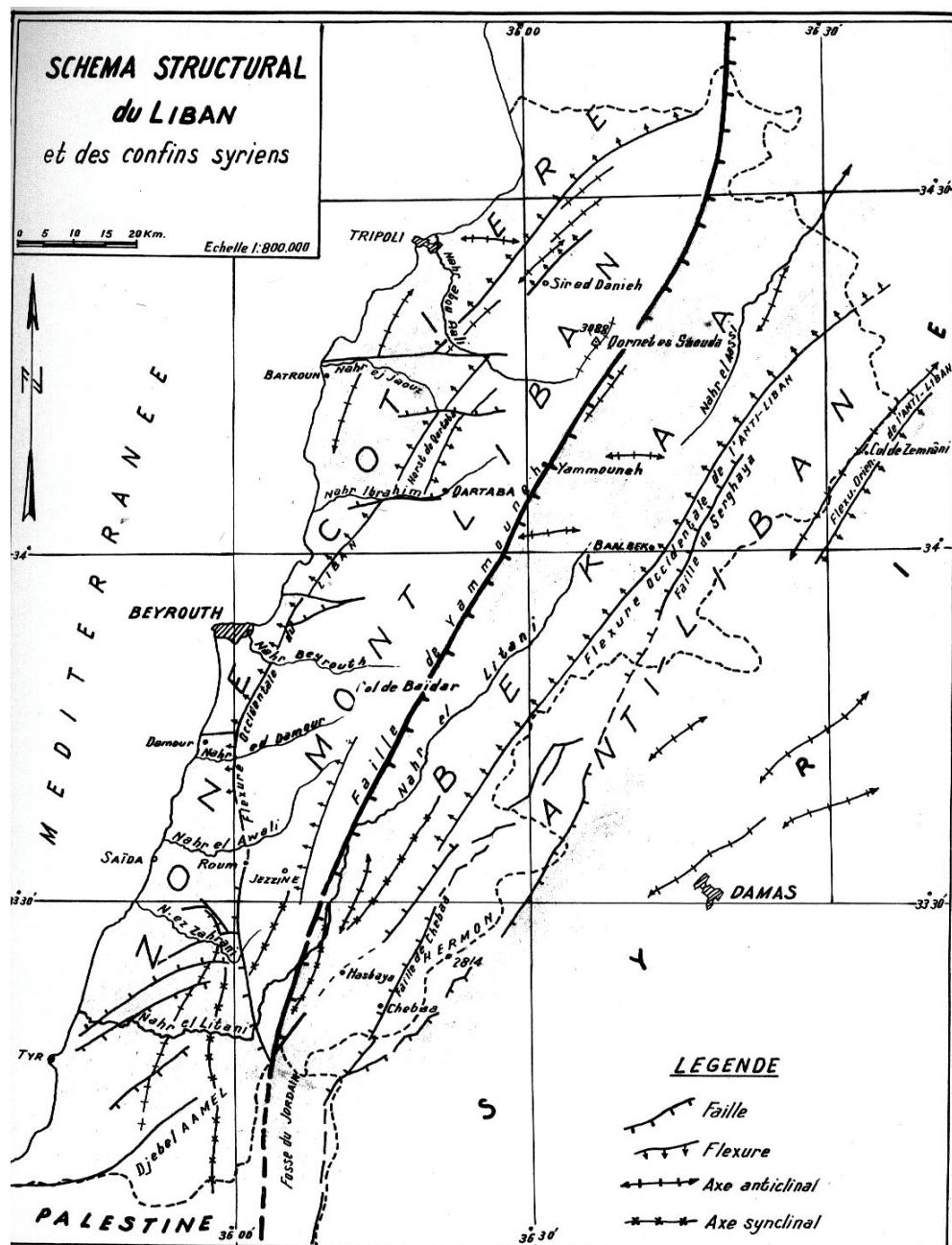


Fig. I.3 : Schéma structural du Liban

La zone côtière est le domaine de failles secondaires transversales E-W au Nord et des failles obliques SSW-NNE dans sa partie sud. La plus grande partie est occupée par le Crétacé et le Tertiaire. L'ensemble des couches s'incline vers le NW pour lui donner l'aspect d'un long monoclinale limité à l'est par la flexure occidentale du Mont-Liban (figure I.3).

En allant de l'Ouest vers l'Est, la deuxième unité est représentée par le Mont-Liban. Orienté NNE-SSW, sa superficie est occupée par le Jurassique et le Crétacé. Il prend naissance à la frontière Libano-Palestinienne au sud et se trouve limité à l'ouest par sa flexure occidentale, tandis que la grande faille de Yammouneh (accident majeur) trace sa limite orientale avec le fossé d'effondrement dit, La Békaa.

L'originalité des sols du Liban peut s'expliquer par les particularités de la paléogéographie, notamment par son paléo histoire géotectonique active, de l'évolution de son climat et de l'agriculture pratiquée. Ces facteurs conduisaient à une géomorphologie dénudée du territoire. Les couches les plus anciennes formant les substrats des sols du Liban sont les roches jurassiques, représentées par les masses calcaires. Les roches du Crétacé couvrent la plus grande superficie (Darwich et al, 1988). Dans le Crétacé, les grès de Base à forte teneur en Fe_2O_3 et Al_2O_3 , ainsi que l'Aptien (grès à argile, marnes et calcaires jaunâtre très fossilifères), le Cénomanién, Turonien (dolomites, calcaires et macro-calcaires) et le Sénonien (calcaire, marne et argile à silex). Les dépôts du Tertiaire sont représentés par le complexe de roches sédimentaires à partir de l'éocène jusqu'au Pliocène. Le Quaternaire est formé d'un dépôt discontinu le long de la zone côtière. Il est essentiellement représenté par les dépôts alluviaux et colluviaux.

I.3. La zone côtière

La région littorale du Liban présente une incontestable originalité. Bordant la partie la plus chaude de la méditerranée, séparée du désert arabo-syrien par un double écran montagneux, mais largement ouverte aux vents et à la houle du secteur Ouest, elle est caractérisée par un climat méditerranéen à deux saisons très tranchées -hiver fortement arrosé, été long et sec, avec parfois une nuance chaude due surtout à la douceur des hivers qui favorise les phénomènes à affinités tropicales, tels que les terrasses à vermetes et les cimentations par précipitation de carbonates (Sanlaville, 1977).

Mais parallèlement, la zone littorale subit plus ou moins intensément l'influence de la montagne voisine d'où descend une douzaine de rivières permanentes et un grand nombre d'oueds, dont la puissance a été parfois considérable à certaines époques. La brutalité du contact entre la côte et l'intérieur est en effet l'un des caractères géographiques de ce domaine.

Toute la partie septentrionale de la côte est limitée à l'est par des montagnes plus ou moins élevées couvertes de neige pendant une bonne partie de l'année, ce qui fait que la fonte de la neige pendant les mois de mars et avril contribue à alimenter les fleuves qui se jettent dans la mer. Ce n'est qu'au sud de Beyrouth que la plaine littorale s'élargit peu à peu, les montagnes s'abaissent progressivement et la côte devient basse et sableuse; ces montagnes elles-mêmes disparaissent pour constituer une immense plaine qui se poursuit ensuite jusqu'au Nil et au delà (Gruvel, 1931). Emery et Georges (1963) donnent une description détaillée des positions et caractéristiques des différents rivages de la côte libanaise.

Située au pied de ce puissant massif montagneux, cette côte est, paradoxalement, basse ou simplement formée de modestes falaises baignées par une mer peu profonde. Elle se montre en cela très différente de la Provence calcaire, par exemple, dont les majestueux escarpements plongent directement dans la mer.

Les basses pentes de la montagne et les plateaux périphériques présentent une succession remarquable de surfaces et de replats étagés. Ceux-ci portent des dépôts marins littoraux. La lithologie révèle une grande monotonie, puisque partout le rivage est taillé dans des roches carbonatées.

Le littoral présente une orientation générale SSW-NNE grossièrement parallèle à la ligne du Mont-Liban. Il est peu accidenté et sur une carte à petite échelle, semble

presque rectiligne, surtout dans le sud ; aussi la longueur de la côte est-elle fort modeste : 238 km.

On compte seulement 3 presqu'îles : la pointe rocheuse de Beyrouth, la plus vaste, et les avancées sableuses de Tripoli et de Sour (Tyr). Ailleurs, les caps, appelés ras, s'individualisent assez mal. Les baies sont petites : les plus vastes sont, d'une part, la baie de Saint-Georges, au nord de la presqu'île de Beyrouth, et la baie de Chekka, l'une et l'autre relativement bien protégées des vents du SW et d'autre part la baie de Jounieh, aux lignes très harmonieuses et la baie de Aakar, à très grand rayon de courbure, se développant surtout en territoire syrien. Ailleurs on ne trouve que des baies de poche dessinant de faibles rentrants entre deux ras ou encore des criques minuscules comme celles du port de Byblos. Enfin, tout au long de la rive orientale de la méditerranée, les îles sont presque inexistantes et se réduisent à de petits îlots en face de Saida et Tripoli. Au total cette côte est donc très peu accidentée et très ouverte et dépourvue d'abris sûrs ; elle est frappée de plein fouet par les vents dominants du secteur Ouest.

Fait paradoxal dans ce pays montagneux élevé et accidenté, la côte n'est guère escarpée. Les vraies falaises sont rares et ne dépassent qu'exceptionnellement les 30m de hauteur par exemple à Beyrouth en face de la Grotte aux pigeons et de part et d'autre de Byblos ainsi qu'entre Chekka et Batroun (Ras Chakkaa).

La plaine côtière, lorsqu'elle existe, est toujours étroite et l'on passe très vite à la montagne par une succession de replats en gradins qui accueillent villages et cultures. Si les grandes falaises sont exceptionnelles, en revanche la côte est généralement rocheuse et découpée, formée d'un modeste trottoir bordé par une petite falaise d'un à quelques mètres de hauteur.

De Tripoli au nord à Saida au sud, la côte est rocheuse et déchiquetée bordée parfois par d'assez hautes falaises (Sanlaville, 1977). Une plaine littorale, discontinue, étroite et exiguë, se loge au fond des baies, bordée d'un cordon de galets ; ces galets sont essentiellement formés de dolomites calcareuses dérivées des affleurements de la couche cénomanienne, cependant on remarque la présence de galets basaltiques surtout au nord de Tripoli. Leur forme ne diffère pas des autres plages au monde : sphéroïdes tout près de l'eau et discoïdes un peu plus en haut de la plage. Au sud de Beyrouth on remarque l'occurrence des pierres ponce et des agrégations sablonneuses surtout après les tempêtes (Emery, 1963). Ce n'est qu'au sud de Beyrouth et à Chekka au Nord que se développent des plages sableuses accompagnées d'une petite accumulation dunaire. L'analyse de ces sables montre que la granulométrie varie entre 0.27 mm au sud et 0.17 au Nord. Cette tendance peut être considérée comme un indicateur du déplacement du sable vers le Nord suivant la direction du courant général de la méditerranée orientale. Le contenu en carbonate de calcium (et carbonate de magnésium) oscille autour de 31 % et il est constitué de fragments de coquilles et de grains de calcaire provenant des affleurements côtiers. Le reste est constitué de quartz (entre 30 et 60 %) et de minéraux lourds (entre 10 et 30 %), essentiellement des hématites (70 %) suivies par les titan augites, les rutiles, les tourmalines, les augites et les monazites.

Au sud de Saida et au nord de Tripoli la côte n'est rocheuse qu'au niveau des caps. Ailleurs, basse, plate et sablonneuse, elle borde une plaine côtière étroite sans doute, mais pratiquement continue.

La côte libanaise, comme celle de la Méditerranée méridionale et orientale, est marquée par un marnage très faible, semi-diurne en général. D'une amplitude de 10 à 40 cm au plus, il est sensible au vent – comme le Khamsine – un vent d'est qui fait remonter le niveau de la mer de 10 à 20 cm en mai – et à la pression atmosphérique. La zone intertidale est ainsi de hauteur réduite, et en dehors des périodes de forte houle, l'interface entre la mer et le rivage est localisée sur un domaine d'étendue restreinte et constante.

Par ailleurs, l'état de la mer est caractérisé, même par temps calme, par une houle de beau temps, régulière, de faible amplitude, et souvent diurne. Observée surtout en période estivale, elle asperge les terrasses de l'étage médiolittoral alors même que l'évaporation est maximale, activant par-là les processus de corrosion tout en permettant la survie des peuplements. Par contre, pendant l'hiver, sur cette côte très peu abritée, la violence des vagues entraîne l'érosion mécanique des terrasses. Seule la période de septembre à novembre est une période de calme, où les terrasses émergées se dessèchent (Tohmé et Tohmé, 1985).

1.3.1 Topographie et bathymétrie : un plateau continental étroit

La structure des fonds marins de la côte est très mal connue, mais du fait de la géologie et le relief de la région dont on vient de citer quelques caractéristiques, les fonds marins sont fort accidentés et présentent des véritables canyons sous-marins, de sorte que l'isobathe de 100 m passe souvent à moins d'un mille de la côte entre Beyrouth et Tripoli (Gruvel, 1931). Des relevés bathymétriques réalisés à l'échosonde par Plannenstiel (1960) et Emery et al. (1966) révèlent généralement un plateau continental étroit (3-5 km en moyenne) jusqu'à l'isobathe 200 m, il est de 8 à 10 km au sud et de 20 km au nord ; la profondeur moyenne du plateau est comprise entre 20 et 40 m (Goedicke, 1972) et la pente est parallèle à la côte jusqu'à 1100 à 1400 m de profondeur, distante de 25-30 km de la côte avant d'atteindre la plaine abyssale. Dans une étude géologique et bio géologique de la région, Por (1978) note en général que le plateau continental de tout le bassin levantin est en général étroit, de Port Saïd jusqu'au environ de Haïfa, il continue ainsi tout le long de la côte syrienne.

Le fait que le plateau continental est étroit est un des facteurs physiques contribuant à l'oligotrophie du bassin oriental qui réduit le phénomène de recyclage nutritionnel effectué par une association benthopélagique (Berman et al., 1984).

1.3.2 Caractéristiques hydrodynamiques et hydrologiques

Mouvements de l'eau de mer

Les premières études océanographiques, dans le bassin levantin ont été reportées par Lukseh et Wolf (1892-1894) et Natterer (1892-1894). Ces études ont été suivies par celles de Nielson (1912), Liebman (1953), Pollack (1951), Oren (1952) et McGill (1961). Les premières données océanographiques, sur la côte libanaise, ont été publiées par Gruvel (1930-1931), Lacombe et Tchernia (1959) durant la mission Calypso en octobre 1956 dans les stations 174 et 175, Rouch (1945), Emery et Georges (1963), George et al. (1964), et finalement Abboud et al. (1981). En se basant sur ces données publiées, on va essayer de donner un schéma général de l'océanographie de la côte libanaise.



Fig. I.4 : Direction et vitesse des principaux courants de surface méditerranéens

Les courants de surface généraux et locaux

La Méditerranée reçoit des fleuves, qui y débouchent, le tiers du volume d'eau qu'elle perd par évaporation (Ahmad, 1972). En conséquence, un courant de surface arrive de l'océan atlantique en passant par le détroit de Gibraltar. La majeure partie de cette eau circule vers l'est parallèlement à la côte nord africaine mais perd de force au fur et à mesure qu'elle pénètre plus vers l'est. Après son passage par le cap bon en Tunisie ce courant continue vers le sud-est en direction de la partie nord de la côte Libyenne (figure I.4). Il se dirige vers l'est à la hauteur des côtes égyptiennes pour tourner brusquement vers le nord parallèlement aux côtes palestiniennes puis libanaises et syriennes. En arrivant au Liban, le courant devient faible et variable et dépend beaucoup du vent qui peut parfois le retourner vers le sud.

L'existence des eaux atlantiques est démontrée sur la côte palestinienne (Oren, 1970). L'intensité du courant et la quantité d'eau qui atteint la côte levantine dépendent de son écoulement à travers le détroit de Gibraltar. La direction du courant est fonction de la pression atmosphérique sur la partie occidentale de la Méditerranée. Le gradient de la pression atmosphérique entre le bassin occidental et oriental détermine le débit d'écoulement de l'eau dans la direction du bassin oriental. En général, sur le bassin oriental, la pression atmosphérique est toujours inférieure à celle régnant sur le bassin occidental, par conséquent, un courant vers l'Est est alimenté en permanence. Sa vitesse peut dépasser occasionnellement 1 nœud (1852 m/h).

La prédominance nord du courant méditerranéen général est surtout pendant la période qui s'étend de décembre jusqu'en juillet (S.O.G.R.E.A.H., 1965). Dans la région située au nord de Beyrouth, particulièrement dans la baie de Jounieh, les courants passent de l'est en ouest et d'ouest en est suivant la topographie régionale.

Parmi les différents facteurs responsables de la dispersion des matières en suspension et de la contamination, le vent occupe la place principale. En effet, le vent contribue énormément à la poussée de la matière en suspension vers la côte créant des zones où s'entassent différents objets d'usage domestique rendant la côte impropre aux loisirs. Une observation personnelle confirme les données déjà établies, à savoir que les vents

et les courants associés au vent, dans la zone comprise entre le port de Beyrouth et l'embouchure du fleuve El Kalb, entraînent l'accumulation d'ordures ménagères tout le long de la côte, ceci malgré le changement journalier de la direction et de la vitesse des vents qui vont du sud-est au sud-ouest, de telle sorte qu'on assiste à un phénomène, *a priori* paradoxal, d'accumulation continue des ordures et des objets flottants tout le long de la journée. De même un phénomène parallèle se produit au large des côtes libanaises, dans le secteur de Beyrouth et dans la région de Jounieh: les courants du large y sont parallèles aux courants côtiers. Le courant dans ces régions a une valeur comprise entre 0.2 et 1.4 nœuds (Ghorra, 1983). La figure I.5. donne les plus importantes caractéristiques de la circulation générale à Beyrouth et dans la région de Jounieh.

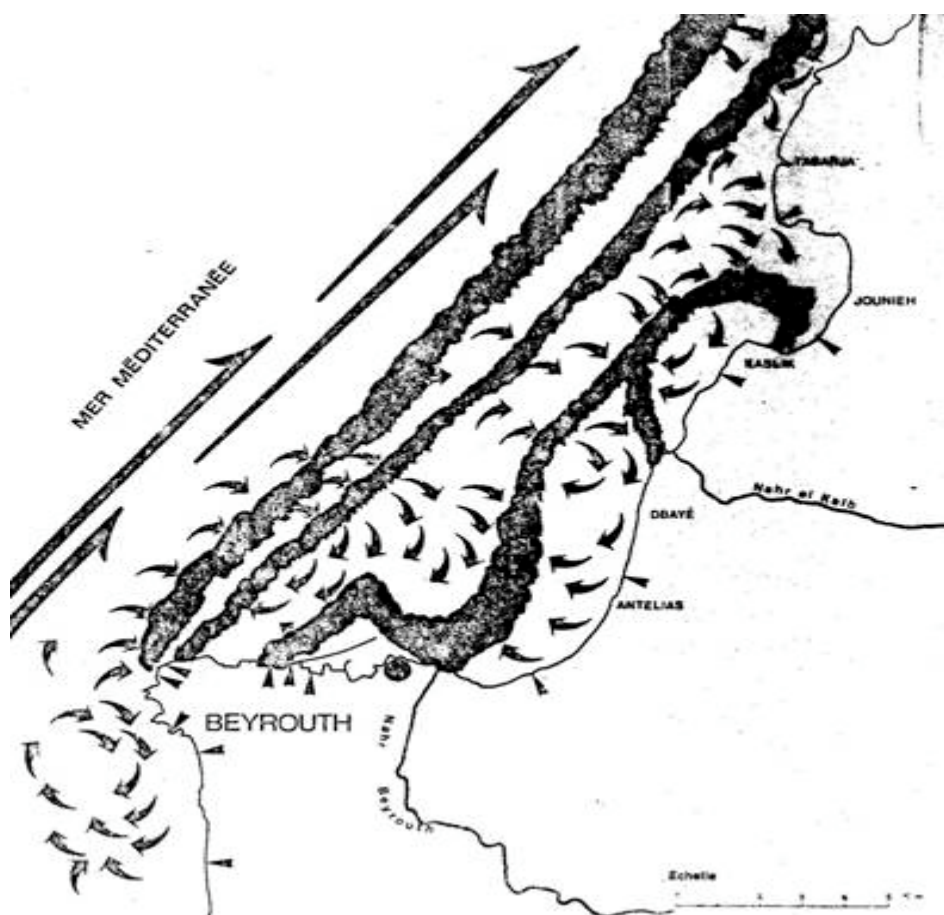


Fig. I 5 : Circulation générale dans la portion du littoral libanais s'étendant entre Beyrouth et la baie de Jounieh. Les flèches longues représentent le courant général alors que les petites flèches courbées représentent les courants locaux. Les nuages noirs représentent la circulation des déchets flottants en surface

1.3.3. Les marées

On sait qu'en Méditerranée, d'une façon générale, l'amplitude des marées est tellement faible qu'elle peut être pratiquement considérée comme nulle. En général, le bassin levantin est pratiquement sans marée ; la différence entre haute mer et basse mer n'excède généralement pas l'amplitude de 30-40cm. Lors d'une forte pression atmosphérique et des vents d'est, le niveau de la mer est exceptionnellement plus bas de plusieurs dizaines de centimètres. La quasi-absence de marées est la cause essentielle de cette transparence des eaux côtières où les remises en suspension de

vase sont relativement rares. Ceci permet aux rayons solaires de pénétrer plus profondément dans les eaux marines et favoriser la production primaire.

I.4. Origine des eaux océaniques

Il existe deux sources d'eau océanique pour l'est de la Méditerranéenne orientale, l'océan Atlantique et l'océan Indien. Les eaux atlantiques sont largement dominantes ; ceci est démontré par le courant général venant de Gibraltar. Les eaux Indo-Pacifique pénètre via la mer Rouge (Bab el Mandeb) et ensuite via le canal de Suez. Ce sont surtout ces masses d'eau indo-pacifiques qui ont amené l'espèce lessepsienne *Brachidontes variabilis* vers la Méditerranée.

I.5. Influence de la mer Rouge

Avec l'ouverture du canal de Suez en 1869, deux régions zoogéographiques différentes ont été mises en communication : la Méditerranée (subtropicale) qui reliée à l'atlantique et la mer Rouge (tropicale) qui n'est qu'une extension vers le nord de l'océan indien.

Les travaux de Wüst (1934), ont montré que les variations de la dénivellation entre la mer Rouge et la mer Méditerranée provoquent deux types de courants opposés : en août et septembre, la mer Méditerranée se déverse dans la mer Rouge à travers le canal de Suez, tandis que d'octobre à juillet c'est la mer Rouge qui coule vers la Méditerranée. Ce phénomène permet à la Méditerranée orientale un certain enrichissement spécifique en faune tropicale. En effet, l'infiltration des espèces de la mer Rouge vers la Méditerranée paraît continue toute l'année, sauf pendant 2 ou 3 mois, quand le processus est inversé avec beaucoup moins d'amplitude. Ce qui veut dire qu'il passe beaucoup plus d'eau de la mer Rouge dans la Méditerranée que de cette mer dans l'océan indien (Gravel, 1930).

I.5.1. La migration à travers le canal de Suez

Le terme "lessepsien" a été utilisé pour la première fois par Por (1978) pour caractériser la nouvelle phase que la Méditerranée a connue après l'ouverture du canal de Suez. Ceci est devenu un lien qui explique la présence d'espèces tropicales même en mer noire, et la présence d'espèces atlantiques dans le sud de la mer rouge (Por, 1978). Dans le cas des Tintinnides, Komarovsky (1959) note que la ressemblance entre la faune de la mer rouge et celle de la Méditerranée orientale est plus grande que celle qu'on observe entre la Méditerranée orientale et la Méditerranée occidentale.

Pour qu'un organisme puisse passer d'un milieu à un autre, il faut qu'il ait le pouvoir de s'adapter aux différences entre ces milieux et de supporter les conditions extrêmement difficiles qui existent dans le canal lui-même. Par exemple, l'un des plus importants facteurs agissant sur la répartition des animaux marins est la température. La température de la mer rouge ne descend pas au-dessous de 18 °C et il en est de même dans le canal de Suez, de sorte que ces eaux sont tropicales. Grâce à la température plus élevée des côtes palestino-libanaises, certaines espèces de la mer Rouge et de l'océan Indien ont pu y vivre et s'y développer ; c'est le cas de l'une des espèces utilisées dans la présente thèse : *Brachidontes variabilis*. Mouneimne (1979), dans une liste des poissons de la côte libanaise note que le nombre d'espèces provenant de la mer Rouge est en progression continue. Il a répertorié 31 espèces lessepsiennes. Outre la température, de nombreuses causes peuvent modifier la rapidité de la migration dans un sens ou dans un autre ; les différentes expéditions qui ont étudié les eaux du canal, en particulier "l'expédition de Cambridge au canal de Suez" en 1924, ont montré de très grandes variations de salinité non seulement sur les

différents points du canal, mais sur les mêmes points à des époques différentes. Avant d'en finir avec ce facteur, notons que la salinité des eaux à Gibraltar est de 36.5 ‰, alors que le long des côtes libanaises elle dépasse 39 ‰ et est très voisine des 40 ‰ de la mer Rouge.

I.6. Influence du Nil

Autrefois, les eaux du Nil, au moment de la crue annuelle, se faisaient sentir jusqu'à la côte libanaise (expédition de Pola en 1892, Natterer). L'influence des eaux du Nil a d'abord diminué à la suite de la construction de plusieurs barrages sur les bras principaux du delta, pour devenir pratiquement nulle après l'édification du barrage d'Assouan qui capte maintenant l'essentiel des eaux du Nil. Les conséquences de cette domestication du Nil sont très graves pour cette partie de la Méditerranée, déjà déficitaire en apports d'eau douce et pauvre en sels nutritifs. Les effets physiques et les conséquences dynamiques résultant de cette domination du Nil sur la Méditerranée et sur le canal de Suez sont bien notés par Georges (1976). Des changements de température, salinité, densité et transparence ont été notés. La masse d'eau a été réduite de 4 à 5 fois et un changement dans le modèle de circulation est noté ainsi qu'un changement de régime du courant à travers le canal de Suez. Ces changements affectent la stratification des eaux et en conséquence la pousse phytoplanctonique et la productivité biologique de la zone dans son ensemble. L'extension de ces conséquences sur les écosystèmes du littoral libanais n'a pas été citée.

I.7. Structure des masses d'eau

I.7.1. Contexte climatique

En général, sur toute la région littorale, entre la mer et le Mont-Liban la température peut s'abaisser à +3 ou +4 °C en hiver et atteindre +35 °C et même 40 °C en été. L'écart diurne reste voisin de 7 °C durant toute l'année.

La température de l'air a une action prédominante sur celle de la mer surtout en surface. D'après la figure I.6, on remarque que la température des eaux de surface est en évolution parallèle à celle de l'air avec un minimum en janvier et un maximum en août. L'énergie radiante joue un rôle essentiel dans l'évolution du cycle thermique ; mais si directement, l'énergie solaire est la cause du réchauffement des eaux, la relation entre la température de l'eau et la durée d'insolation n'est pas linéaire si l'on considère les variations de courte période.

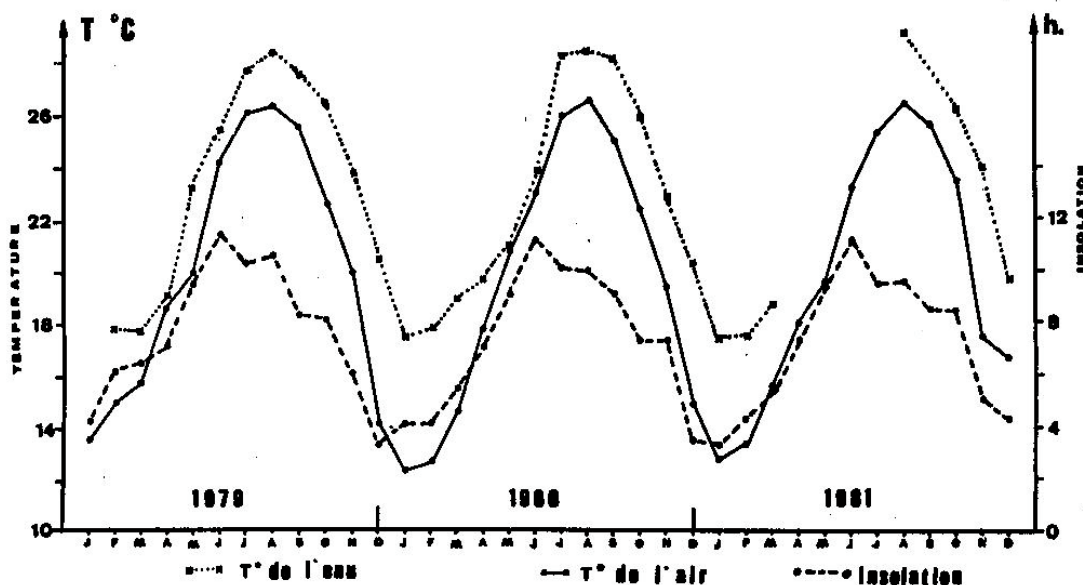


Fig. I.6 : Moyenne des températures de l'eau de surface en relation avec celle de l'air et de l'intensité de l'insolation (Abboud, 1985)

I.7.2. Température de l'eau en surface

Il existe un cycle thermique annuel bien net, qui présente les caractéristiques suivantes :

- La période débutant en janvier-février, montre la température minimale, avec une différence minime entre les deux mois.
- En avril on assiste à une augmentation modérée qui s'accélère ensuite pour atteindre le maximum en juillet-août. La période de température élevée (>25 °C) débute en juin et se prolonge jusqu'en octobre ; aucune perturbation météorologique n'est intervenue durant cette période pouvant rafraîchir la température de l'eau qui a atteint 29 °C.
- A partir du mois d'août il y a une diminution régulière de température se prolongeant jusqu'à la fin de janvier avec un rythme presque symétrique à celui de la période d'échauffement. La valeur minimale des eaux de surface atteint 17 °C en février (Abboud, 1985).

I.7.3. Evolution de la température des eaux subsuperficielles

La figure I.7 indique les fluctuations verticales et temporelles de la température des eaux selon Abboud (1985). L'hiver est caractérisé par une homothermie verticale. La température est de 17 °C jusqu'à 100 m de profondeur. Cette période d'homogénéité se prolonge jusqu'à la fin du mois d'avril, malgré un léger réchauffement superficiel en mars. Début mai la température atteint 20 °C et traduit l'installation de la thermocline saisonnière. Il faut plus de 3 mois pour que le bas de la thermocline atteigne sa profondeur maximum, c'est à dire 60 à 70 m. A partir de fin août, le refroidissement est remarqué sur toute la colonne d'eau. La température de l'ensemble de la couche d'eau de surface est alors inférieure à 20 °C en décembre.

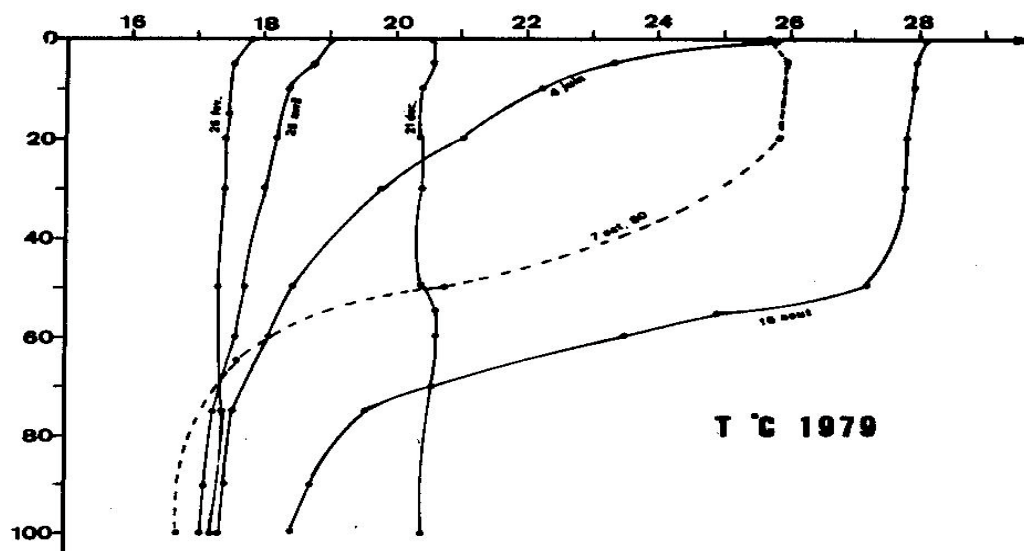


Fig. I.7 : Evolution de la température par rapport à la profondeur suivant la saison

Le refroidissement continue tout en conservant l'homogénéité thermique verticale de toute la masse d'eau qui aboutit à une homothermie de 17 °C. Le refroidissement associé à des hautes salinités dans les couches superficielles, entraînent une instabilité de la masse d'eau. On assiste en hiver à un mouvement de convection. On admet avec Wust (1961) que le bassin levantin est une région de convergence et de convection causée par une salinité d'eau élevée spécialement en hiver ; cette situation tend à éloigner les apports nutritionnels du plateau continental vers les eaux de surface.

1.8. Salinité

La valeur de la salinité est le résultat du bilan de précipitation et d'évaporation. Du fait des faibles précipitations et d'une grande évaporation, ce bilan est négatif pour la Méditerranée en général et surtout pour son bassin oriental qui est considéré comme un bassin de concentration. Ceci se traduit par une salinité élevée toute l'année ; le bassin oriental est devenu encore plus salé après la construction du haut barrage d'Assouan et la régularisation des eaux du Nil qui se faisaient sentir aux larges des côtes libanaises. La Méditerranée emprunte à l'Atlantique l'eau en déficit à travers le détroit de Gibraltar (Lacombe et Tchernia, 1972) ; et le seuil de Gibraltar conditionne le régime hydrologique de l'ensemble de la Méditerranée, mais le trajet parcouru par les eaux atlantiques suivant le courant général dans la Méditerranée, est assez long pour compenser l'augmentation de la salinité dans le bassin levantin à cause des eaux plus salées venant de la mer Rouge à travers le court trajet du canal de Suez.

Au niveau des régions côtières, le régime de la salinité est directement affecté par les apports d'eaux continentales, fleuves et eaux souterraines. Les fleuves côtiers libanais sont courts et leur influence s'exerce directement sur les eaux côtières, surtout durant la période de la fonte des neiges. La salinité des eaux côtières présente des variations locales liées à la présence ou non de sources karstiques sous-marines ou côtières d'eau douce. Ces sources présentes en grand nombre – 27 sources majeures dans la région qui s'étend entre la frontière nord et Beyrouth – ont été le sujet d'une étude menée par le CNRS libanais qui a aboutit à une évaluation de leur débit total de l'ordre de 2 milliards de m³ par an (CNRS, 1999).

En général, les salinités en surface présentent toujours les valeurs les plus basses en avril-mai, période de la fonte des neiges, et les valeurs les plus élevées en août septembre, et parfois en novembre où elles dépassent 39.3 ‰. Au large c'est surtout les précipitations qui influencent la salinité des eaux (Abboud, 1985).

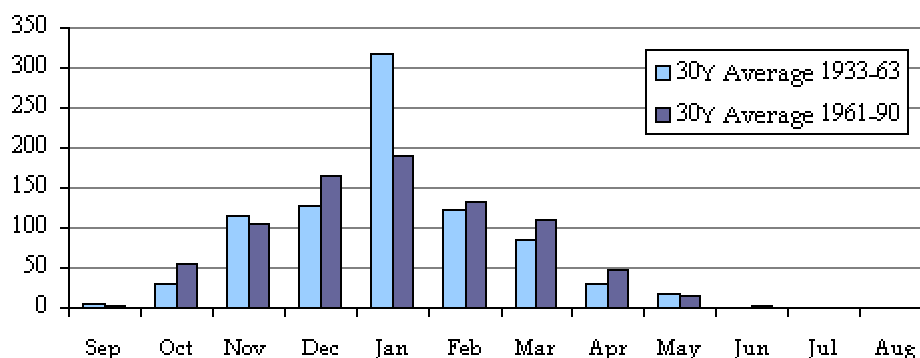


Fig. I.8 : Moyenne des précipitations à l'aéroport de Beyrouth pendant deux périodes de temps (CAS Bulletin, No.1/2000)

II. LES EAUX

L'eau est la ressource la plus précieuse au Liban. Malheureusement, malgré les gros investissements dans le domaine de son extraction et son stockage de faibles efforts sont faits pour la préserver. L'activité humaine exerce une grande pression sur la qualité de l'eau. Cette pression ne va pas diminuer, à moins que les pratiques de déversement des eaux usées non traitées sur les sols, dans les rivières et en mer ne soient régulées. Les estimations de données sur les eaux au Liban sont basées sur des études qui remontent aux années 70. Le volume des précipitations annuelles sur le Liban est de l'ordre de 8 600 millions m^3 par an. Ces précipitations nourrissent 40 principaux cours d'eau et rivières et plus de 2000 sources. Malgré cette abondance apparente le Liban attend un déficit en eau dans les quinze années à venir à moins qu'une bonne politique de gestion de cette ressource soit accomplie.

Il est généralement admis que 50 % du volume total des précipitations ($8\,600\text{ Mm}^3\text{a}^{-1}$) est perdu par évapotranspiration, tandis qu'une autre proportion non négligeable se perd *via* l'écoulement des eaux de surface vers les pays voisins. Ceci dit, la quantité disponible annuellement s'élève à $2\,600\text{ Mm}^3$ d'eau souterraine et de surface dont 2000 Mm^3 jugés exploitables.

II.1. Régime des précipitations

Le service météorologique libanais est situé dans l'aéroport de Beyrouth. Il surveille les différents paramètres météorologiques comme la température, l'humidité, la pluviosité et la vitesse du vent. Avant la guerre, le Liban avait 80 stations météorologiques distribuées partout dans le pays. La plupart d'entre elles étaient détruites pendant cette guerre ce qui a provoqué une interruption dans les enregistrements de données. Ces précipitations sont inégalement distribuées suivant les mois de l'année, à savoir que 90 % des pluies tombent entre novembre et avril. Plusieurs régions du pays reçoivent moins d'un millimètre durant les six mois restants (figure I.8). Le débit des rivières augmente considérablement durant la saison des pluies et la fonte des neiges et ruissellent avec un débit minimal et même négligeable durant la saison sèche. D'autre part, cette inégalité dans les précipitations est observée

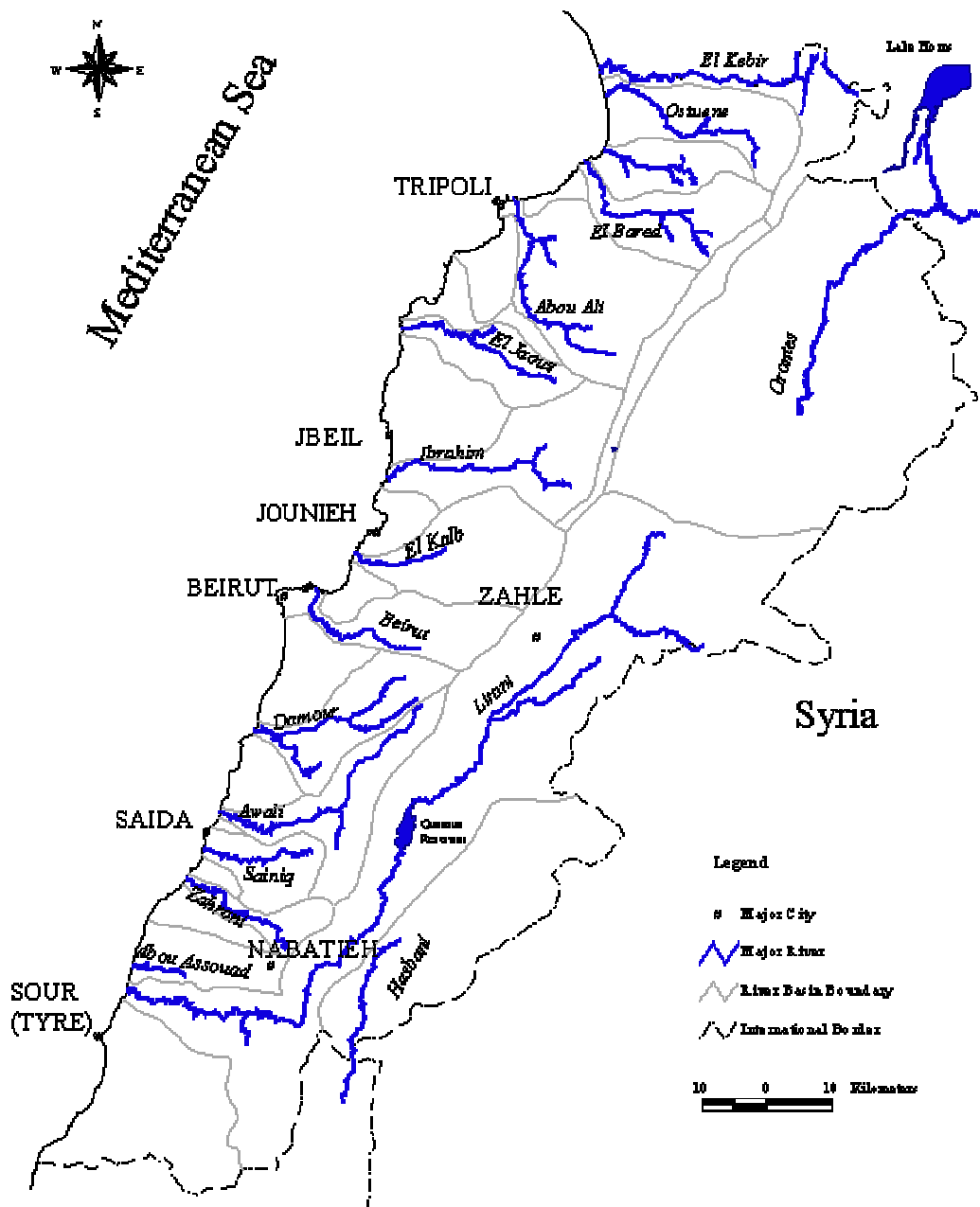
aussi au niveau de la répartition géographique: les pluies peuvent atteindre les 2000 mm dans certaines régions comme Bsharré et Kfardebiane dans la chaîne du Mont Liban alors qu'elles dépassent à peine les 200 mm dans des régions comme Aarsal et Qaà dans la chaîne de l'Anti-Liban. Les régions côtières reçoivent entre 600 et 1000 mm par an, dans les montagnes entre 1000 et 1400 mm et dans les terres intérieures entre 200 et 600 mm.

II.2 Les eaux de surface

Le Liban possède 17 cours d'eau permanents et 23 saisonniers (figure I.9). Leur longueur combinée est de l'ordre de 730 km et leur débit annuel est de 3 900 Mm³. Tandis que le maximum de débit est pour la plupart de ces fleuves durant les mois de mars et avril, il en existe quelques uns comme le fleuve El Assi qui atteignent leur débit maximal en juillet (tableau I.1). Le débit minimal se situe entre septembre et octobre. L'index de persistance est calculé pour montrer le degré de variabilité du débit entre les périodes de minimum et de maximum ; cet index augmente quand la variabilité diminue. Le fleuve El Assi présente l'index le plus fort.

Fleuve	Longueur (km)	Débit				Index de persistance
		Annuel Mm ³	Moyenne m ³ /s	Max m ³ /s	Min. m ³ /s	
El kabir	58	190	6.02	13.9	1.8	0.13
Ostueue	44	65	2.07	4.01	0.8	0.20
Aaraqqa	27	59	2.06	6.27	0.8	0.13
El Bared	24	282	8.94	15.2	2.7	0.18
Abou Ali	45	262	15.17	37.3	1.6	0.04
El Jaouz	32.5	76	2.40	6.18	0.4	0.06
Ibrahim	27	508	16.1	27.6	1.9	0.07
El Kalb	27	254	8.04	18.1	2.4	0.13
Beyrouth	42	101	2.59	10	0.1	0.01
Damour	38	307	13.8	32.7	0.6	0.02
El Awali	48	299	9.71	26.2	3.9	0.15
Saitani	22	14	0.73	1.3	0	0.00
El Zahrani	25	38	1.59	3.4	0.3	0.09
Abou Assouad	15	11	0.35	N.E.*	N.E.	N.E.
Litani	170	793	12.5	30.8	4.3	0.14
El Assi	46	480	16.4	20.9	11.5	0.55
Hasbani	21	151	4.8	11.3	1.6	0.14

Tableau I.1 : Données sur le débit des 17 fleuves permanents au Liban (Al Hajjar, 1997) ;* N.E. : Non Enregistré



Source: El-Fadel et al., 2000a

Fig. 1.9 : Bassins versants des principaux fleuves au Liban

Le tableau I.2 décrit les caractéristiques les plus importantes de ces fleuves.

<i>Fleuves</i>	<i>Description</i>
13 fleuves	Coulent de leurs sources au Mont Liban vers l'ouest : Ostuene, Aaraqa, El Bared, Abou Ali, El Jaouz, Ibrahim, El Kalb, Beyrouth, Damour, Awali, Saitani, El Zahrani, Abou Assouad
Kébir	Coule vers l'ouest et trace la frontière nord du Liban avec la Syrie
Litani	Coule dans la plaine de la Békaa vers le sud et se jette dans la méditerranée au nord de Tyre
El Assi	Coule vers le nord à partir du Békaa nord vers la Syrie
Hasbani	Passe la frontière sud du Liban avec la Palestine et se jette dans le fleuve du Jourdain

Tableau I.2 : Caractéristiques des 17 cours d'eau permanents du Liban (Al Hajjar, 1997)

II.3. Eaux souterraines

Les estimations sur la quantité de l'eau souterraine exploitable varient entre 400 et 1000 Mm³ par an (Fawaz, 1992 ; Jaber, 1999). La couverture neigeuse constitue la source principale de recharge de ces eaux souterraines. La nature calcaire des roches engendre des fissures et des fractures permettant la percolation des eaux de pluie et de neige pour alimenter ces aquifères. Par la suite, ces eaux (i) restent emmagasinées dans des cavités souterraines plus ou moins profondes et peuvent être exploitées *via* des puits artésiens, (ii) apparaissent sous forme d'eau de surface et ceci à altitudes plus basses en formant des sources qui alimentent les rivières, (iii) forment des sources sous-marines d'eau douce non loin de la côte, (iv) se perdent dans les couches très profondes du sol et peuvent réapparaître dans les pays voisins (Ghannam et al., 1998 ; Ayoub et al., 2000).

II.4. Les fleuves

Le Liban compte une quinzaine de rivières permanentes appelés « Nahr » ; douze sont des cours d'eau côtiers naissant dans le flanc occidental du Mont-Liban et descendant vers la mer perpendiculairement à la côte suivant la trajectoire la plus courte (figure I.10). Ces rivières sont relativement courtes, entre 58 km (Nahr el Kabir) et 24 km (Nahr el Bared) (Aboud, 1985). Toutes ces rivières ont un régime irrégulier, à peine atténué par la rétention karstique. L'étiage correspond à la fin de la période sèche et le débit devient modeste entre juillet et novembre. Les hautes eaux sont liées aux pluies et à la fonte des neiges et correspondent aux mois les plus humides entre janvier et avril, avec un maximum en mars-avril. Le débit total des fleuves libanais qui se jettent en Méditerranée est estimé à 2 milliards 569 millions de m³ par an (Comair, 1997).

Dans la présente thèse nous nous limiterons à l'étude des cours d'eau situés dans la région choisie pour l'étude, à préciser, du nord vers le sud : Nahr el Jaouz, Nahr Ibrahim, Nahr el kalb et Nahr Antélias (figure I.10).

II.4.1. Nahr el Jaouz

Cette rivière présente un intérêt biogéographique assez important vu l'utilisation croissante de ses eaux pour la production de l'électricité, pour la boisson et pour l'irrigation.

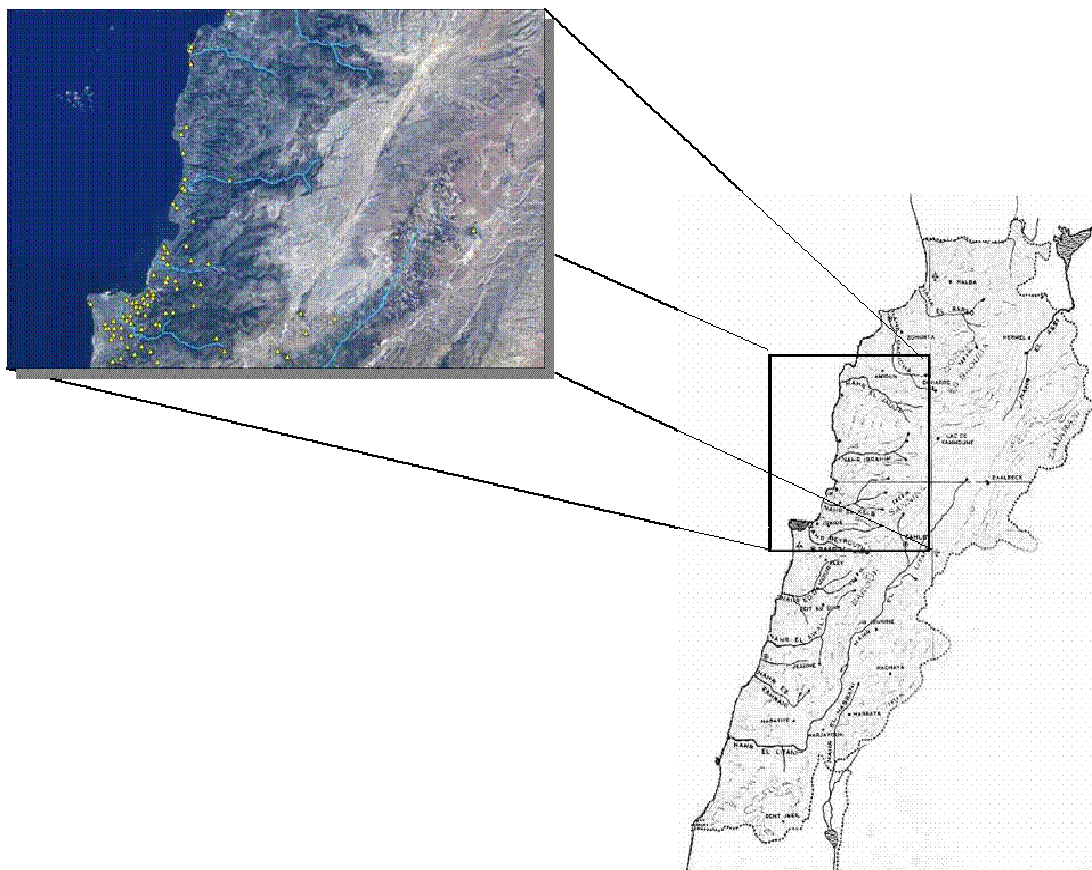


Fig. 1.10 : Les principaux cours d'eau libanais. Vue agrandie sur la région d'étude avec l'emplacement des zones industrielles (en jaune)

Localisation et occupation du sol

Nahr el Jaouz coule dans une vallée profonde, abrupte et étroite sur une longueur de 32.5 km (Abboud et al., 2002). Deux groupes d'affluents ravitaillent ce cours d'eau. Le premier est hivernal et comporte deux rivières dans les montagnes de Tannourine (1660 m) qui sont presque taries en été. Le deuxième groupe qui est régulier, comprend plusieurs sources à 1400 m qui convergent vers le cours d'eau principal par de petits affluents.

La qualité de l'eau du cours supérieur, en amont du village de Tannourine, s'avère être dégradée en raison du déversement des eaux usées urbaines. Dans le secteur amont du Nahr el Jaouz, en aval du village de Tannourine, les eaux subissent une dégradation de leur qualité en raison des rejets des eaux usées ménagères par les riverains. Cette situation se trouve aggravée par la présence de restaurants, sur les deux bords du cours, qui rejettent des ordures organiques provoquant une pollution aussi bien esthétique qu'organique (Nader et al., 2001). Plus en aval, au niveau de la plaine de Kfarhelda, à 600 m d'altitude, les terrains agricoles prédominent, charriant par les eaux de ruissellement fertilisants et de pesticides (Andary, 1998). La retenue d'eau de Kaftoun, à 230 m d'altitude et à 4 km de l'embouchure, alimente la station hydroélectrique. A ce niveau le Nahr el Jaouz quitte son étroite gorge calcaire avec un débit affaibli en été par la sécheresse et les ponctions d'eau pour l'irrigation, et gêné en hiver par les tempêtes qui remanient sans cesse le cordon littoral. A l'étiage, l'embouchure est obstruée et l'eau de la rivière rejoint la mer à travers les galets du cordon. A son embouchure, le Nahr el Jaouz est dévié vers le nord (Sanlaville, 1977). Son débit moyen est de 2.4 m³/s (El Fadel et al., 2001).

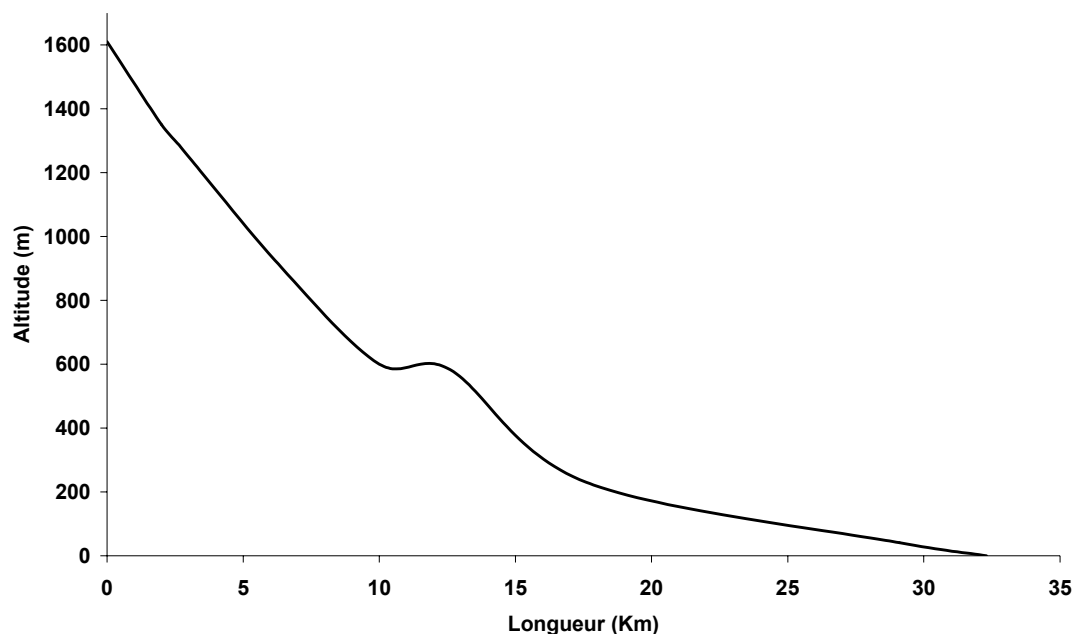


Fig. I.11 : Profil longitudinal du Nahr el Jaouz (d'après Nader et al., 2001)

Profil longitudinal

La dénivellation du cours du Nahr el Jaouz est brutale en allant de la source à 1400 m d'altitude vers la plaine de Kfrahilda à 600 m (figure I.11). Ensuite cette pente s'atténue considérablement en traversant la plaine pour augmenter de nouveau vers l'embouchure. D'après ces variations en ligne de pente nous subdivisons le cours du Nahr el Jaouz en 3 tronçons :

- Un cours supérieur de 10 km de longueur à pente forte (10.1 %).
- Un cours moyen constitué de 2 portions : une portion de faible pente (0.65 %) et une deuxième portion où le cours d'eau reprend son écoulement rapide à cause d'une pente moyenne de 7.6 % tracée par les cascades et les falaises.
- Un cours inférieur s'étalant sur 14.7 km de longueur d'une pente faible de 1.4 % arrivant ainsi à l'embouchure.

Cadre géologique

Nahr el Jaouz coule pour certaines parties de son parcours sur de grands accidents tectoniques induisant la formation de failles de direction est-ouest. Ceci est vrai dans la basse vallée du fleuve (près de Batroun). Né au cœur même de la montagne libanaise, il franchit en cluse l'anticlinal de calcaire jurassique de la montagne de Jaj-Tannourine avant d'ouvrir dans le calcaire cénomaniens l'énorme entonnoir au début de sa course vers la mer (Sanlaville, 1977). Aucun affluent notable ne lui parvient sur sa rive droite mais il reçoit sur sa rive gauche plusieurs oueds dont l'oued de Kour dont le bassin versant est relativement vaste. Au-dessus de Tannourine, on retrouve les différentes couches du Crétacé. Ces couches sont associées à des niveaux volcaniques du Jurassique supérieur à l'aptien (figure I.12). Il est intéressant de noter que les couches calcaires du Crétacé renferment l'eau qui jaillit au niveau des sources de Tannourine. De plus, tout le plateau cénomaniens constitué de calcaire forme un grand réservoir d'eau pour toute la région (Nader et al., 2001).

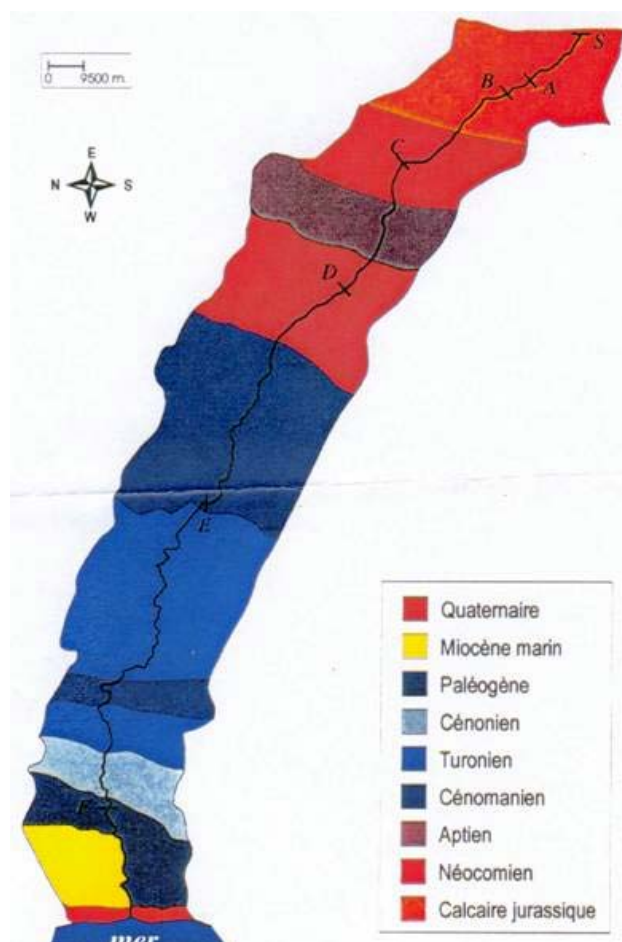


Fig. I.12 : Géologie du bassin versant du Nahr el Jaouz (d'après Nader et al., 2001)

En aval de cette zone, le fleuve traverse rapidement les terrains du Crétacé inférieur: on y retrouve des grès et des calcaires de l'Aptien ainsi que des grès du Néocomien. Au niveau de la plaine de Kfarhilda, il traverse des sédiments du Quaternaire. L'embouchure se fait dans du quaternaire côtier qui forme des plaines alluviales. Notons bien que la structure géologique du sol et de la roche mère présente un effet direct sur la composition chimique de l'eau, sachant que les couches précitées sont riches en carbonates de magnésium et de calcium.

II.4.2. Nahr Ibrahim

Il est l'un des cours d'eau côtiers le plus important du Liban. Bien alimenté par de puissantes sources karstiques, il a creusé des gorges formidables, dont il ne sort que pour se jeter dans la mer (Sanlaville, 1977).

Localisation et occupation du sol

Le Nahr Ibrahim, fleuve Adonis de l'antiquité, est un cours d'eau côtier de 27 km de long. Il se jette dans la mer à 25 km au nord de Beyrouth (Khalaf, 1984). Deux sources alimentent son cours : la source de Rouais à 1300 m d'altitude et la source d'Afqa à 1200 m d'altitude (figure I.13). Il draine un bassin à relief accentué caractérisé par la présence des vallées profondes au niveau de la convergence des deux bras de Rouais et Afqa. Des agglomérations urbaines se trouvent tout le long de son cours moyen et inférieur. Une importante carrière (arrêtée actuellement) existait à 100 m d'altitude et à 5 km de l'embouchure qui entraînait des modifications physico-

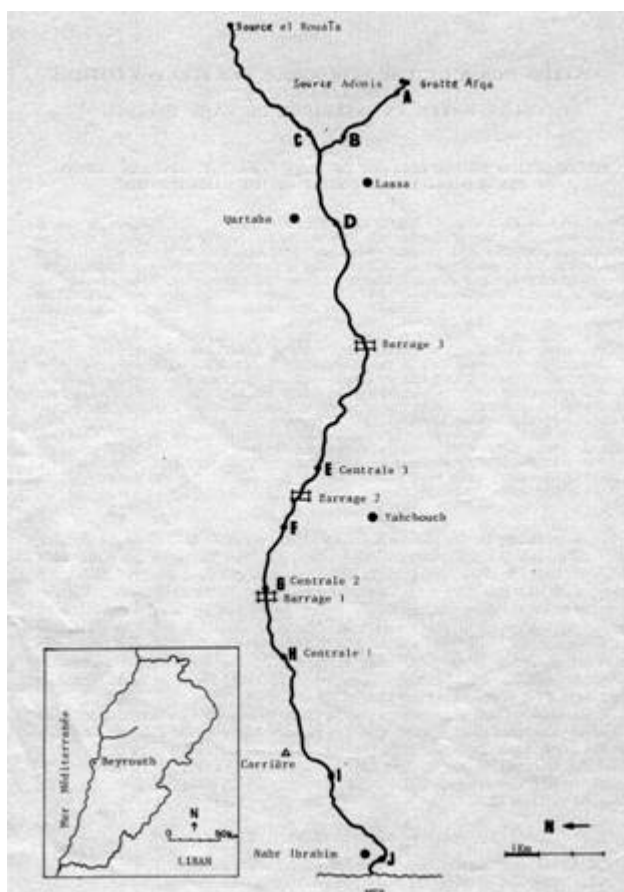


Fig. I.13 : Tracé du Nahr Ibrahim (d'après Khalaf, 1984)

chimiques et biocénétiques des eaux (Khalaf, 1984). Le cours de cette rivière est interrompu par trois barrages qui alimentent trois centrales hydro-électriques et de quelques industries (voir annexe : Inventaire industriel).

Profil longitudinal

Le Nahr Ibrahim est un cours d'eau à régime torrentiel presque dans tout le long de son parcours et même dans sa partie aval il représente des valeurs de pente non négligeables (Khalaf, 1984). La pente la plus élevée est de 14% ; elle correspond aux deux bras Rouis et Afqa, jusqu'à leur confluence (figure I.14). Cette valeur tombe à 5% entre la confluence et la troisième centrale hydro-électrique. La valeur de la pente la plus faible correspond au tronçon situé entre la première centrale et l'embouchure du fleuve ; elle est égale à 2.5%. En période de basses eaux, généralement entre juillet et octobre, le débit au niveau des deux sources est de $0.9 \text{ m}^3/\text{s}$, mais en raison des pompages et de la prise d'eau pour l'irrigation le cours d'eau ne reçoit que $0.5 \text{ m}^3/\text{s}$, quantité d'eau minimale nécessaire pour alimenter les 3 barrages successivement et faire fonctionner les trois centrales. En période de fortes eaux, entre janvier et juillet, la moyenne de débit est de $20 \text{ m}^3/\text{s}$, exceptionnellement $110 \text{ m}^3/\text{s}$ en janvier 1978.

Cadre géologique

Les deux sources permanentes qui alimentent le Nahr Ibrahim sont localisées dans le versant ouest du Mont-Liban dans une région d'affleurement calcaire du Crétacé. Le fleuve coule suivant une direction ouest dans des canyons érodés et souvent étroits, à travers le côté sud d'un large anticlinal. La vallée du Nahr Ibrahim a été érodée dans

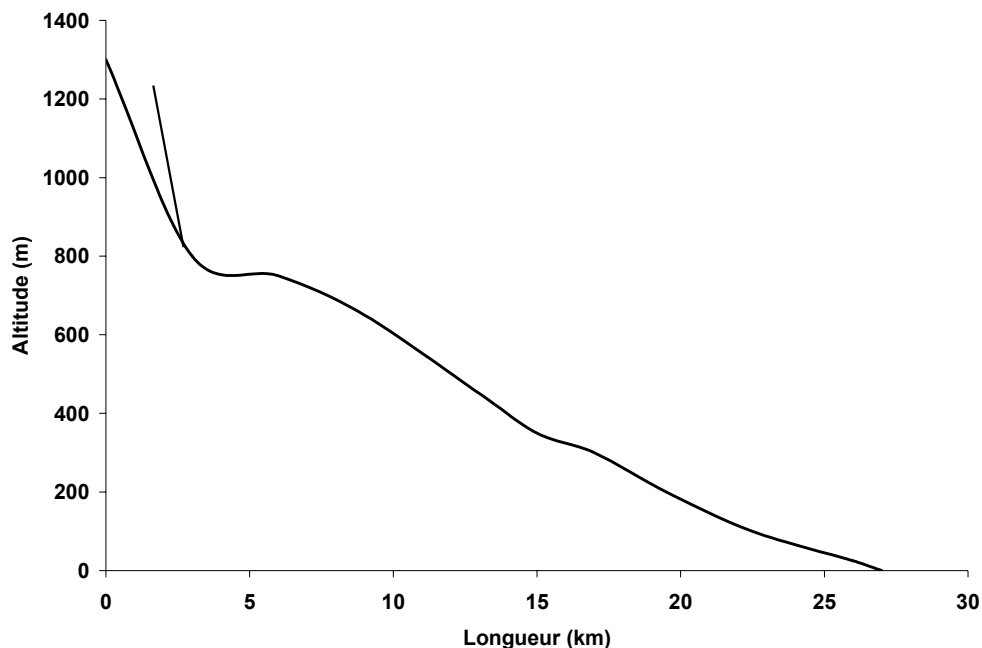


Fig. I.14 : Profil longitudinal du Nahr Ibrahim (d'après Khalaf, 1984)

des dépôts sédimentaires de silex et de marne du Jurassique et du Crétacé (US.D.I.B.R., 1957). Dans la partie amont du fleuve le fond est recouvert de galets et cailloux avec présence de grands rochers qui émergent. A 300 m d'altitude, on trouve quelques plages de sable. Entre la deuxième centrale et le barrage de la première centrale on trouve un substrat sableux avec présence de cailloux et de graviers.

II.4.3. Nahr el Kalb

Situé à 13 km au nord de Beyrouth, le Nahr el Kalb a un bassin versant de 264 km² (El Khawli et Makhlof, 2003). Son débit moyen est de 8 m³/s. La résurgence de la grotte de Jeita ne se trouve qu'à 6 km de la mer, le cours de la rivière elle-même de 27 km de long commence bien en amont et reçoit les eaux de deux affluents : el Assal et el Laban dont les sources sont respectivement à 1570 m et 1653 m d'altitude constituant la partie nord du bassin versant tandis que de petits torrents épisodiques sillonnent sa partie sud (figure I.15).

Localisation et occupation du sol

A la source el Assal et récemment celle de el Laban se trouvent plusieurs restaurants qui déversent directement leurs débris organiques dans le cours d'eau. La source el Laban est polluée bactériologiquement par les fosses septiques des stations et des complexes de sports d'hiver installés en amont (Khalaf, 1986). Les deux bras se joignent pour longer une vallée très profonde bordée des deux côtés de grands villages comme Kfardebian, Raifoun, et Ajaltoun qui y déversent leurs égouts. Tout le bassin versant présente une forte population due à une activité touristique intense, mais les infrastructures ne sont guère développées. Le fleuve reçoit, à quelques km de l'embouchure des effluents de la zone industrielle de Zouk (voir annexe III).

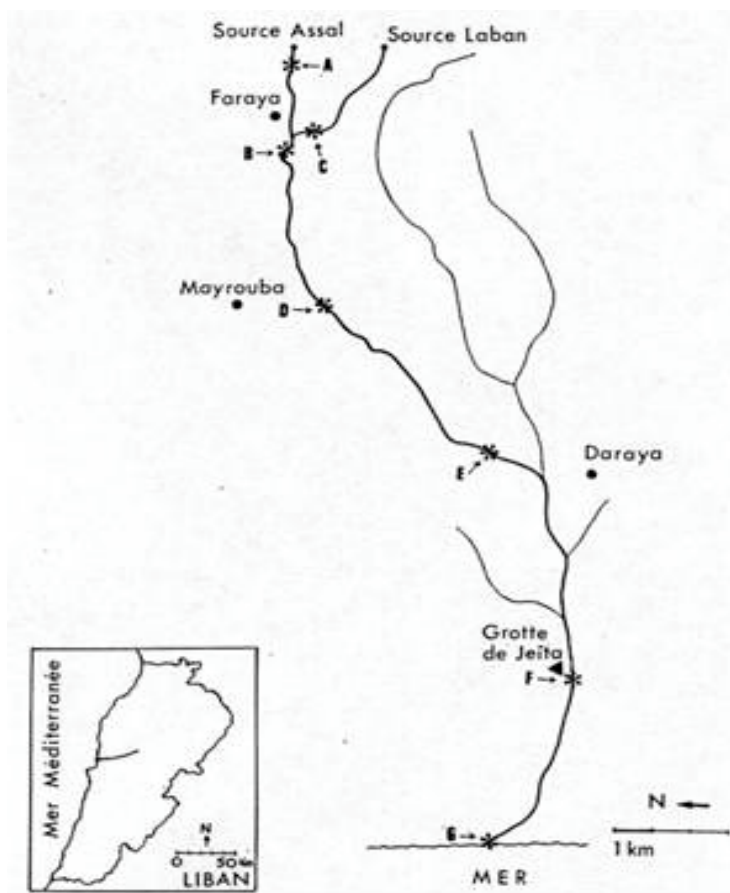


Fig. 1.15 : Tracé du Nahr el Kalb (d'après Khalaf et Lahoud, 1983)

Profil longitudinal

Le Nahr el Kalb draine un bassin assez accentué qui nous permet de distinguer :

- Un cours supérieur avec une pente moyenne de 9 %. La vitesse du courant est élevée ; elle varie entre 40 cm/s et 85 cm/s (Khalaf, 1986).
- Un cours moyen qui s'étend jusqu'à la grotte de Jeita à pente moyenne de 2 %. La vitesse varie entre 40 cm/s et 70 cm/s dans tout le secteur.
- Un cours inférieur s'étalant de la grotte de Jeita jusqu'à l'embouchure, à pente faible de 0.4 %. Le courant est lent, la vitesse varie entre 30 et 60 cm/s en hiver.

Cadre géologique

Le haut bassin versant est constitué du calcaire cénomanien : calcaire marneux des massifs sommitaux du Mont Liban, réserves karstiques des sources permanentes. Il y a des vallées sèches qui ont des écoulements seulement à la fonte des neiges, sinon toute l'eau s'absorbe dans le calcaire marneux où se forme un grand aquifère qui s'écoule vers les sources Assal et Laban (El Khawly et Makhoulf, 2003). Les couches du Crétacé moyen et inférieur sont essentiellement en altitude mais on le trouve aussi au niveau de la côte (près de l'embouchure). Le reste est constitué du Jurassique calcaire dolomitique. Dans la région de Mayrouba, à 1200 m d'altitude, on trouve un grès à stratifications entrecroisées, séries gréseuses et sableuses, argiles à lignites. On

retrouve aussi des basaltes. La source de Jeita sort du basalte Jurassique supérieur. C'est une exurgence de trop-plein, les autres sources sont primaires (sortie directe de l'aquifère). L'embouchure se trouve dans le Miocène : calcaire récifal, compact et riche en coraux.

II.4.4. Nahr Antélias

C'est un très court fleuve côtier de 3 km de long situé à 5 km au nord de Beyrouth. Il est alimenté par une exurgence, le Faouar Antélias à 27 m d'altitude et par deux petites sources le Nabaa Tannour et le Maquasbiyé dont les débits respectifs sont de 800 et 200 l/s (Ghaby Khalaf, communication personnelle). L'origine de ces eaux provient d'un cours d'eau souterrain plus en amont qui a été mis en évidence par Hakim et Karkabi (1988), en injectant de la fluorescéine retrouvée à Antélias après 10 jours.

Localisation et occupation des sols

Le bassin versant du Nahr Antélias est caractérisé par la présence de restaurants au niveau de la source, d'habitations et fermes dans sa partie moyenne et de l'agglomération d'Antélias avant sa confluence avec la mer. L'ensemble des activités anthropiques riveraines a affecté cet écosystème et a entraîné une modification physico-chimique et biocénétique de la qualité de ses eaux qui étaient connues pour leur potabilité et étaient utilisées pour la consommation humaine il y a une vingtaine d'années (Khalaf, 1997).

A la source on remarque la présence permanente de débris organiques dus aux rejets de nombreux restaurants. A 800 mètres en amont du village d'Antélias, le secteur est caractérisé par la présence d'installations suspectes de pollution (vidange des voitures, restaurants, laiteries, etc.). A 30 mètres de l'embouchure on assiste à un déversement continu des eaux d'égouts de toute l'agglomération d'Antélias.

Profil longitudinal

La source d'Antélias est une exurgence de débordement par contact stratigraphique et par faille (Khalaf, 1997). Les eaux jaillissent des calcaires jurassiques du Kessrouan, à une altitude de 30 m. Plusieurs colorations à la fluorescéine, faites par des spéléologues libanais ont pu mettre en évidence une intercommunication entre la source Dara à 1 588 m d'altitude et la source d'Antélias.

La pente de ce cours d'eau est très faible. Elle est de l'ordre de 1 % tout le long du bassin versant. Le débit est généralement assez variable : en période de basses eaux, qui s'étale de juillet à novembre, le débit est de l'ordre de 0.4 m³/s ; en période de hautes eaux, entre décembre et juin, il augmente pour atteindre 4 m³/s en mai-juin. Le débit reste pratiquement le même de l'amont vers l'aval.

La vitesse du courant est identique tout le long du cours d'eau avec une légère baisse dans la partie aval où la largeur atteint les 10 m. cette vitesse varie entre 45 et 80 cm/s.

Cadre géologique

Les roches en affleurement appartiennent au Jurassique moyen et supérieur ainsi qu'au Crétacé moyen et inférieur. Les couches sont atteintes par de nombreuses failles et surtout par la flexure occidentale du Liban (Sanlaville, 1977).

Le système de la source d'Antélias est contenu dans les calcaires et calcaires dolomitiques du Jurassique. Les faits marquants que nous pouvons noter sont les suivants :

- i- les terrains perméables constituent 70% des roches en affleurement. Les couches imperméables et semi-perméables forment des bassins de surface qui restituent les eaux de pluies et de fonte de neige au karst de l'aval.
- ii- Les eaux souterraines comprises entre Dara et Antélias convergent vers un drain axial qui les fait transiter vers un exutoire unique : la zone sourcière d'Antélias.
- iii- Ce système hydrogéologique à exutoire unique ainsi que l'évolution des phénomènes karstiques sont les indices d'un « holokarst » ou karst complet.

En allant de la source vers l'embouchure le recouvrement du fond change de structure en passant respectivement, de blocs et de grands cailloux vers les graviers et les galets en amont du village d'Antélias et en finissant avec du sable et de limon noir réducteur au niveau de l'embouchure (Khalaf, 1997).

Les bassins versants des cours d'eau étudiés ne présentent pas d'anomalie géologique ou de minéraux pouvant faire suspecter des apports particuliers en Pb, Cd ou Hg.

III. ANTHROPISATION

III.1. Population

Le Bureau Central des Statistiques (BCS) a estimé la population du Liban à 4 millions d'habitants en 1997. Cette population augmente de l'ordre de 1.65 % par an (CAS Bulletin/No1, 2000). Le dernier recensement officiel a eu lieu en 1932 et depuis cette date toutes les données étaient basées sur des spéculations (figure I.17). Le tiers de la population du Liban vit à Beyrouth et ses banlieues alors que ce nombre ne dépassait pas les 22 % dans les années 70. Le tableau I.3 représente la distribution de la population selon les régions.

Région	Population	Pourcentage	Surface (km ²)	Densité
Beyrouth	403 337	10 %	20	20 167
Banlieues	899 792	22 %	233	3 862
Mont Liban	607 767	15 %	1 735	350
Nord	807 204	20 %	2 025	399
Bekaa	539 448	13 %	4 161	130
Nabatieh	275 372	7 %	1 098	251
Sud	472 105	12 %	930	508
Total	4 005 025	100 %	10 202	393

Tableau I.3 : Distribution de la population dans les régions libanaises (CAS, No.9, 1998)

Les régions choisies pour effectuer cette étude couvrent les banlieues de Beyrouth, le Mont Liban et une petite partie du Nord donc une population qui dépasse les 40 % qui vivent dans une superficie supérieure à 2500 km² avec une ligne côtière de 50 km de long.

III.2. Industrie (Annexe III)

Le secteur de l'industrie au Liban s'est développé considérablement durant les dix dernières années. Ce secteur est accusé fréquemment d'être la cause de plusieurs problèmes de l'environnement. Cette industrie engendre des effluents liquides, des déchets solides et des émissions de gaz potentiellement toxiques. Actuellement la plupart de ses émissions liquides, solides et gazeuses partent directement dans l'environnement sans aucune forme de traitement. Ces industries, d'habitude situées en dehors des zones industrielles, contaminent donc l'eau souterraine et de surface librement.

En 1999, il y avait 22026 établissements industriels au Liban (Ministère de l'Industrie, 2000). La moitié de ces établissements est située dans la région du Mont Liban (cause essentielle de notre choix) et 17.5 % se situent au Nord (tableau I.4). Selon le BCS ce nombre monte jusqu'à 29282 établissements. La figure I.17 montre l'importante disparité dans la distribution géographique de ces industries.

Région	Nombre des industries		Divergence (%)
	M. E. (1998-99)	BCS (1996-97)	
Beyrouth	2 547	2 931	15.1
Mont Liban	11 011	12 696	15.3
Nord	3 865	6 231	61.2
Sud	1 641	2 804	70.9
Nabatieh	712	1 517	113.1
Bekaa	2 250	3 103	37.9
Total	22 026	29 282	32.9

Tableau I.4 : Nombre et distribution des industries d'après le ministère de l'Industrie (MI, 2000) et le BCS (1996-98).

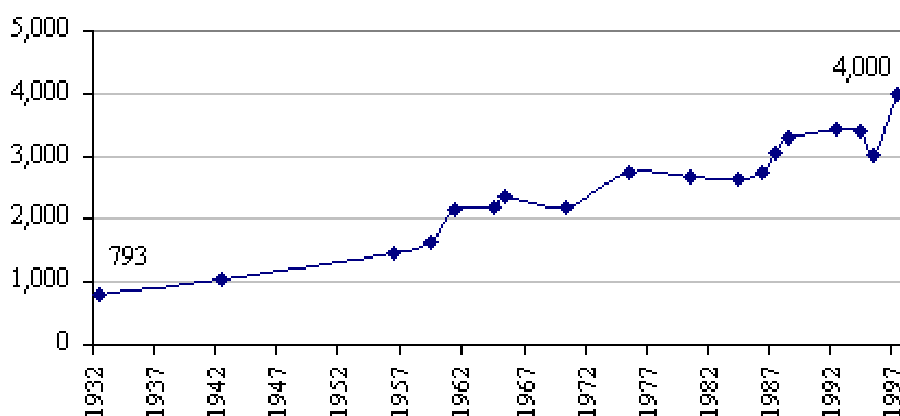


Fig. I.16 : estimation de l'évolution de la population libanaise entre 1932 et 1997

III.2.1. Evolution du secteur industriel

L'étude statistique du ME pour les années 1998-1999 indique une augmentation de 2% par rapport à l'année 1994 et plus de 50% comparée au début des années 1990. 50 % de ces entreprises sont localisées à Beyrouth (figure I.17 & I.18).

La plupart de ces industries sont de petites entreprises employant moins de 10 personnes (90%). Seulement 47 établissements emploient plus que 100 personnes et 20 emploient plus que 200. 89 % de ces industries appartiennent à 8 groupes de production (tableau I.5).

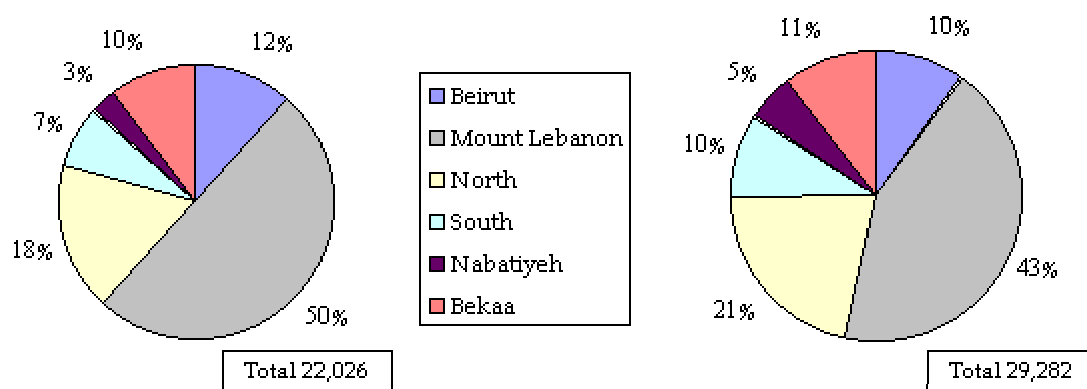


Fig. I.17 : répartition des industries dans les différentes zones libanaises selon le ministère de l'industrie et le BCS

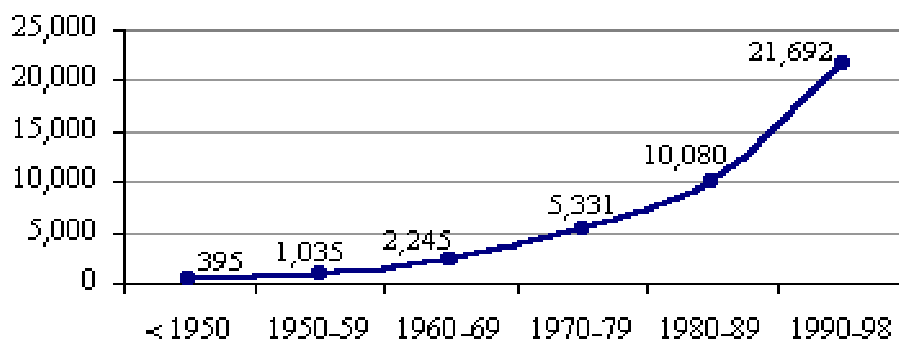


Fig. I.18 : Evolution du secteur industriel libanais entre 1950 et 1998

<i>Branche</i>	<i>Beyrouth</i>	<i>Mont liban</i>	<i>Nord</i>	<i>Sud</i>	<i>Bekaa</i>	<i>Nabatieh</i>	<i>Total</i>
Aliments et boissons	720	1 615	1.020	385	580	160	4 480
Cuir et tanneries	143	969	117	15	21	25	1 290
Textiles	76	500	115	38	56	19	804
Habits et teintureries	534	1 302	286	18	95	28	2 263
Bois	208	1 188	151	309	310	83	2 249
Produits plastiques	20	1 132	551	238	458	131	2 530
Produits métalliques	286	1 946	477	274	371	199	3 553
Meubles	185	1 018	770	236	104	39	2 352

Tableau I.5. Distribution des 8 principaux groupes industriels dans les régions libanaises.

III.2.2. Emissions de gaz

Les établissements industriels libèrent les principaux polluants de l'air comme les particules, le plomb, le CO, les SO_x et les NO_x, et les gaz à effet de serre comme le CO₂ et le CH₄. Il n'y a pas eu d'études pour déterminer la contribution de chaque branche industrielle dans ces émissions, à savoir que les secteurs contribuant le plus à cette pollution atmosphérique sont potentiellement les cimenteries, les centrales thermiques, les usines de fertilisants et les industries d'asphalte. Le tableau I.6 fournit une idée sur la quantité des émissions de ces gaz.

<i>Source</i>	<i>CO₂</i>	<i>NO_x</i>	<i>CO</i>	<i>POV*</i>	<i>SO₂</i>
Centrales thermiques	3 615.1	9.5	0.7	0.2	45.0
Cimenteries	4 698.2	7.7	1.1	274.1	28.0
Total	8 313.2	17.1	1.8	274.4	73.1

Tableau I.6. Emissions de gaz en 1994 (en ktonnes) (ME-UNDP, 1999a). * POV, Produits Organiques Volatils

III.2.3. Eaux usées industrielles

En 1994, la production journalière d'eau usée par les industries a été estimée à 61 000 m³ qui représente 12 % de la production totale d'eau usée au Liban (ME/Dar Al Handasah, 1996). Le tableau I.7 présente la distribution régionale des eaux usées qui précise que le Mont Liban (zone de notre étude) produit plus des 2/3 du débit industriel total, soit 44 000 m³ par jour, et présente la proportion la plus élevée par rapport à la production totale soit 21 %. De plus, plusieurs études portent sur des branches industrielles bien précises. Par exemple, les tanneries larguent 40 tonnes de chrome par an en Méditerranée; l'usine de fertilisants à Selaata produit des quantités de phosphogypse estimées à 950 tonnes par jour déchargées directement à l'eau. Selon ME/Envirotech (1999) cette usine largue 0.7 tonne de cadmium, 2 tonnes de plomb et 2 tonnes de nickel par an.

Région	Eau usée industrielle (1994)		Eau usée industrielle (2020)	
	Quantité (m ³ /j)	Pourcentage de la production totale	Quantité (m ³ /j)	Pourcentage de la production totale
Beyrouth	2 754	3	2 754	1
Bekaa	5 279	10	42 159	23
Mont Liban	43 914	21	107 584	17
Nabatieh	698	3	1 479	2
Nord	6 084	6	34 378	11
Sud	2 391	6	3 269	3
Total	61 120	12 %	191 623	12 %

Tableau I.7 : Quantités d'eau usée industrielle (ME/ Dar Al-Handasah, 1996)

III.3. Déchets solides

Il est très difficile de donner une estimation fiable de la quantité de déchets solides produits par les établissements industriels au Liban à cause de l'absence des études statistiques sur le sujet. L'étude la plus récente a estimé que le Liban génère 188 850 tonnes de déchets industriels solides par an (tableau I.8). Cette estimation comprend les produits dangereux (pesticides, métaux lourds, huiles, résines, peintures et PCBs) et les produits non dangereux comme les déchets liés à la construction. A ce jour le Liban ne possède pas de terrain pour la décharge de ces déchets ni de moyen pour les traiter.

<i>Catégorie</i>	<i>Source/nature</i>	<i>Quantité T/an</i>	<i>Remarques</i>
Déchets dangereux	• Pesticides	326	• Emballage et boue contaminée de pesticide
	• Déchets industriels contenant des métaux lourds	1 166	• Recyclage de papier, peinture, céramique, galvanisation, recyclage de métaux
	• Huiles industrielles	1 018	• Recyclage d'huile et de solvants
	• Peintures, résines, teintures et produits adhésifs	538	• Industrie de bois et de produits métalliques
	• (PCB) s	40	
	• Tanneries	250	• Présence de chrome
<i>Sous total</i>		3 338	
Déchets non-dangereux	• Différents déchets contenant une faible quantité de métaux lourds	1 292	• Cuir, bois et papier, déchets de textiles
	• Boue de cimenteries et d'asbeste	2 400	• Largués en terrain privés
	• Huiles usées	10 000	
	• Véhicules	6 300	• Parties recyclables
	• Déchets industriels mixtes	20 000	
	• Pneus	14 000	
<i>Sous total</i>		54 692	
Total		58 030	

Tableau I.8. : Répartition des déchets solides industriels par sources et catégories

III.4. Qualité des eaux

Les eaux libanaises sont affectées par les eaux usées provenant de l'industrie, l'agriculture et les rejets urbains. L'utilisation massive des pesticides et des engrais pour l'agriculture contamine l'eau souterraine et de surface. L'activité industrielle produit des effluents chimiques à large spectre qui se déversent surtout dans les eaux de surface côtières (tableau I.9). Il est difficile maintenant d'estimer la charge polluante totale déversée dans l'eau par les différents secteurs économiques à cause du manque dans les données sur la quantité et la qualité des effluents et aussi la manière de les traiter et le lieu de stockage ou de déversement (22.3 Mm³ par an d'après CDR/Dar Al Handasah, 1996).

Activité économique	Source de contamination	Preuve de stress
Agriculture	Utilisation excessive d'eau souterraine et de surface Utilisation massive de produits agrochimiques	Manque saisonnier d'eau Contamination potentielle des eaux souterraines par les pesticides et les nitrates
Industrie	Décharge d'eau usée Dépôt de déchets solides non contrôlés	Contamination des rivières et des eaux côtières Contamination des eaux des rivières et souterraines par percolation
Transport	Utilisation d'essence plombée Huiles usées Déversements d'eau de ballastes	Plomb dans les rivières et les eaux côtières surtout après les tempêtes Huiles dans les rivières, puits et eau côtière Marées noires
Energie	Hydroélectricité Thermoélectricité	Séchage des rivières durant l'été Décharge d'eau de refroidissement conduit à une contamination thermique
Activité humaine	Egouts et fosses septiques non contrôlés Utilisation excessive de l'eau souterraine	Contamination bactériologique de l'eau souterraine et de surface Incursion de l'eau salée dans les zones côtières

Tableau I.9. : Stress environnementaux sur les ressources en eau.

III.4.1. Qualité des eaux de surface

Les données sur la qualité des eaux de surface sont disponibles grâce à des études conduites par différentes institutions (Centre National des Sciences Marines, Ministère de la Santé Publique, Université américaine de Beyrouth (AUB), Ministère de l'énergie et de l'eau). Ces données mettent en évidence les variations spatiales, mais ne permettent pas de connaître les variations temporelles, informations dont l'obtention nécessite des échantillonnages à haute fréquence, voire continus et un contrôle des événements ce qui n'est pas disponible jusqu'à maintenant.

En novembre 1999, une étude réalisée par l'AUB établit l'impact des eaux usées sur la qualité des eaux de 9 des principaux fleuves au Liban (El Fadel et al., 2000a). Les analyses faites sur des échantillons d'eau et de sédiments prélevés dans 65 sites différents montrent des charges organiques très élevées, traduites par des valeurs de BOD₅ s'élevant jusqu'à 154 mg/l. La figure I.19 montre les moyennes des valeurs de BOD₅ et de nitrates (NO₃) dans ces fleuves. Ces niveaux élevés de BOD₅ et la présence de bactéries coliformes indiquent le déversement d'égouts non traités tandis que les fortes valeurs de nitrates témoignent de l'utilisation massive des engrais chimiques dans l'agriculture. Par exemple, du fleuve El Kebir sur les bords duquel se situe un grand réseau de cultures sous serre, et où les valeurs de solides dissous totaux, chlorures, ortho phosphates et sulfates varient respectivement entre 17-464 mg/l, 8-85 mg/l, 0.1-1.72 mg/l et 0.23-86 mg/l.

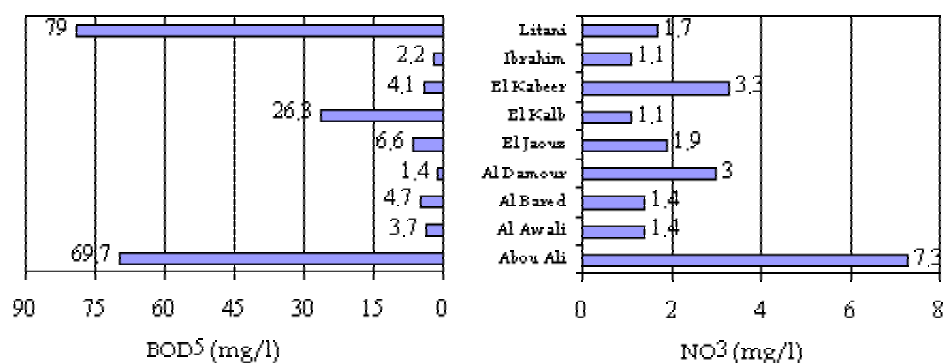


Fig. 1.19 : BOD₅ et NO₃ dans 9 principaux fleuves (El-Fadel et al., 2001a)

Les grandes décharges d'ordures ménagères affectent aussi la qualité des eaux. Même si certaines d'entre elles sont équipées de films protégeant de la percolation, elles libèrent toute sorte de contaminant directement dans l'air et partiellement dans l'eau. L'eau de ruissellement s'infiltré dans le sol et atteint l'eau souterraine ou l'eau de surface. L'exemple du fleuve Berdawni dans la plaine de Békaa où la décharge à ciel ouvert de la ville de Zahlé contamine ces eaux est illustré dans la figure I.20. L'étude réalisée sur ce fleuve révèle en particulier la présence de résidus provenant de pesticides contenus dans la décharge.

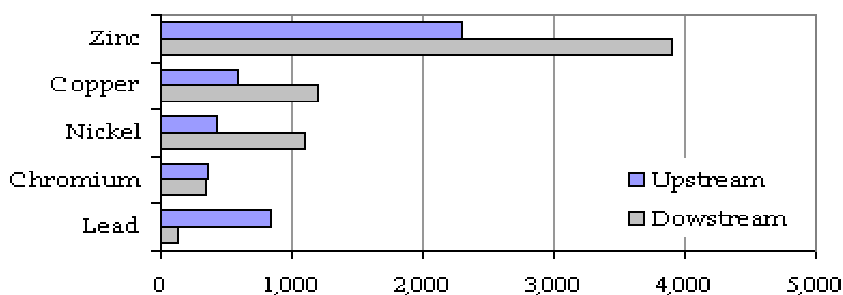


Fig. 1.20 : Concentrations de quelques métaux traces dans le fleuve Berdawni (en µg/l) (ME-CDR/MVM, 2000)

Le Liban ne possède pas de normes systématiques sur la qualité des eaux de surface. Cependant, le décret gouvernemental 52/1(1996) fournit un minimum de valeurs de référence y compris quelques métaux traces comme le zinc et le cuivre qui sont fixés à 1 mg/l.

III.4.2. Qualité des eaux côtières

L'eau de mer reçoit l'eau contaminée en provenance des fleuves, des eaux usées domestiques ou industrielles, de l'agriculture, de l'eau d'infiltration à partir des décharges côtières, des nappes pétrolières et des eaux de ballastes, ainsi que des apports atmosphériques directs sur lesquels les seules informations disponibles concernent le plomb (voir ci-dessous). Actuellement on a inventorié 53 effluents liquides tout le long de la côte libanaise (CDR/LACECO, 2000c).

Contamination par les industries et les centrales thermoélectriques

Une étude réalisée en 2000 par l'Université américaine de Beyrouth présente les principales caractéristiques de l'eau côtière libanaise. Trente (30) échantillons ont été prélevés en septembre 2000 provenant de 30 sites entre Akkar et Tyr: 7 échantillons proviennent de complexes industriels. Le niveau du chrome est très élevé dans la région de Dora où sont localisées 12 tanneries (tableau I.10). De plus, une pollution thermique, de 1.5°C additionnel, a été détectée à côté de la centrale thermique de Zouk.

Sites industriels	Concentration en métaux traces (µg/l)				Temp (°C)
	Arsenic	Plomb	Zinc	Chrome	
Référence	5.1	2	3.8	2	28.8
Al Ghazieh	14	2	32	35	29.7
Centrale Jiyeh	7.7	17	19	24	31.3
Complexe de Dora	51	2	24	100	29.1
Centrale Zouk	47	2	17	81	30.3
Usines Selaata	10	2	9.6	36	28.7
Usines Chekka	13	2	26	23	29.5
Industries Akkar	13	3	23	33	29

Tableau I.10 : Concentrations de quelques métaux traces dans l'eau de mer à proximité de 7 sites industriels (El-Fadel et al., 2000c).

Rejets urbains

Environ 2.3 million de libanais vivent dans la zone côtière et produisent 950 000 m³ d'eau usée par jour dont la plupart finit par atteindre la mer (CDR/ECODIT-IAURIF, 1997). Parmi les 10 stations contrôlées par le Centre National des Sciences Marines, une seule, celle de Batroun répond aux critères des eaux de baignades fixées par la OMS concernant les coliformes fécaux.

Décharges

Les déchets solides entassés dans des dépotoirs qui touchent l'eau côtière constituent une source de contamination continue. Les décharges de Normandie et de Dora dans la région du Grand Beyrouth sont fermées, mais d'autres, comme celles de Tripoli et

Paramètre	Normandie (avant réhabilitation)	Dora	Tripoli	Total
Surface du dépotoir (ha)	10	15	3	28
Décharge (Mt/an)	80 000	120 000	24 000	224 000
Polluants (concentration dans les décharges)				
BOD (300 mg/l)	24 Mt/an	36 Mt/an	7.2 Mt/an	67.2 Mt/an
Total N (3 g/l)	240 Mt/an	360 Mt/an	72 Mt/an	672 Mt/an
Métaux traces (3 mg/l)	0.24 Mt/an	0.36 Mt/an	0.072 Mt/an	0.672 Mt/an

Tableau I.11 Charges potentielles de pollution larguées dans la méditerranée par les dépotoirs de déchets solides (CDR/ECODIT-IAURIF, 1997)

Saida, continuent à fonctionner. En absence de films protégeant le sol en dessous de ces décharges et à cause de leur proximité de la mer et de l'action des vagues rien ne peut empêcher les infiltrations de contaminants en mer. Le tableau I.11 présente la charge polluante que représentent les 3 principaux dépotoirs. Il n'y a pas de données disponibles concernant Saida.

III.5. Qualité de l'air (cas du plomb)

L'étude la plus fiable a été conduite par l'Université Américaine de Beyrouth et publiée dans différents périodiques (Hashisho & El-Fadel, 2001). Cette étude comprend plusieurs variables comme la mesure du niveau de plomb dans l'air, l'impact socio-économique de la réduction du taux du plomb dans le sang et la politique de l'élimination de l'essence plombée du marché libanais. D'après cette étude les émissions du plomb ont diminué considérablement depuis l'introduction de l'essence non plombée au Liban en 1993 (figure I.21).

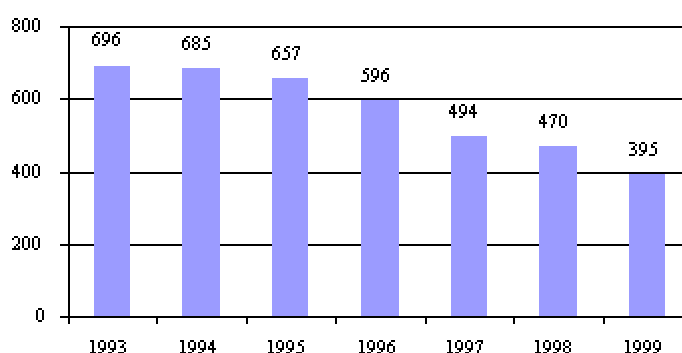


Fig. I.21 : Emissions de plomb en provenance de la combustion d'hydrocarbures (T/an)

Pour examiner le degré de pollution résultant de la combustion de l'essence plombée les chercheurs à l'AUB ont implanté un programme d'échantillonnage dans 16 localités dans Beyrouth et à ses alentours ; 11 en régions urbaines à l'entrée de grands axes routiers (ex. Dora) et 5 en régions suburbaines.

La concentration du plomb dans les localités urbaines varie entre 0.17 et 4.64 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ avec une moyenne de 1.86 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Dans les régions suburbaines la concentration du plomb dans l'air est beaucoup plus faible allant de 0.053 à 0.295 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ avec une moyenne de 0.147 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, valeur 12.7 fois plus faible que la moyenne mesurée dans les régions urbaines (figure I.22). Ces niveaux sont beaucoup plus élevés que ceux enregistrés dans des pays où l'utilisation de l'essence plombée a été interdite : 0.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ à Mexico (1998), 0.03 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ à Copenhague (1995) et 0.04 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ dans les villes américaines (1998).

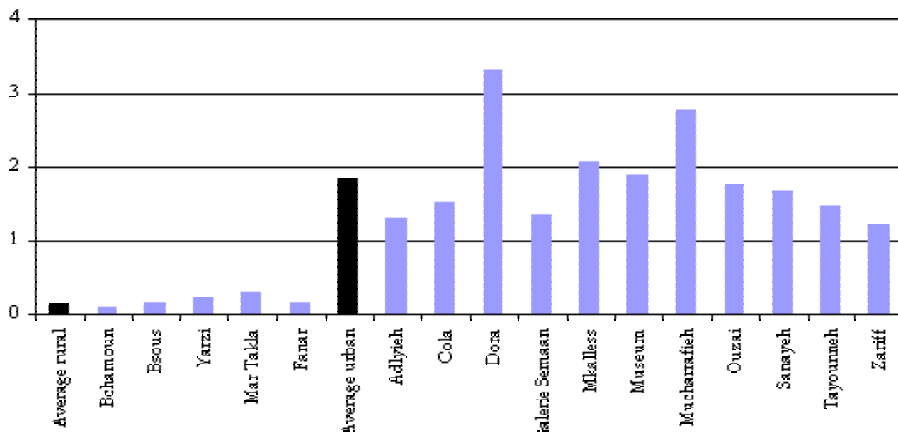


Fig. I.22 : Concentration moyenne en plomb dans l'air ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) dans différentes localités de Beyrouth (Hashisho & El-Fadel, 2001)

CHAPITRE II
NIVEAUX ET APPORTS DE CADMIUM, PLOMB
ET MERCURE AU LITTORAL

CHAPITRE II

NIVEAUX ET APPORTS DE CADMIUM, PLOMB ET MERCURE AU LITTORAL

Ce chapitre se propose de faire une première évaluation de la distribution des concentrations et des apports en cadmium, plomb et mercure dans les eaux de la frange littoral du littoral libanais entre Selaata au nord et Beyrouth au sud. La frange littorale étudiée est d'un kilomètre de large, et est constituée par les eaux en contact avec les organismes benthiques indicateurs potentiels de contamination. Les apports estimés concernent quatre fleuves, deux sources d'émergence sous-marine et deux environnements sédimentaires, en tant que sites potentiels de relargage d'éléments dissous; les apports atmosphériques sont évalués à partir de données bibliographiques.

I. Distribution des métaux traces dans les eaux côtières de surface

I.1. Localisation des stations et description du milieu

Quatre secteurs ont été choisis sur le littoral en fonction de leur proximité de sources potentielles de contamination chimique et de la présence d'écosystèmes susceptibles d'abriter des espèces benthiques indicatrices de contamination chimique (figure II.1). Les échantillonnages d'eau de surface ont été pratiqués deux fois pendant la durée de la thèse ; la première durant la saison sèche (août 2002) et la deuxième durant la saison humide (février 2003). On a choisi pour chaque secteur ou station, 5 points de prélèvement sur une radiale perpendiculaire à la côte afin d'étudier l'étendue de l'éventuel panache d'influence de la contamination. Le premier point est localisé entre 5 et 10 m de la ligne de battement des eaux, les quatre autres respectivement à 50, 100, 400 et 1000 mètres au large.

Station SR: LAT 34°N 16' 228; LONG 35°E 39' 350

Cette station a initialement été choisie comme station de référence en raison du présumé niveau de contamination faible. On verra que la situation s'est avérée plus complexe.

Située à 2 km au nord du complexe chimique de Selaata, cette station représente la limite nord de notre région d'étude. Nous l'avons choisie en raison de sa richesse en espèces biologiques utilisées comme bioindicateurs potentiels utilisables dans notre étude, les brachidontes, les patelles et les éponges.

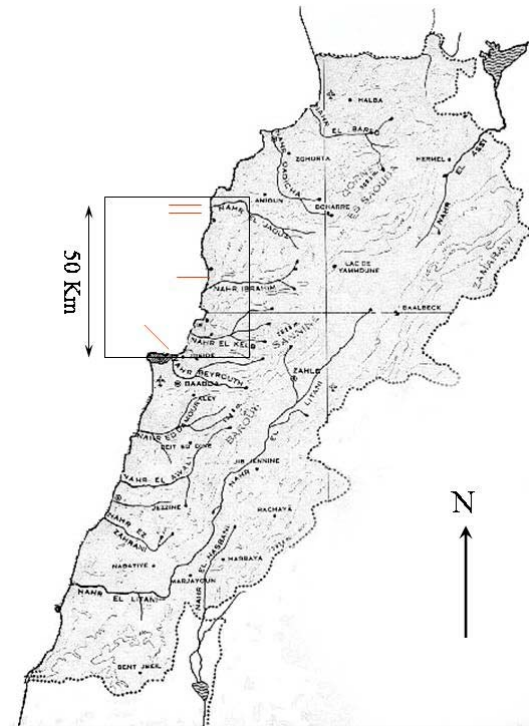


Fig. II.1: Carte de la région étudiée (encadré noire); les traits rouges désignent les radiales de prélèvement d'eau de surface



Fig. II.2 : Région de Selaata. Les triangles jaunes représentent les usines ; les points rouges les stations SR au nord et S au sud. Le tracé bleu représente le Nahr el Jaouz

La station SR est ouverte au large et frappée par les vents dominants du secteur ouest (figure II.2). Le profil topographique des trois premiers étages littoraux présente, de haut en bas, les espèces caractéristiques et les faciès suivants.

- Etage supralittoral : la roche carbonatée, haute de quelques mètres présente deux parties. Une partie horizontale caractérisée par la présence des mares et reçoit les embruns en cas de mer forte (A, figure II.3). la deuxième est une falaise déchiquetée caractérisée par la présence de cyanobactéries et des lichens qui donnent à la roche sa teinte sombre (B, figure II.3) (Bitar et Kouli, 1995). Dans les alvéoles se trouvent deux gastéropodes, *Littorina punctata* et *Melarophe neritoides*.
- Etage médiolittoral : il se divise en deux parties. La première en bas de la falaise sous forme d'une encoche (C, figure II.3) ; on y trouve beaucoup de patelles. La deuxième partie constitue une " plate-forme de vermetes " (D, figure II.3). Large de plusieurs mètres ce platier nommé trottoir par Sanlaville (1977) et situé un peu au dessus du niveau moyen de la mer, est constitué généralement de vasques peu profondes (5 à 10 cm) et colonisés par les vermetes *Vermetus triqueter* et les bivalves lessepsiens *Brachidontes variabilis*. Sur les crêtes inter-vasques on trouve *Patella sp.* et *Monodonta turbinata*.
- Etage infralittoral : sa limite supérieure est le platier qui dans cet endroit agité présente des " mares en balconnets " (Sanlaville, 1977) (E, figure II.3). Au niveau du surplomb on trouve en plus des corallines des éponges calcaires et l'algue *Halimeda tuna* qui prolifère dans les milieux ombragés (F, figure II.3). En dessous du rebord la roche se présente sous forme de falaise allant jusqu'à 6 m (G, figure II.3) et tapissée de plusieurs espèces d'algues, de corallines et d'éponges comme *Chondrosia reniformis* et *Chondrilla nucula*. A des profondeurs de -6 à -8 m le profil topographique est sub-horizontale et contient aussi plusieurs des espèces déjà citées (H, figure II.3). A partir de -8 m la roche est subverticale jusqu'à -16 m (I, figure II.3). Par endroit on trouve les éponges *Ircinia fasciculata* et *Ircinia variabilis* et l'éponge dressée de genre *Axinella*. Après 16 m le fond devient sablonneux et descend très lentement pour atteindre -25 m à 300 mètres du rivage.

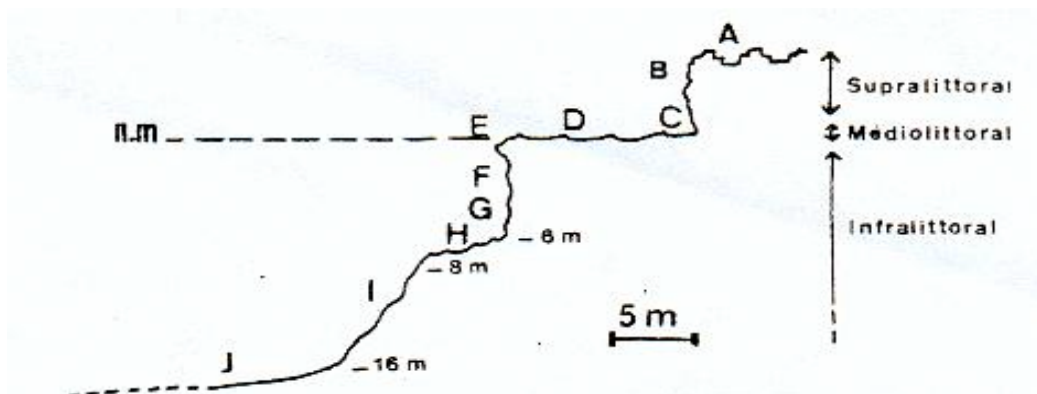


Fig. II.3 : Profil topographique des trois premiers étages de la station SR

Station S (Selaata): LAT 34°N 16' 225; LONG 35°E 39' 409

La station est située à 500 mètres au sud de l'usine de fabrication d'engrais chimiques et à 1 km au nord du fleuve Nahr el Jaouz. La côte est rocheuse, très ouverte à la houle. Le fond marin est très perturbé; il est recouvert d'une épaisse couche de phosphogypse (figure II.4). Ce sédiment fin est mis en suspension lors des tempêtes et se mélange avec la matière en suspension apportée par le fleuve surtout en hiver (figure II.5). Cette station a aussi été choisie en raison de la présence de quelques organismes ; on y trouve des brachidontes et des patelles.



Fig. II.4 : Le fond marin en face de l'usine de Selaata où apparaît l'épaisseur de la couche de phosphogypse

Les deux stations SR et Selaata, situées de part et d'autre du complexe chimique, devraient permettre d'étudier les variations du panache de contamination en métaux traces en tenant compte de la distance à l'usine, de la topographie et du relief sous-marin et de la direction des vents et des courants de surface.

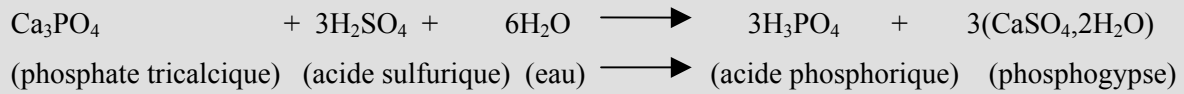
Le complexe industriel de Selaata : (Lebanese Chemicals Compagny: LCC)

L'industrie des fertilisants est en déclin continu en Europe à cause des réglementations environnementales très strictes. Ces standards ont conduit à la fermeture de plusieurs usines. Pour compenser le manque sur le marché, de nouvelles compagnies ont commencé leur production dans les pays sous-développés où les lois pour la préservation de l'environnement sont quasi-inexistantes ou non appliquées. C'est le cas de l'usine chimique de Selaata où la production annuelle s'élève à 230 000 tonnes de simple superphosphate, à 31 000 tonnes de triple superphosphate (Al-Hajj et Muscat, 2000) et à 160 000 tonnes d'acide phosphorique (communication directeur de production).

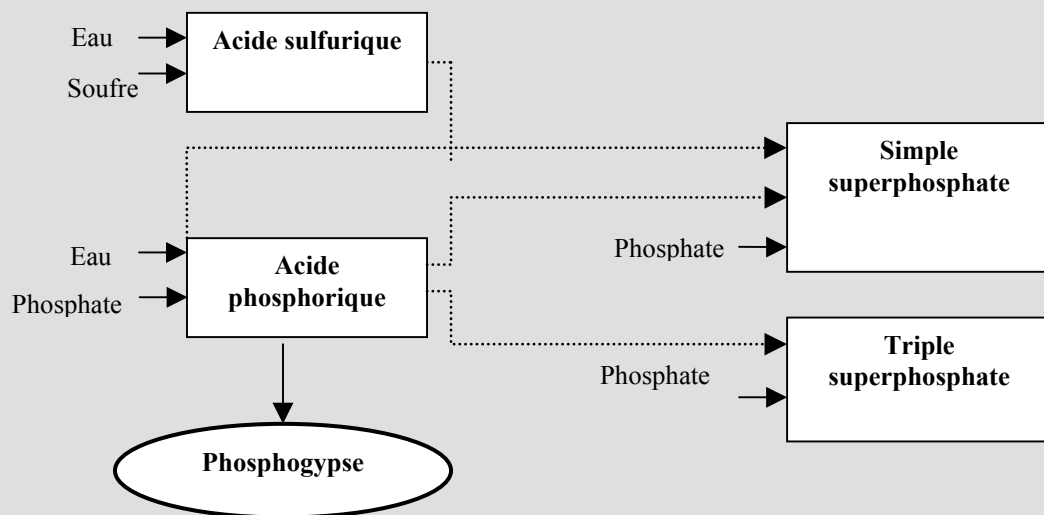
Le minerai utilisé dans la fabrication des fertilisants simple superphosphate et triple superphosphate est la roche de phosphate (phosphate tricalcique), importée dans le cas de la LCC de la Syrie, et de sulfure. Environ 80% des réserves de phosphates sont d'origine sédimentaire (TEBODIN, 2000). Ces roches sont trouvées au Maroc, en Tunisie, EU, Jordanie, Syrie et le Sénégal (Al-Hajj et Muscat, 2000). A cause de cette origine sédimentaire le minerai peut contenir des matières organiques à fortes concentrations en métaux traces comme le mercure, le cadmium, l'arsenic, le plomb, le zinc, le cuivre, le nickel et le chrome. Des éléments naturels radioactifs peuvent aussi être associés comme l'uranium,

le radium et le polonium. Suivant le processus utilisé, entre 20% et 40% du cadmium présent dans les roches de phosphate passe dans le phosphogypse et le reste passe dans le fertilisant (UNEP-UNIDO-IFA, 1998). Tout le radium passe aussi dans le phosphogypse.

L'équation chimique générale pour la production de l'acide phosphorique est la suivante :



Pour fabriquer le simple superphosphate on pulvérise la roche de phosphate avec de l'acide sulfurique. Pour le triple superphosphate on utilise l'acide phosphorique. Le processus de production est simplifié par le schéma suivant :



Le phosphogypse est le déchet majeur du traitement du phosphate. La production de chaque tonne d'acide phosphorique est accompagnée de la production de 4.5 tonnes de sulfate de calcium connu sous le nom de phosphogypse (US EPA, 2000). En dehors de l'aspect inoffensif du sulfate de calcium, les impuretés contenues dans le minerai et celles additionnées durant le processus de fabrication posent de sérieux problèmes pour l'environnement :

- Acidité résiduelle de l'acide phosphorique : la plupart des espèces aquatiques est sensible au changement du pH.
- Le phosphate : contribue à l'eutrophisation du milieu.
- Le fluorure : dissout dans l'eau peut entraîner de graves problèmes de santé pour l'homme et pour les animaux.
- Les métaux traces (Cd, As, Hg, Pb, Cu, Ni, Cr) : toxiques, persistants, ils peuvent s'accumuler dans les organismes (Cd, Pb, Hg). Ces métaux peuvent aussi migrer des sédiments de phosphogypse pour repasser dans l'eau.
- Les radionucléides : exposition radioactive



Fig. II.5 : Panache turbide riche en phosphogypse aux alentours de l'usine de Selaata

Station H (Halate): LAT 34°N 04' 889; LONG 35°E 38' 892

Cette station est au milieu de la région d'étude (figure II.6). Située à quelques kilomètres au nord de l'embouchure du Nahr Ibrahim, elle est en face d'une grande papeterie (Indevco). Elle est aussi choisie comme station de prélèvement de brachidontes et de patelles. De nature rocheuse et mal abritée elle est frappée de plein fouet par le vent. Le fond devient vite sablonneux et descend assez rapidement pour atteindre 100 m et très lentement pour arriver à 500 m et ceci à 5 km de la côte.

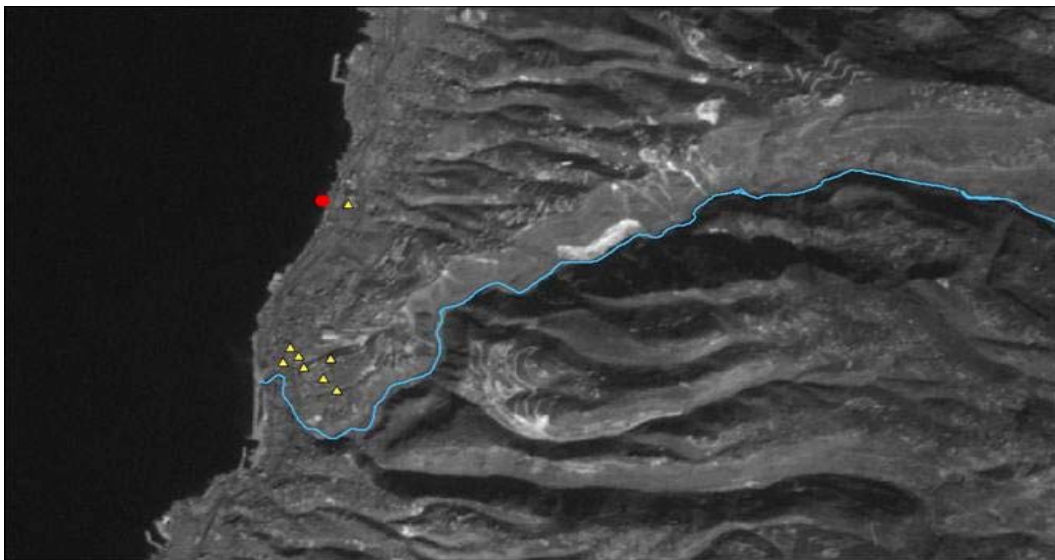


Fig. II.6. : Région de Halate. Les triangles jaunes représentent les usines ; le point rouge la station H. Le tracé bleu représente le Nahr Ibrahim

Station D (Dora): LAT 33°N 53' 912; LONG 35°E 33' 630

Au nord de Beyrouth, la Baie de Dora est une région de catastrophe environnementale en raison d'une énorme décharge de déchets solides qui occupe une superficie de 180 000 m². Cette décharge est résultat du déversement de 1500 à 2000 tonnes par jour de déchets divers pendant une dizaine d'année (figure II.7) jusqu'en 1998, année de sa fermeture. Sa situation au bord de la mer favorise les phénomènes de drainage des polluants vers l'eau. La baie de Dora contient aussi des complexes industriels et des dépôts de carburants. S'ajoutent à cela des égouts municipaux de la banlieue nord de Beyrouth qui s'y déversent sans aucun traitement. Une petite rivière emmène les déchets d'une dizaine de tanneries située dans la zone industrielle environnante. A plusieurs centaines de mètres de la côte, l'eau dégage des odeurs nauséabondes. Le fond marin est vaseux et contient une énorme quantité de déchets solides: sacs en plastique morceaux de verre, pneus, container. Aucun organisme vivant n'est visible sur le littoral et sur les fonds dans un rayon de plusieurs centaines de mètres. Contrairement aux autres stations où les prélèvements ont été pratiqués en s'éloignant de la côte suivant la direction Est-Ouest, nous avons pris la direction SE-NO vu la position du dépotoir par rapport à la baie de Saint Georges (Figure II.8).

Fig. II.7 : Le dépotoir de Dora. Après sa fermeture, une végétation s'est développée sur la



montagne de déchets haute d'une cinquantaine de mètres

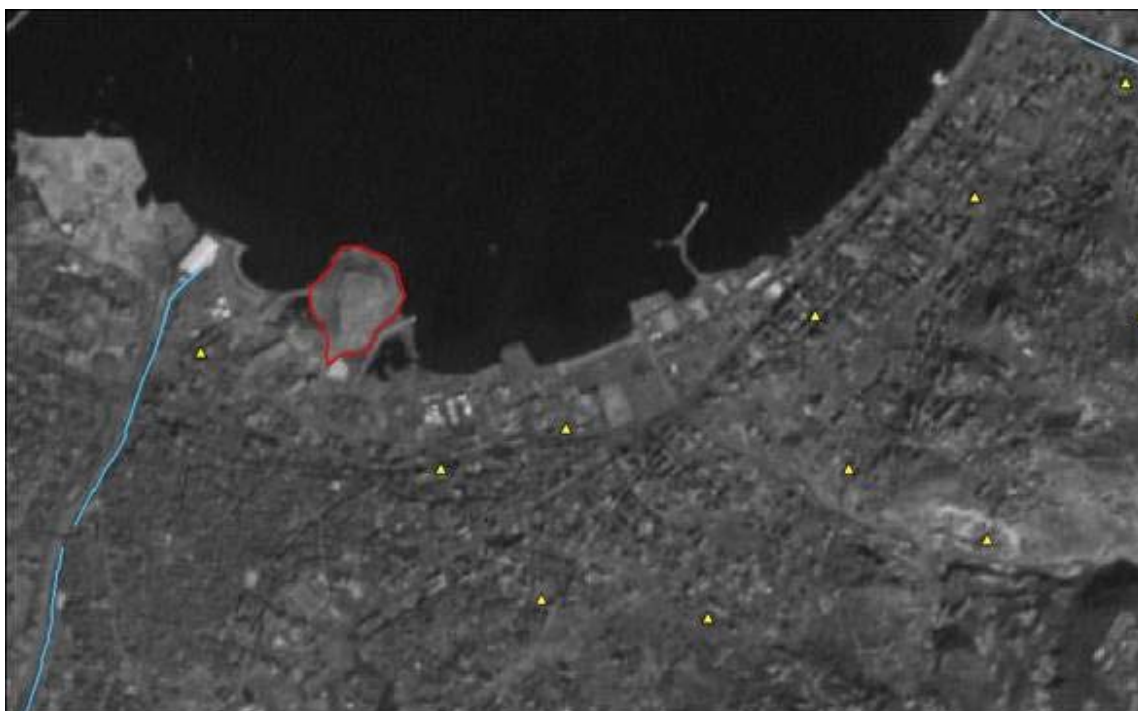


Fig. II.8. : Région de Dora :. Les triangles jaunes représentent les usines ; le contour rouge le dépotoir. Le tracé bleu représente le Nahr Beyrouth

I.2. Matériels et méthodes

I.2.1 Echantillonnages et analyses (Annexe II)

En utilisant des petits bateaux de pêche artisanale nous avons prélevé, à chaque point et sur 40cm de profondeur, 200 ml d'eau destinés à l'analyse du Cd et du Pb, 125 ml pour l'analyse du Hg total et réactif et 1 litre pour la mesure de la salinité. Les bouteilles destinées aux analyses des métaux traces ont été nettoyées suivant la méthode ultra-propre décrite par Cossa et Quémerais (1997). On a noté sur place la température de l'eau de surface, de l'air, l'état de la mer, la direction du vent et le positionnement par GPS. De retour au laboratoire, nous avons mesuré la salinité. Les échantillons destinés aux dosages de métaux ont été acidifiés sous hotte à flux laminaire et les flacons placés dans 2 sacs en PE au frais jusqu'au moment de l'analyse.

Les échantillons d'eau de mer, contrairement à ceux des eaux fluviales, n'ont pas été filtrés. En effet, les teneurs en matière en suspension en mer méditerranée oligotrophe sont très faibles. Dans les eaux côtières étudiées, la visibilité dépasse les 30 mètres. Cependant, les données disponibles sur les matières en suspension sont rares. En se basant sur des données publiées pour les eaux crétoises, on peut émettre l'hypothèse que les concentrations en matière en suspension sont généralement inférieures à 0.5 mg/l (Chronis et al., 2000). Dans ces conditions, pour des log Kd de 4 à 5, la contribution en métal particulaire par rapport au métal dissous dans l'eau est très minoritaire. Les concentrations en métal particulaire seraient de l'ordre de 50 pg/l pour le Cd et Hg et 100 pg/l pour le Pb, soit des valeurs inférieures à 5 % du Cd total, 10 % du Hg total et 15 % du Pb total.

Les dosages de métaux ont été effectués dans les laboratoires du département "Polluants chimiques" de l'Ifremer à Nantes en France. Le Cd et le Pb sont pré-concentrés suivant la méthode de Danielsson et al. (1982) puis analysés par spectrophotométrie d'absorption

atomique (Chiffoleau et al., 2002). Le Hg total est dosé par fluorescence atomique (MLD 500), après dissociation des formes organiques par le BrCl, réduction par le SnCl₂ et pré-concentration par amalgamation sur piège d'or (Cossa et Quémerais, 1997 ; Cossa et al., 2003).

1.2.2. Contrôles de qualité

Pour les analyses de Cd et Pb dissous la limite de détection est calculée comme étant égale à 3 fois l'écart-type sur le blanc de la méthode, celui-ci intégrant toute la procédure, depuis l'extraction jusqu'à l'analyse finale ; la limite de quantification est 10 fois cet écart-type. Entre les années 1990 et 2000 à l'Ifremer, environ 500 mesures de blancs ont été faites pour le Cd et le Pb ; elles ont permis d'identifier avec précision la valeur de ces blancs et leur variabilité, à la fois à l'intérieur d'une série d'analyse et entre les séries.

Pour le Cd la limite de détection lors d'une prise d'essai de 200 ml et un volume final de 5 ml est de 1 ng/l et la limite de quantification est de 3 ng/l. La méthode de détermination est très reproductible pour le cadmium (coefficient de variation des mesures de 8 à 12 %). Ceci est dû notamment au fait que les blancs d'extraction sont faibles et les limites de quantification très en dessous des concentrations en Cd des standards certifiés. Cette méthode est très précise pour le Cd puisque les concentrations moyennes mesurées pour chaque type de standard se situent systématiquement dans la fourchette des valeurs certifiées en Cd (voir tableaux et schémas dans Chiffoleau et al., 2002).

Pour le Pb la limite de détection lors d'une prise d'essai de 200 ml et un volume final de 5 ml est de 13 ng/l et la limite de quantification est de 40 ng/l. le Pb est l'élément le plus difficile à déterminer par cette méthode du fait (i) qu'il est présent dans l'environnement aquatique à très faible concentration (ii) que l'absorption atomique est une technique relativement peu sensible pour cet élément. En conséquence, le facteur de préconcentration doit être systématiquement très important, en particulier pour les standards certifiés de qualité disponibles sur le marché, ce qui pose des problèmes de coût d'analyse. En l'absence de préconcentration suffisante, on travaille à proximité de la limite de détection, ce qui induit une précision relativement faible (coefficient de variation supérieur à 35 % pour les standards CASS-2 et CASS-3 malgré un nombre d'analyses important). En revanche, les mesures sont tout à fait reproductibles dès que les concentrations à mesurer sont supérieures à limite de quantification.

Mis à part le standard d'eau estuarienne SLEW-2, pour lequel les concentrations mesurées sont systématiquement très inférieures aux concentrations certifiées, cette méthode est précise pour tous les autres standards certifiés mesurés en routine entre 1990 et 2000 puisque toutes les moyennes des concentrations mesurées dans ceux-ci se situent dans la fourchette des valeurs certifiées en plomb (voir tableaux et figures dans Chiffoleau et al., 2002).

Du fait de l'absence d'une eau marine de référence pour la détermination du mercure dissous, la justesse de la méthode n'est pas établie avec certitude. La participation à des exercices d'intercomparaison indique un niveau de fiabilité. Lors d'un exercice organisé avec les universités du Connecticut (Groton, USA) et du Maryland (Solomon, USA) ainsi qu'avec Frontier Geosciences (Seattle, USA) et le Centre Saint-Laurent (Montréal, Canada), la valeur de consensus était de 1.0 ± 0.08 ng/l (Quémerais et al., 1998) et la moyenne des mesures du laboratoire de l'Ifremer était de 0.8 ± 0.1 ng/l.

La répétabilité de la méthode exprimée par le coefficient de variation (défini par le rapport de l'écart-type à la moyenne) varie avec les concentrations. Elle varie de 5 % pour une concentration voisine de 1 ng/l à 15 % pour des valeurs voisines de 0.1 ng/l. ces valeurs ont été obtenues pour des prises d'essai de 50 ml et pour 6 répliqués. La limite de détection

calculée journallement varie de 0.02 à 0.06 ng/l pour un échantillon de 100 ml (Cossa et al, 2003).

I.3. Résultats

Ces données constituent les premières mesures de concentration en éléments traces dans les eaux littorales libanaises obtenues en utilisant des méthodes de prélèvement et d'analyse de trace. Ces mesures proviennent d'échantillons non filtrés.

Les salinités des 40 échantillons prélevés varient de 28.5 à 39.4 ‰, avec seulement 6 échantillons d'une salinité inférieure à 36 ‰. Si on prend approximativement 40 ‰ comme référence marine, ceci indique que 85 % des échantillons sont composés de moins de 10 % d'eau douce.

I.3.1. Plomb

La moyenne générale des concentrations en plomb est de 100 ng/l avec un écart-type de 147 ng/l qui indique une très forte dispersion des résultats (tableau II.1). En effet, si on exclut les 4 plus fortes valeurs, la moyenne (\pm écart-type) n'est plus que de 65 ± 54 ng/l.

Moyenne	99.9
Médiane	59.5
Mode	135
Écart-type	146.6
Kurstosis (coefficient d'aplatissement)	20.6
Coefficient d'asymétrie	4.12
Minimum	11.8
Maximum	876.2
Nombre d'échantillons	40

Tableau II.1 : Statistiques générales sur les concentrations en plomb (ng/l) dans les eaux de surface du littoral libanais:

Période sèche

En période sèche (été 2002), les concentrations en plomb varient de 17 à 320 ng/l (tableau II.2) ; elles changent d'une station à l'autre et au sein d'une même station en fonction de l'éloignement du littoral. De façon générale, les concentrations en Pb diminuent de la côte vers le large (figure II.9). Ceci est évident à la station de Selaata où l'on trouve des valeurs de concentration exceptionnellement élevées (280 ng/l) à proximité du complexe chimique, et qui baissent au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la côte et ceci pour atteindre, à 1000 m, une valeur (37 ng/l) proche de la moyenne dans les autres mers et océans (tableau II.2 et II.3).

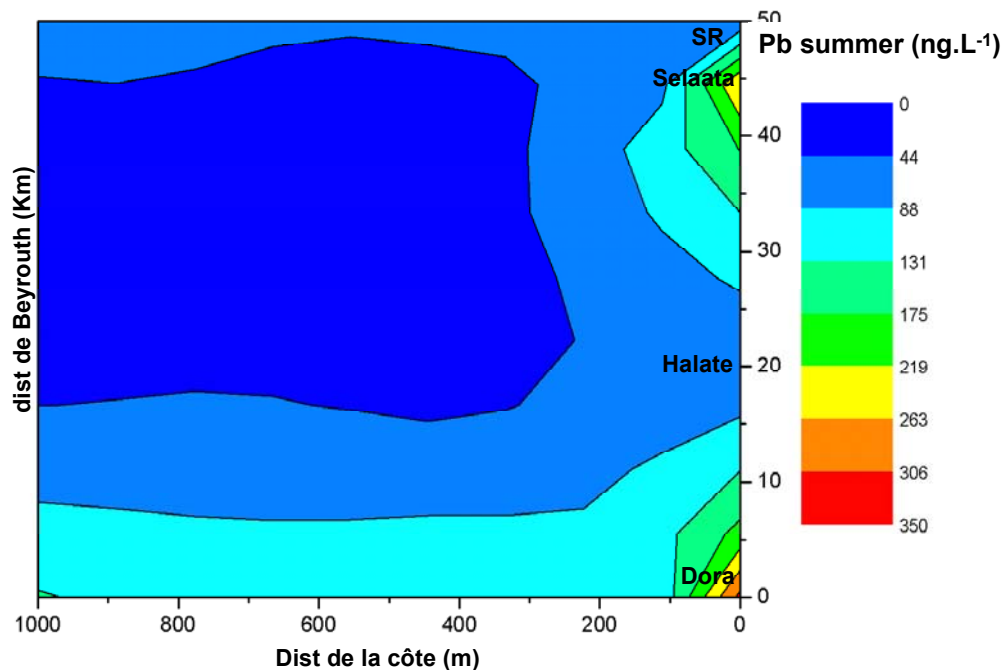


Figure II.9 : Période sèche. Concentrations en plomb (ng/l) obtenues à partir de 5 prélèvements radiaux dans les stations SR, S, H et D (au bord, à 50, 100, 400 et 1000 m)

A la station SR, au nord de l'usine, la moyenne des concentrations en Pb (70 ± 11 ng/l) est plus faible que celle de Selaata (120 ± 113 ng/l) mais les valeurs restent relativement élevées (> 50 ng/l) même à 1000 mètres de la côte (tableau II.2).

La station de Dora située à proximité du dépotoir de déchets ménagers et proche de l'estuaire d'une petite rivière d'effluents de tanneries est la plus contaminée (320 ng/l, tableau II.2). A cette station les concentrations restent supérieures à 100 ng/l à 1000 m du rivage.

La station de Halate est la moins contaminée ; les concentrations en Pb y varient entre 17 et 62 ng/l. A plus de 400m du rivage les concentrations dans les eaux de surface sont de 24 et 17 ng/l. Ces niveaux sont proches des concentrations trouvées dans les eaux non contaminées ("pristine" chez les anglo-saxons) (tableau II.3).

Période humide

Lors de l'échantillonnage en période humide (hiver 2003), les niveaux de concentration en Pb obtenus aux quatre stations sont différentes de l'été 2002 (figure II.10).

A la station SR, le niveau de plomb chute d'un facteur de trois et même d'un facteur 8 à 1000 m de la côte où l'on trouve une concentration faible (11.8 ng/l).

A Selaata, les stations proches du littoral sont beaucoup moins contaminées qu'en été. Cependant, à partir de 100 m on observe des concentrations très élevées qui atteignent 876 ng/l à 400 m du rivage. Il est notable que cette concentration élevée s'accompagne d'une faible salinité (28.9 ‰) suggérant une influence d'eaux douces continentales ou pluviales. La concentration en plomb revient proche de valeurs habituelles à 1000 m (tableau II.2).

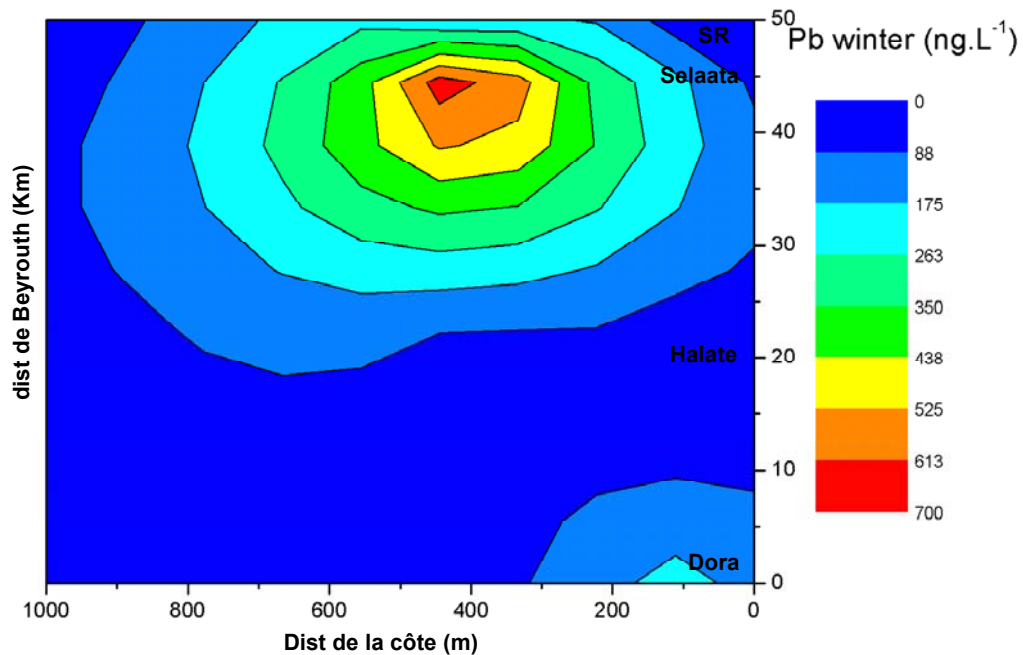


Figure II.10 : Période humide. Concentrations en plomb (ng/l) obtenues à partir de 5 prélèvements radiaux dans les stations SR, S, H et D (au bord, à 50, 100, 400 et 1000 m)

A Halate les concentrations sont inférieures à 25 ng/l quelque soit la distance du rivage, c'est-à-dire semblables aux plus faibles valeurs mesurées dans l'Océan (Tableau II.3).

A Dora, les concentrations restent très élevées dans les premiers 100m près du bord. Les concentrations diminuent énormément au niveau des stations 400 et 1000 m.

On dispose d'un assez grand nombre de données sur les concentrations en plomb dissous dans les eaux de surface des océans et des mers (tableau II.3). Ces données montrent que les concentrations élevées (133 ng/l) sont observées au niveau des côtes Ligures et Tyrrhéniennes en Méditerranée et les côtes belges et néerlandaises en mer du Nord (148 ng/l). En milieu côtier libanais les valeurs varient entre 17 et 320 mg/l alors qu'à 1000 m de la côte elles peuvent atteindre des valeurs proches de celles de l'Atlantique nord est (29-35 ng/l), le sud du Pacifique nord (20 ng/l) et la mer d'Irlande (15-30 ng/l). Ces concentrations sont plutôt proches de celles de la mer du Nord (25-100 ng/l), des Bermudes (150 ng/l) et des eaux côtières de la Colombie britannique (11.5-190 ng/l) dans les stations contaminées.

En absence de données de concentrations en Pb dans les eaux de surface de la Méditerranée orientales, les niveaux rencontrés au large de la station SR et à la station Halate (soit de 11.8 à 23.5 ng/l), pourraient constituer les premières valeurs de référence des secteurs non contaminés par des sources ponctuelles. A titre de comparaison, en Méditerranée occidentale, des données de 1992 indiquent pour des eaux de surface des teneur d'environ 30 ng/l (Nicolas et al., 1994). L'influence de l'apport atmosphérique pourrait être explorée à partir des trajectoires des masses d'air.

	HgR (ng/l)	HgT (ng/l)	Cd (ng/l)	Pb (ng/l)	HgR (ng/l)	HgT (ng/l)	Cd (ng/l)	Pb (ng/l)
Période	Été 2002				Hiver 2003			
Station	SR							
Au bord	0.35	0.55	156	57	5.75	7.89	21.0	23.9
A 50 m.	0.42	0.52	101	72	1.23	1.45	18.9	25.9
A 100 m.	0.33	0.40	104	76	7.01	8.09	20.1	27.8
A 400 m.	0.31	0.30	66	63	6.58	7.36	16.3	26.2
A 1000 m.	0.38	0.88	110	84	1.50	1.45	7.6	11.8
Station	Selaata							
Au bord	0.35	0.36	8	280	Cont.	Cont.	75.9	67.6
A 50 m.	0.27	0.32	18.5	195	1.64	1.69	68.6	71.4
A 100 m.	0.28	0.28	7.5	67	0.95	1.04	219.8	192.2
A 400 m.	0.25	0.27	7	21	4.43	5.40	1121.2	876.2
A 1000 m.	0.18	0.20	5	37	0.47	0.50	36.8	39.5
Station	Halate							
Au bord	0.23	0.34	6	48	1.53	1.60	6.5	18.8
A 50 m.	0.21	0.36	6	30	1.83	1.95	6.6	19.4
A 100 m.	0.19	0.47	6	62	1.25	1.09	6.2	17.8
A 400 m.	0.16	0.57	8	17	1.80	1.90	6.2	15.8
A 1000 m.	0.17	0.65	8	24	1.27	1.37	5.8	23.5
Station	Dora							
Au bord	0.41	0.81	9	320	0.54	5.94	5.4	137.0
A 50 m.	0.12	0.36	7	157	1.04	7.12	5.3	106.5
A 100 m.	0.09	0.33	7	94	1.10	5.53	6.9	234.1
A 400 m.	0.48	0.76	6	135	1.10	7.58	4.2	45.7
A 1000 m.	0.53	1.00	6	135	0.98	1.00	4.6	42.0

Tableau II.2 : Teneurs en mercure total (HgT), mercure inorganique (HgR), cadmium (Cd) et plomb (Pb) dans les eaux de surface du littoral libanais (échantillons non filtrés)

Site	Concentration (ng/l)	Référence
Atlantique nord-est	29-35	Danielsson et al.(1983)
Bermudes	150	Jickells et Knaps (1984)
Colombie britannique	11.5-190	Stukas et Wong (1981)
Sud Pacifique nord	20	Mart (1979)
Mer d'Irlande	15-30	Balls (1985 a)
Mer du Nord	25-100	Balls (1985 b et c)
Côtes belges et néerlandaises	148	Mart et al. (1982)
Côtes ligures et Tyrrhéniennes	133	Mart et al. (1982)
Liban (eaux contaminées)	57-320	Présent travail
Liban (eaux non ou peu contaminées)	17-48	Présent travail

Tableau II.3 : Comparaison entre les concentrations en plomb mesurées dans les eaux de surface dans la frange littorale libanaise et celles des océans et des mers (d'après Cossa et al., 1993)

1.3.2. Cadmium

Les statistiques générales sur l'ensemble des données (tableau II.4) donnent une moyenne générale et un écart-type de 58 ± 179 ng/l. Si l'on excepte les deux valeurs les plus élevées la moyenne tombe à 26 ± 37 ng/l. L'écart des concentrations est considérable entre les stations; ce qui suggère des sources de contaminations importantes.

Moyenne	57.9
Médiane	7.6
Mode	6
Écart-type	178.9
Kurtosis (coefficient d'aplatissement)	34.1
Coefficient d'asymétrie	5.7
Minimum	4.2
Maximum	1121.2
Nombre d'échantillons	40

Tableau II.4: Statistiques générales sur les concentrations en cadmium en ng/l dans les eaux de surface du littoral libanais:

Période sèche

En période sèche (été 2002), les concentrations en cadmium varient de 5 à 156 ng/l (tableau II.2). Les valeurs les plus élevées se trouvent toutes aux points de la station SR située au nord de l'usine de phosphogypse (66 à 156 ng/l). La concentration en cadmium y reste élevée (110 ng/l) même à 1000 m de la côte (figure II.11). Ailleurs, dans les trois autres stations, les concentrations sont comparables aux valeurs océaniques de surface.

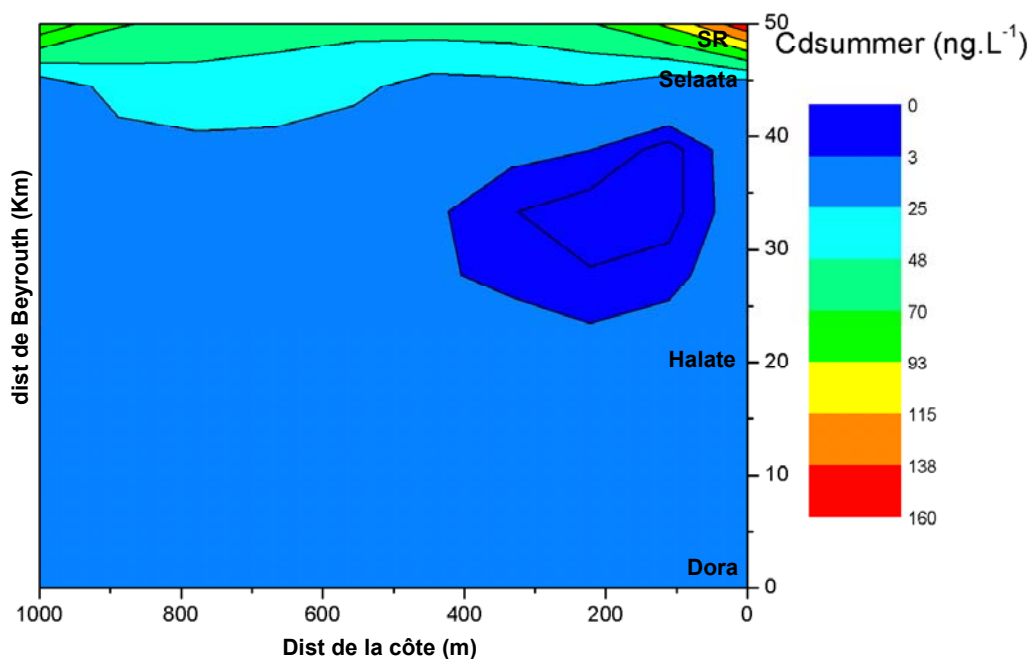


Figure II.11 : Période sèche. Concentrations en cadmium (ng/l) obtenues à partir de 5 prélèvements radiaux dans les stations SR, S, H et D (au bord, à 50, 100, 400 et 1000 m)

Période humide

En hiver 2003 comme en été 2002, les plus faibles valeurs ont été trouvées à Halate et Dora (< 10 ng/l). Le changement concerne les deux stations voisines de l'usine de phosphogypse. On y observe un renversement de tendance (figure II.12). Les eaux de surface à la station Selaata non contaminée lors des prélèvements d'été, présentent des valeurs élevées surtout à 100 et à 400 m (respectivement 220 et 1121 ng/l). Les concentrations des échantillons prélevés aux points de la station SR restent fortes, si l'on utilise comme référence les stations Halate et Dora.

En comparant nos valeurs à celles trouvées dans les autres mers (tableau II.5) (Cossa & Lassus, 1989), on remarque que pour les stations non contaminées, ces valeurs se rangent parmi les plus faibles au monde (mer Rouge, mer Méditerranée) tandis que pour la station SR et la station Selaata, on est proche des valeurs de l'estuaire de la Gironde en France considéré comme très pollué (Boutier et Chiffolleau, 1986).

Site	Concentration (ng/l)	Référence
Caraïbes	2	Mart et Nurnberg (1986a)
Mer rouge	5	Mart et Nurnberg (1986a)
Mer Baltique	27-34	Mart et Nurnberg (1986a)
Mer du Nord	8-25	Kremling (1985)
Mer Méditerranée	< 0.5-12	Mart et Nurnberg (1986)
Liban (eaux contaminées)	66-1121	Présent travail
Liban (eaux non ou peu contaminées)	5-9	Présent travail

Tableau II.5 : Comparaison entre les concentrations en cadmium mesurées dans les eaux de surface dans la frange littorale libanaise et celles des océans et des mers.

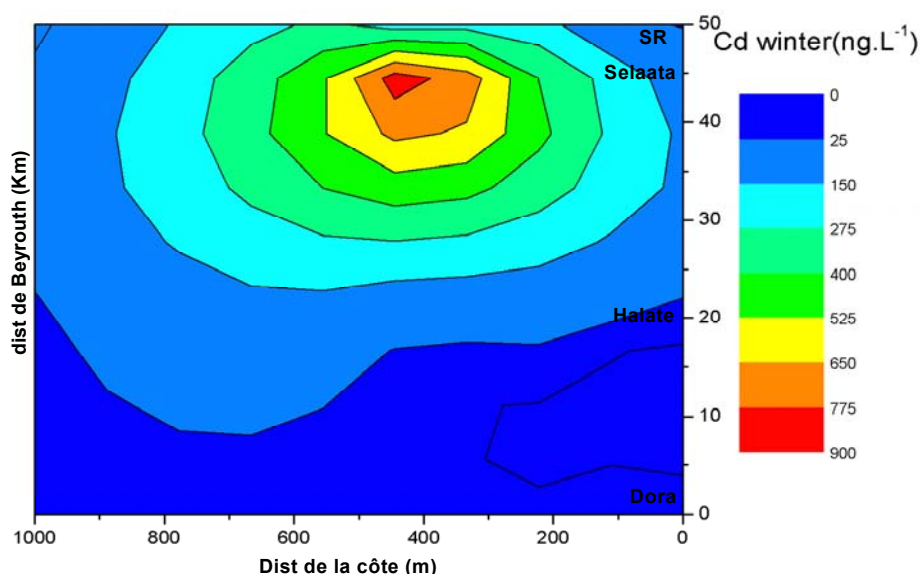


Figure II.12 : Période humide. Concentrations en cadmium (ng/l) obtenues à partir de 5 prélèvements radiaux dans les stations SR, S, H et D (au bord, à 50, 100, 400 et 1000 m).

.I.3.3. Mercure

Les statistiques sur l'ensemble des données de concentration en mercure "total" (HgT) (tableau II.6) donnent une moyenne générale et un écart-type de 1.94 ± 2.35 ng/l. Mais, la distribution est bimodale: si l'on excepte les 8 valeurs les plus élevées (de moyenne : 6.35 ng/l), la moyenne générale tombe à 0.79 ± 0.52 ng/l. A côté de cela, le fait le plus marquant est l'écart de concentrations entre l'été et l'hiver, avec des concentrations systématiquement plus élevées lors de cette dernière période.

Moyenne	1.94
Médiane	0.88
Écart-type	2.35
Kurtosis (coefficient d'aplatissement)	0.53
Coefficient d'asymétrie	1.46
Minimum	0.20
Maximum	7.58
Nombre d'échantillons	40

Tableau II.6 : Statistiques générales sur les concentrations en mercure (ng/l) dans les eaux de surface du littoral libanais.

Période sèche

Les concentrations en mercure total (HgT) varient de 0.2 à 1.0 ng/l avec les plus fortes valeurs au large (tableau II.2). Les concentrations en mercure réactif (HgR), qui correspond à la fraction inorganique (mercure non complexé par la matière organique), varient de 0.09 à 0.53 ng/l. Elles tendent à diminuer avec l'éloignement de la côte, sauf à Dora (figure II.13). Le rapport HgR/HgT varie suivant les stations : il est entre 84 et 98 % à Selaata et entre 29 et 63 % à Dora. Le dépotoir de Dora peut constituer une source de matière complexante pour le mercure, diminuant ainsi la fraction "réactive" (HgR). Ce rapport est plus élevé près de la côte qu'au large (tableau II.2). Les concentrations en HgT sont du même ordre de grandeur que les récentes données publiées aussi bien en Méditerranée occidentale qu'orientale (tableau II.7).

Période humide

En hiver les concentrations mesurées sont beaucoup plus élevées, d'un facteur de 5 et souvent plus. Les stations où les concentrations sont fortes (SR, Selaata, Dora) sont aussi celles où la variabilité est grande. A la station SR on observe une concentration de 8.1 ng/l à 100 m du rivage et de 1.45 ng/l au point le plus au large (figure II.14). Le long de la radiale de Selaata, on observe une concentration de 5.4 ng/l au point de salinité minimum correspondant aux maxima de plomb et de cadmium déjà signalés (tableau II.2). A 1000 m au large de Dora la concentration est identique à celle de été 2002 (1 ng/l) (tableau II.2). Dans les eaux prélevées aux points de la station Halate les concentrations sont relativement homogènes et varient entre 1 et 2 ng/l.

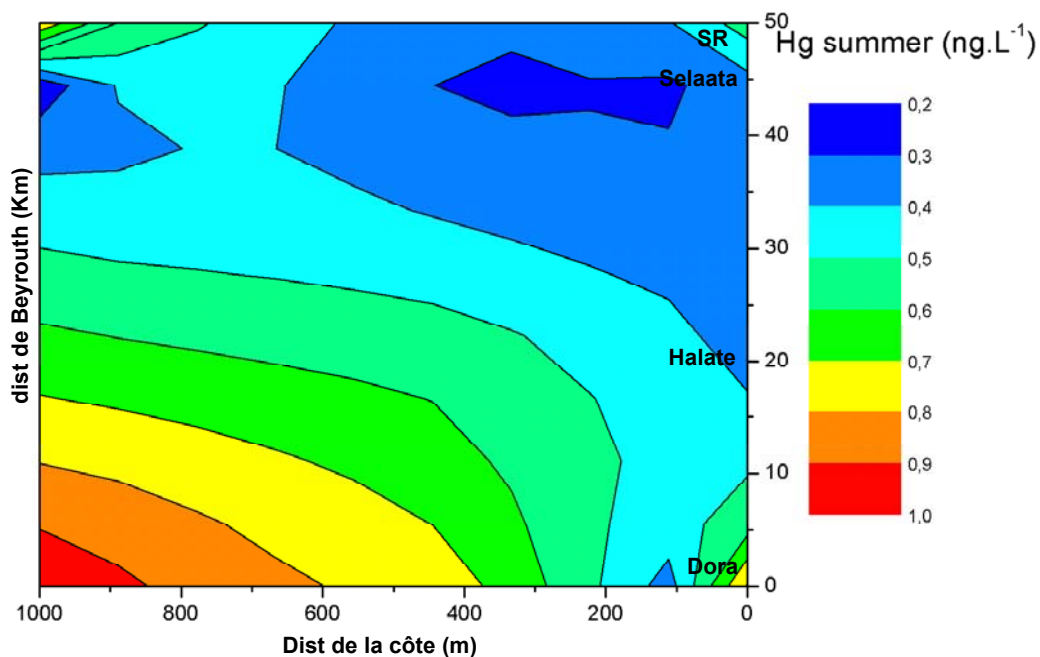


Figure II.13 : Période sèche. Concentrations en mercure (ng/l) obtenues à partir de 5 prélèvements radiaux dans les stations SR, S, H et D (au bord, à 50, 100, 400 et 1000 m)

Site	HgT (ng/l)	Référence
Manche	0.1-2.5	Cossa et Fileman (1989)
Golfe de Gascogne	0.5-5.5	Cossa et Noel (1987)
Delta du Rhône	0.6-2.5	Cossa (1988)
Méditerranée occidentale	0.3-0.6	Cossa et al. (1997)
Méditerranée orientale	0.2 et 0.3	Horvat et al. (2003)
Liban (eaux contaminées)	jusqu'à 8.1	Présent travail
Liban (eaux non ou peu contaminées)	0.2-1.0	Présent travail

Tableau II.7 : Comparaison entre les concentrations en mercure "total" mesurées dans les eaux de surface dans la frange littorale libanaise et celles des océans et des mers.

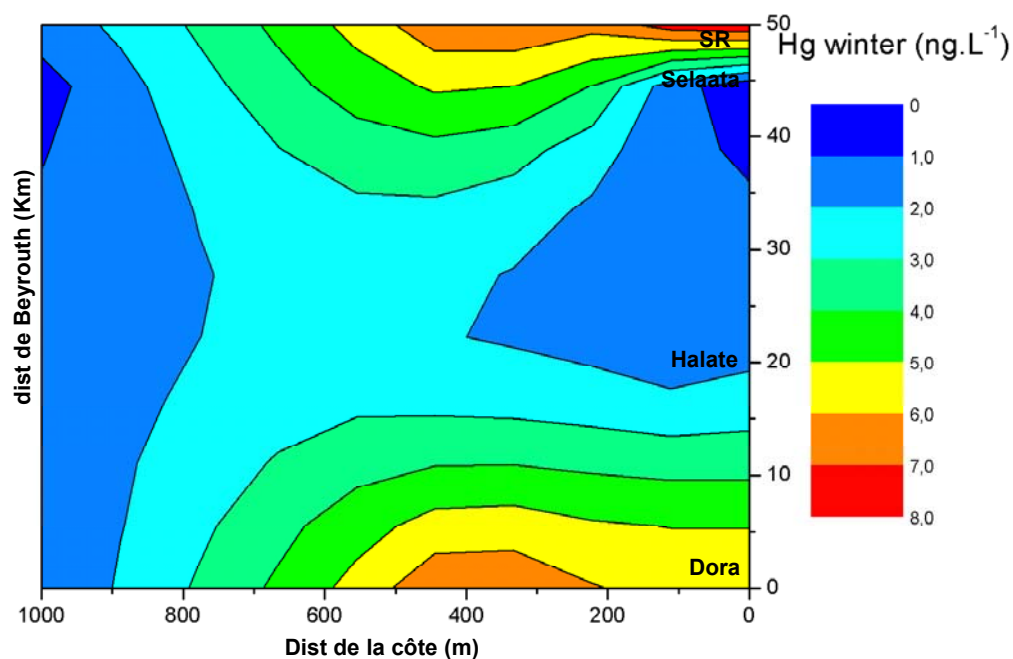


Figure II.14 : Période humide. Concentrations en mercure (ng/l) obtenues à partir de 5 prélèvements radiaux dans les stations SR, S, H et D (au bord, à 50, 100, 400 et 1000 m)

I.4. Discussion

Les concentrations en métaux traces dans les eaux littorales libanaises étudiées ici varient assez largement, ce qui pour un milieu sujet à des hétérogénéités n'est pas surprenant. Ces hétérogénéités sont générées par des apports continentaux locaux (eaux douces), des courants littoraux, des upwellings côtiers et des apports résultants des interactions avec le fond. Cependant, il est notable que les plus basses concentrations rencontrées se situent dans la gamme de concentration de celles que l'on connaît en milieu océanique, alors qu'aucun prélèvement n'a été fait à plus de 1000 m du bord. On peut donc conclure qu'il n'y a pas d'enrichissement général des eaux littorales en Cd, Pb et Hg.

L'occurrence de grandes variations entre la saison sèche et la saison humide, peut résulter du concours de plusieurs facteurs affectant la biogéochimie de ces métaux ou bien leur advection suivant les courants et les vents dominants. En observant les valeurs trouvées pour le cadmium aux deux stations SR et Selaata situées de part et d'autre du complexe chimique, on remarque un passage des valeurs maximales de SR, en été 2002, à Selaata, en hiver 2003. Ce phénomène est étroitement lié à la direction du vent lors des prélèvements. En effet, durant la mission de prélèvement en 2002, le vent était de direction SO-NE ce qui explique les valeurs élevées recensées au niveau de la station SR, située au nord de l'usine, et celles plus faibles trouvées dans la station Selaata, située au sud (figure II.15). Le contexte est inverse en 2003, le vent étant de direction NE-SO, en accord avec les concentrations en Cd les plus fortes à la station Selaata. Ce phénomène explique partiellement les distributions de concentration en Pb dans la même région. La différence de distribution (valeurs élevées en Pb près du bord à la station S quand le vent vient du sud et disparaissant quand le vent s'inverse) laisse supposer une autre source de contamination située plus au sud. Les valeurs élevées des concentrations

en Cd et Pb au point le plus éloigné de la radiale de SR, et ce par vent d'ouest, est vraisemblablement le résultat de la position de la jetée du port de l'usine qui dirige les eaux chargées en effluents vers le large (figure II.15). Ces eaux ne tardent pas à revenir vers la côte lorsque le vent prend de secteur NE-SO.



Fig. II. 15 : Emplacement des stations S et SR (points rouges) par rapport au complexe industriel de Selaata (en jaune)

D'autres points de rejets pourraient être mis en cause. En effet, à la station Dora on a observé une valeur très élevée en plomb (234 ng/l à 100 m du bord) ; ce point se trouve en face de l'embouchure du fleuve drainant tous les effluents des tanneries ; l'influence du fleuve à cette station est confirmée par une baisse sensible de la salinité de l'eau surtout au niveau du point 100 m (28.7 ‰ au lieu de 38 ‰). Les points au bord et à 50 m sont aussi contaminés par le fleuve (salinité respective de 29.4 ‰ et 31.9 ‰) ; au-delà de l'influence du fleuve, les valeurs chutent et deviennent inférieures à celle trouvées en été 2003.

On observe généralement une grande variabilité des concentrations en métaux le long des radiales où s'exerce l'influence d'une source anthropique. C'est le cas des radiales de Dora et Selaata et SR.

Les hétérogénéités de distribution du Hg en particulier les fortes concentrations durant la période humide, peuvent être le résultat de différences saisonnières dans les apports atmosphériques et des eaux douces des émergences karstiques. Cependant, ces hypothèses restent spéculatives.

Les concentrations des 3 métaux tendent à se stabiliser à 1000 m de la côte surtout au niveau de la station Halate, preuve que ces eaux sont moins influencées par le littoral, avec des concentrations proches des valeurs océaniques.

II. APPORTS FLUVIATILES

L'objectif de cette partie est d'évaluer les apports en cadmium, plomb et mercure par 4 des principaux fleuves libanais qui apportent des eaux douces au littoral dans la zone d'étude (Selaata-Beyrouth). Les concentrations des formes dissoutes et particulaires ont été mesurées sur un cycle annuel. Parallèlement aux dosages de métaux en trace, des paramètres d'accompagnement ont été mesurés afin de caractériser les eaux (température, pH, phosphate, nitrite, nitrate et matières en suspension). Les débits liquides moyens mensuels et annuels ont été extraits du rapport d'El-Fadel et al. (2001). Les données de débits instantanés qui auraient permis de mettre en relation les données chimiques et les données hydriques au moment de prélèvement ne sont pas disponibles.

II.1. Matériel et méthodes (Annexe II)

II.1.1. Prélèvements et analyses

Des prélèvements mensuels ont été pratiqués sur les 4 fleuves situés dans la zone d'étude (figure II.16). Les points de prélèvement sont choisis à quelques dizaines voir centaines de mètres de l'embouchure (à salinité voisine de zéro) pour pouvoir mesurer les concentrations en métaux en amont de l'interface avec l'eau de mer. Pour chaque fleuve on a prélevé des échantillons destinés aux analyses des métaux dissous dans les échantillons filtrés et les métaux dans les matières en suspension. Un autre flacon était destiné à l'analyse des sels nutritifs. On a noté sur place la température et le pH de l'eau. De retour au laboratoire, les échantillons ont été filtrés sur des membranes en téflon hydrophilisé de type LCR (Millipore) maintenues dans des supports de filtres en polysulfone. Les filtrations ont été effectuées sous hotte à flux laminaire, tout comme les acidifications (HCl Seastar, 0.5 %, v/v). Les analyses des sels nutritifs ont été faites au laboratoire du CNSM de Bartroun selon les méthodes décrites par Grasshoff et al. (1984). Les dosages de métaux ont été effectués au laboratoire de l'Ifremer à Nantes. Cadmium et plomb étaient pré-concentrés suivant la méthode de Danielsson et al. (1982) modifiée par (Chiffolleau et al., 2002) puis dosés par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA). Ces opérations analytiques ont été effectuées dans une salle blanche de classe 100 (norme US). Afin d'atteindre les niveaux de concentration en Cd des fleuves, les facteurs de concentration entre l'eau de l'échantillon et l'extrait final passé en SAA sont supérieurs à ceux de la méthode décrite pour les eaux marines dans les sections précédentes. Le Hg total dissous a été dosé par spectrométrie de fluorescence atomique (SFA), après dissociation des formes organiques par le BrCl, une réduction par le SnCl₂ et pré-concentration par amalgamation sur un piège de sable doré (Cossa et Quémerais, 1997 ; Cossa et al., 2003). La digestion des filtres en Téflon se fait suivant les méthodes décrites par les mêmes auteurs ; dans ce cas aussi le Hg est détecté par SFA, et le Cd et le Pb par SAA.

II.1.2. Contrôles de qualité

Pour le dosage des métaux dissous voir la section I.2.2. Dans le cas du dosage des métaux particulaires, le contrôle de la justesse est réalisé grâce à l'utilisation d'un échantillon de référence certifié (MESS-2) fourni par le Conseil National de Recherche du Canada.

II.1.3. Présentation des méthodes statistiques

Les boîtes de dispersion (Box plot)

La représentation graphique sous forme de boîte de dispersion trace des données comme une boîte représentant des valeurs statistiques. La frontière de la boîte la plus proche au zéro indique le premier quartile (25% des valeurs), une ligne dans la boîte marque la médiane, et la frontière de la boîte le plus loin du zéro indique le troisième quartile (75% des valeurs). Les

intervalles extérieures sont définies comme suit : la valeur basse est égale à $Q_3 + 1.5(Q_3 - Q_1)$, la valeur haute est égale à $Q_1 - 1.5(Q_3 - Q_1)$.

Un nombre minimal de données est exigé pour calculer chaque jeu de quartiles. Au moins trois points sont exigés pour calculer les 25ème et 75ème quartiles, cinq points pour calculer le 10ème quartile et six points de calculer les 5ème, 90ème et 95ème centiles.

La lecture des boîtes de dispersion permet d'obtenir une bonne visualisation des différentes distributions des modalités de la variable.

Le test t

Le test de Student est un test de significativité qui permettant de tester si la différence entre deux moyennes de petits échantillons ($n < 30$) est significative ou non. Il requiert deux conditions, que les distributions des moyennes soient normales, c'est-à-dire décrivent une courbe de Gauss, et que leurs variances soient de même taille. Le test t est calculé en effectuant le rapport de la différence des moyennes sur l'erreur standard et on obtient alors une valeur appelée "Valeur de t" ou « t observé ». La valeur observée est comparée aux valeurs contenues dans la table du t de Student. La table du t de Student permet de déterminer pour la valeur observée (en fonction du nombre de degrés de liberté correspondant le seuil de probabilité auquel correspond le t observé. Si la valeur absolue du t observé est supérieure à la valeur du t de la table de Student, on en conclura soit que la différence est significative. On considère communément qu'une valeur de t correspondant à un seuil $p < 0,05$ traduit une différence significative entre les moyennes. Si $p < 0,01$, alors la différence est très significative.

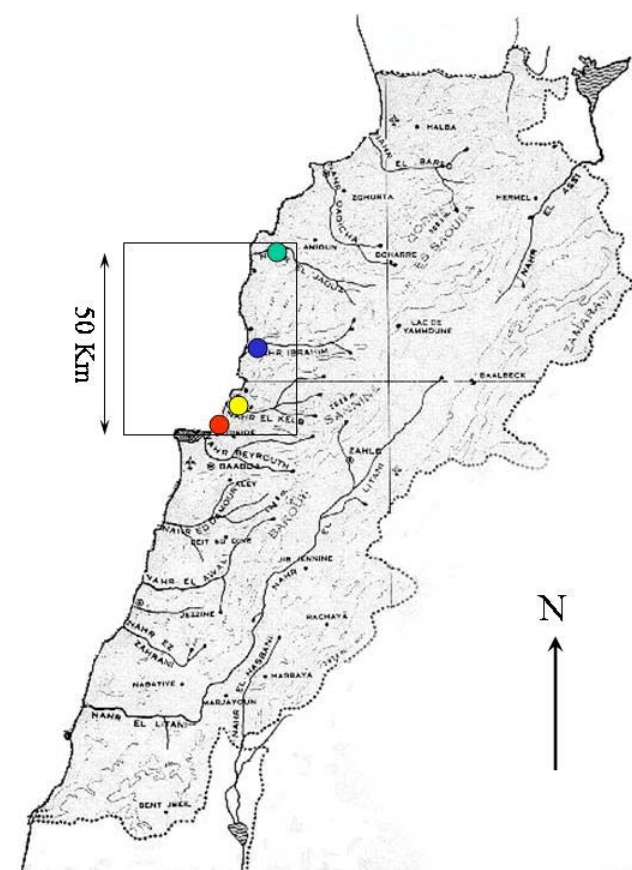


Fig. II. 16 : Sites de prélèvement d'eau fluviale ; en vert Nahr el Jaouz, en bleu Nahr Ibrahim, en jaune Nahr el Kalb et en rouge Nahr Antélias

II.2. Résultats

II.2.1. Niveaux de concentration

Les résultats obtenus pour chaque paramètre mesuré sont illustrés par des schémas « boîtes et moustaches » sur la figure II.17a et b.

Sels nutritifs

La caractéristique principale des données de sels nutritifs recueillis dans les fleuves est les fortes valeurs obtenues en nitrites et en phosphate dans le fleuve Antélias qui témoignent de sa contamination urbaine (tableau II.8, figure II.17a). Il faut cependant noter que ces fortes teneurs concernent essentiellement les parties avales de ces fleuves. Les concentrations élevées en nitrate dans les 4 fleuves étudiés peuvent être expliquées par l'infiltration à travers le karst des eaux usées provenant des agglomérations qui se situent de part et d'autre des parcours de ces fleuves, qui s'ajoute au lessivage des terrains agricoles avoisinants par les eaux de pluie. Les concentrations en ions phosphates peuvent aussi être fortes en raison de l'épandage d'engrais chimiques sur les terrains agricoles.

		El Jaouz			Ibrahim		
		Phosphates	Nitrites	Nitrates	Phosphates	Nitrites	Nitrates
2002	Mai	0.48	0.09	53.0	0.62	0.31	31.7
	Juin	0.78	0.52	58.3	0.57	0.19	41.6
	Juillet	0.67	0.62	59.6	0.87	0.11	32.6
	Août						
	Septembre	0.79	0.60	58.5	0.79	0.12	31.4
	Octobre	0.46	0.58	54.6	0.68	0.12	29.2
	Novembre	0.52	0.42	50.2	0.56	0.15	36.7
2003	Décembre	0.42	0.40	241.7	0.47	0.16	126.8
	Janvier	0.31	0.13	103.7	0.13	0.15	92.0
	Février	0.31	0.17	128.9	0.12	0.18	116.2
	Mars	0.21	0.13	68.6	0.14	0.10	52.5
	Avril	0.40	0.24	52.5	0.24	0.20	39.7

		El Kalb			Antélias		
		Phosphates	Nitrites	Nitrates	Phosphates	Nitrites	Nitrates
2002	Mai	0.66	0.70	46.3	5.2	3.60	55.9
	Juin	0.97	0.83	51.3	4.68	3.02	60.7
	Juillet	0.36	0.72	60.7	4.99	0.09	12.2
	Août						
	Septembre	0.42	0.70	61.3	5.67	3.43	61.2
	Octobre	0.57	0.60	59.9	5.43	3.10	65.5
	Novembre	0.62	0.59	88.8	3.21	1.57	98.7
2003	Décembre	0.76	0.53	250.6	2.13	1.00	217.3
	Janvier	0.38	0.55	148.8	2.31	5.78	149.7
	Février	0.21	0.40	150.5	2.02	2.70	196.0
	Mars	0.29	0.22	106.2	3.58	1.35	111.7
	Avril	0.27	0.19	64.9	18.41	1.95	76.1

Tableau II.8 : Concentrations de sels nutritifs (mg/l) dans les 4 fleuves côtiers étudiés

Plomb

La moyenne des 43 valeurs de concentration en plomb dissous dans les eaux fluviales est de 21 ± 33 ng/l (\pm écart-type), avec un minimum de 3 et un maximum de 165 ng/l. A l'exception du fleuve d'Antélias qui est de loin le plus contaminé en Pb parmi les fleuves choisis dans notre étude (tableau II.9), les teneurs en plomb dissous mesurées sont parmi les plus faibles rencontrées. Si l'on considère que les fleuves ayant des concentrations supérieures à 100 ng/l sont nettement contaminés par le Pb (Cossa et al. 1993), l'Antélias est comparable à la Garonne en France (tableau II.9). Ceci pourrait être dû à la présence de plusieurs rejets d'égouts et d'effluents industriels sur le bassin versant du fleuve.

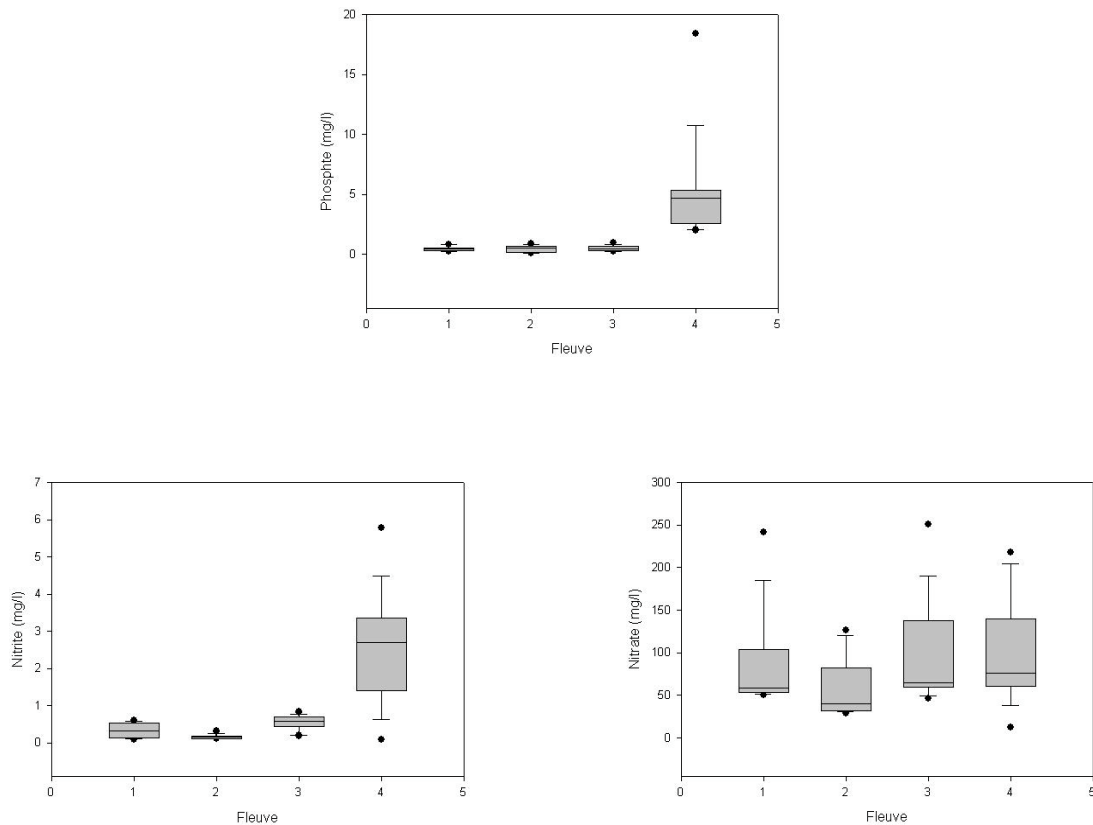


Fig. II.17a : Concentration des sels nutritifs dans les 4 fleuves choisis ; Nahr el Jaouz (1), Nahr Ibrahim (2), Nahr el Kalb (3) et Nahr Antélias (4)

Dans la phase particulaire les tendances sont les mêmes. Les concentrations en Pb particulaire varient de 4.3 à et 140.4 ng/mg, avec pour moyennes 17 ± 22 ng/mg. Les 3 fleuves (Ibrahim, Jaouz, et Kalb) ont des concentrations très basses qui ne dépassent pas 22 ng/mg.

Fleuves	Concentration (ng/l)	Référence
Mississipi	100	Trefry et al. (1986)
Saint-Laurent	40-120	Tremblay et Gobeil
Loire	185	Elbaz-Poulichet (1988)
Garonne	150	Elbaz-Poulichet (1988)
Antélias	7.2-165	Présent travail
Kalb	2.6-15.4	Présent travail
Ibrahim	5.8-16	Présent travail
Jaouz	2.8-34	Présent travail

Tableau II.9 : Comparaison entre les concentrations en Pb dissous de 4 fleuves libanais et les moyennes de quelques fleuves du monde.

Ces concentrations sont du même ordre de grandeur que celles observées dans le Huang Hé, le Mackenzie et le Mississipi (tableau II.10). Ces faibles concentrations suggèrent l'absence de contamination par l'activité humaine dans ces fleuves. Pour le fleuve d'Antélias, la concentration en Pb particulaire est très élevée et comparable aux fleuves les plus contaminés en Pb comme la Seine et le Danube (tableau II.10).

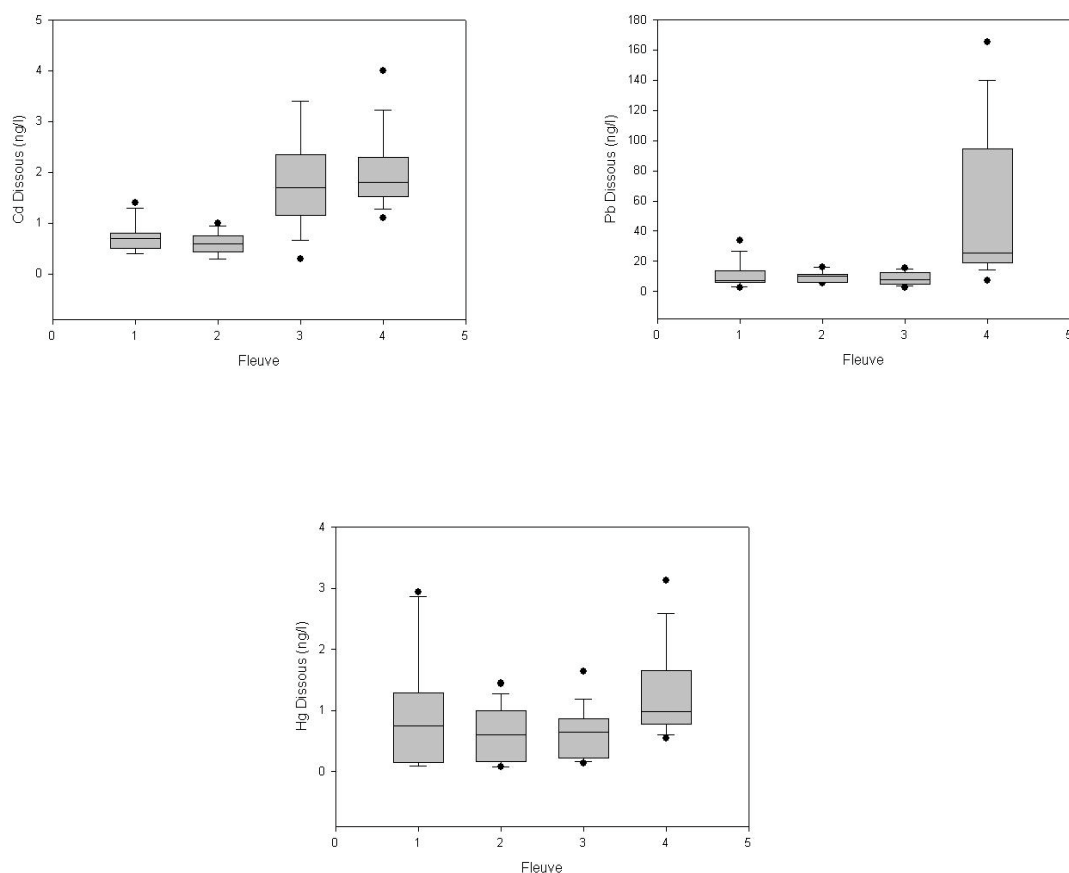


Fig. II.17b : Concentration en Cd, Pb et Hg dissous dans les 4 fleuves choisis ; Nahr el Jaouz (1), Nahr Ibrahim (2), Nahr elKalb (3) et Nahr Antélias (4)

Fleuves	Concentration (ng/mg)	Référence
Mississippi	33	Trefy et al. (1986)
Mackenzie	24	Martin et Meybeck (1979)
Huanghe	34	Elbaz-Poulichet (1988)
Danube	142	Gordeev (1986)
Seine	285	Thévenot et al. (1998)
Antélias	14-140	Présent travail
Kalb	6-17	Présent travail
Ibrahim	4-16	Présent travail
Jaouz	5-22	Présent travail

Tableau II.10 : Comparaison entre les concentrations en Pb particulaire de 4 fleuves libanais et les moyennes de quelques fleuves au monde

Le cadmium

Les niveaux de concentration en cadmium dissous dans les fleuves considérés varient de 0.25 à 4 ng/l, avec pour moyenne \pm écart-type de : 1.3 ± 0.9 ng/l (n = 43). Ils sont parmi les plus faibles jamais mesurés dans les eaux continentales (tableau II.11). Si l'on compare les teneurs

en Cd dans les 4 fleuves libanais aux concentrations rencontrées dans la Seine, le Mississippi, le Rhône, le St Laurent et le Hudson, les concentrations des formes dissoutes sont environ :

- 30 fois moins que la Seine pour el Jaouz et Ibrahim, 10 à 15 fois moins pour el Kalb et Antélias.
- 15 fois moins que le Mississippi pour el Jaouz et Ibrahim, 5 à 10 fois moins pour el Kalb et Antélias.
- 40 fois moins que le Rhône pour el Jaouz et Ibrahim, 15 à 20 fois moins pour el Kalb et Antélias.

Fleuves	Concentration (ng/l)	Référence
Seine	30	Cossa et al. (1994)
Saint-Laurent	13	Cossa (1990)
Mississippi	16	Shiller (1983)
Rhône	48	Elbaz-Poulichet (1987)
Hudson	225	Klinkhammer et al. (1981)
Jaouz	0.4-1.4	Présent travail
Ibrahim	0.3-1.0	Présent travail
Kalb	0.3-3.4	Présent travail
Antélias	1.1-2.7	Présent travail

Tableau II.11 : Comparaison entre les concentrations en Cd dissous de 4 fleuves libanais et les moyennes de quelques fleuves au monde

Les teneurs en Cd particulières aussi très faibles variant de 0.13 à 1.92 ng/mg avec pour moyenne 0.41 et écart-type de 0.31 ng/mg (n = 43). On peut se livrer à des comparaisons semblables à celles faites pour la phase dissoute. Les teneurs en Cd particulaire sont environ (tableau II.12) :

- 5 à 10 fois moins que la Seine pour tous les fleuves.
- 30 à 60 fois moins que le Rhin.
- 2 à 5 fois moins que le St Laurent.

Fleuves	Concentration (ng/mg)	Référence
Seine	4.95	Cossa et al. (1994)
Saint-Laurent	2.2	Cossa et Poulet (1978)
Rhin	32	Weijden et al. (1989)
Jaouz	0.18-0.78	Présent travail
Ibrahim	0.13-1.92	Présent travail
Kalb	0.18-0.47	Présent travail
Antélias	0.40-1.01	Présent travail

Tableau II.12 : Comparaison entre les concentrations en Cd particulaire de 4 fleuves libanais et les moyennes de quelques fleuves au monde

Le mercure

Les statistiques générales pour les concentrations en Hg dissous et particulières se résument comme suit. HgT dissous : moyenne \pm écart-type = 0.88 ± 0.77 ng/l, (min. 0.07, max. 3.13 ng/l, n=43) ; HgT particulaire : moyenne \pm écart-type = 0.34 ± 0.43 (min. 0.03, max. 2.05 ng/mg, n= 43). Comme pour le cadmium, les teneurs en Hg sont très faibles dans les fleuves

étudiés (tableaux II.13 et II.14). La comparaison des concentrations moyennes en Hg dissous avec d'autres fleuves comme la Seine, le Rhône, le Rhin et le St Laurent montre que les concentrations sont, pour les formes dissoutes :

- 2 à 10 fois plus faibles que la Seine mais avec des pics de concentrations qui peuvent atteindre le niveau trouvé dans la Seine.
- 2 fois plus faible que le Rhône avec des mois comparables avec celui-ci.
- 10 à 15 fois plus faible que le Rhin.
- 2 à 4 fois plus faible que le St Laurent mais avec quelques valeurs du même ordre.

Fleuves	Concentration (ng/l)	Référence
Seine	2.8	Cossa et al. (1994)
Saint-Laurent	2.4	Cossa (1990)
Rhône	1.8	Cossa et al. (1990)
Rhin	4	Dorten et al. (1991)
Jaouz	0.09-2.93	Présent travail
Ibrahim	0.07-1.17	Présent travail
Kalb	0.13-1.63	Présent travail
Antélias	0.54-3.13	Présent travail

Tableau II.13 : Comparaison entre les concentrations en Hg dissous de 4 fleuves libanais et les moyennes de quelques fleuves au monde

Fleuves	Concentration (ng/mg)	Référence
Seine	1.22	Cossa et al. (1994)
Léna	0.13	Cossa et al. (1994)
Rhône	0.43	Thomas et al. (1982)
Jaouz	0.03-0.24	Présent travail
Ibrahim	0.04-0.32	Présent travail
Kalb	0.03-0.22	Présent travail
Antélias	0.36-2.05	Présent travail

Tableau II.14 : Comparaison entre les concentrations en Hg particulaire de 4 fleuves libanais et les moyennes de quelques fleuves au monde

II.2.2. Variations saisonnières

La figure II.18 a montre les variations de température dans les 4 fleuves lors du prélèvement, avec les maxima d'été et les minima hivernaux.. En janvier 2003 on observe, pour Nahr el Jaouz, Nahr Ibrahim et Nahr el Kalb une légère augmentation de la température par rapport aux autres mois de la période humide.

La température du fleuve Antélias reste constante et relativement élevée (16°C). Pendant l'été, on observe une baisse du pH dans ce même fleuve. De plus, les concentrations en nitrites et phosphates y indiquent une eutrophisation importante. Les variations des concentrations en nitrate sont caractérisées pour les 4 fleuves par de faibles niveaux en été et deux pics de concentration correspondant aux périodes de précipitation. Cette structure de variation suggère une influence d'apports agricoles par les eaux de ruissellement.

Les variations mensuelles des teneurs en matières en suspension marquent aussi les effets des précipitations en hiver; au printemps 2003 des maxima (sauf à Antélias) qui traduisent l'érosion à l'époque de la fonte des neiges.

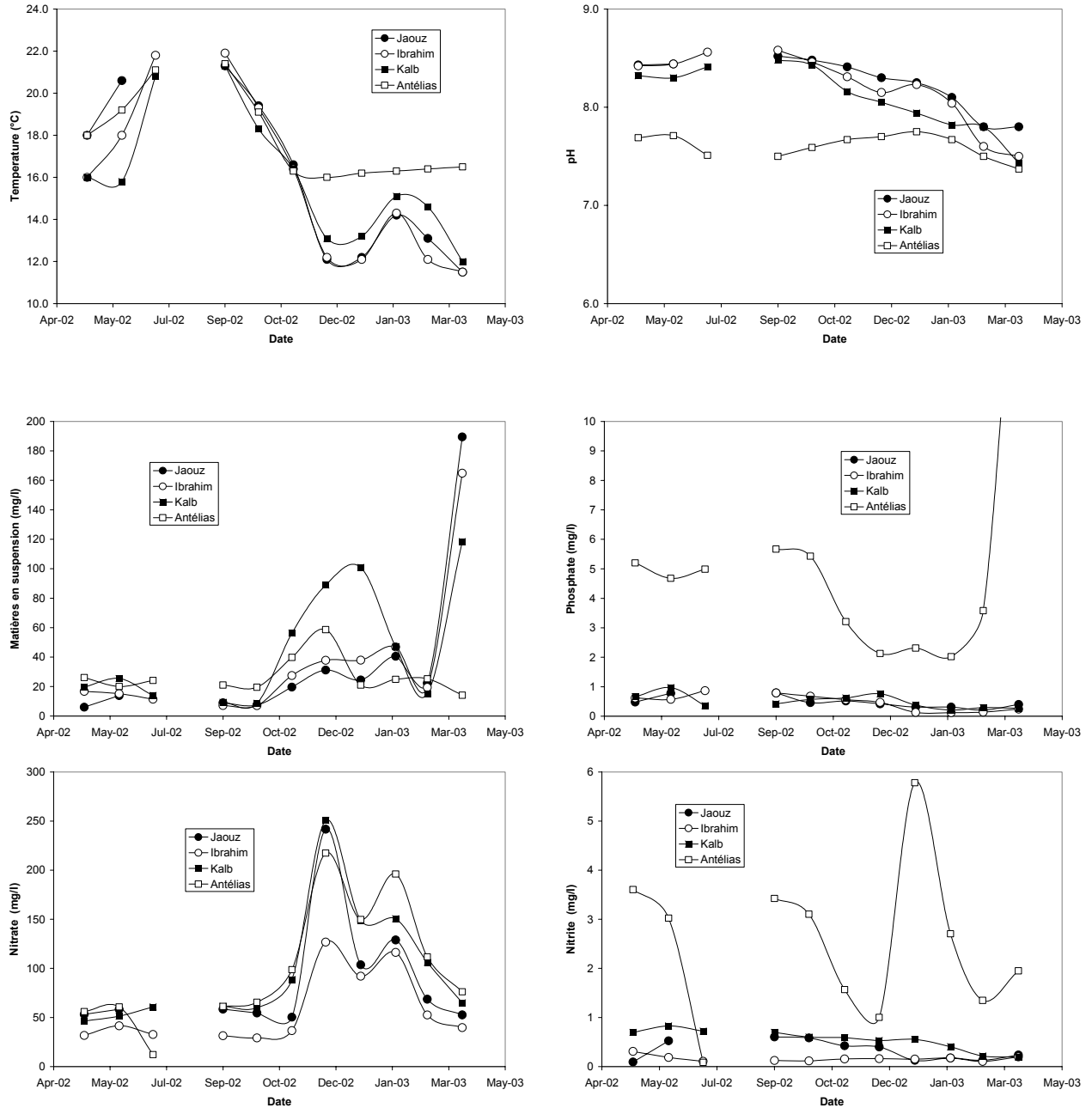


Fig. II. 18a : Variations saisonnières de la température, du pH, des MES et des sels nutritifs dans les 4 fleuves étudiés.

Cadmium

Les concentrations en cadmium dissous présentent de faibles variations temporelles; on observe une augmentation au mois de décembre avec l'augmentation des précipitations, surtout dans Nahr el Kalb et Nahr el Jaouz. (figure II.18b). Nahr el Jaouz et Nahr Ibrahim montrent des variations de Cd dissous relativement synchrones, avec en étiage les valeurs les plus faibles. Les valeurs de Cd tendent à augmenter durant les mois d'été pour Nahr el Kalb et Nahr Antélias ; dans Antélias le maximum s'observe au printemps. Au printemps les concentrations en Cd dissous augmentent ce qui pourrait être liées aux fontes des neiges. Par contre, Nahr el Kalb semble non concerné par ce phénomène. Les concentrations en Cd particulaire sont assez stables pendant la période d'étude (figure II.18b). Au mois de juillet à Nahr Ibrahim on observe une très forte concentration due peut être à une pollution ponctuelle par des rejets industriels en amont.

Plomb

Les variations temporelles des concentrations en Pb dissous sont faibles, seul le Nahr Antélias présente de très fortes concentrations au printemps. Ce maximum est aussi observé dans la phase particulaire.

Le plomb particulaire augmente généralement en décembre, c'est-à-dire avec les premières pluies, ce qui suggère un lessivage des bassins versants et/ou de l'atmosphère.

Mercur

A part un pic en mai 2002 dans l'Antélias, les concentrations en mercure dissous dans les fleuves augmentent du printemps à l'hiver (figure II 18b). Il y a un pic en novembre lié aux premières pluies, suivi d'une augmentation progressive jusqu'à atteindre un maximum en avril. Les teneurs en mercure particulaire sont très peu variables dans 3 des 4 fleuves. Seul l'Antélias présente un pic de concentration en Hg particulaire au printemps.

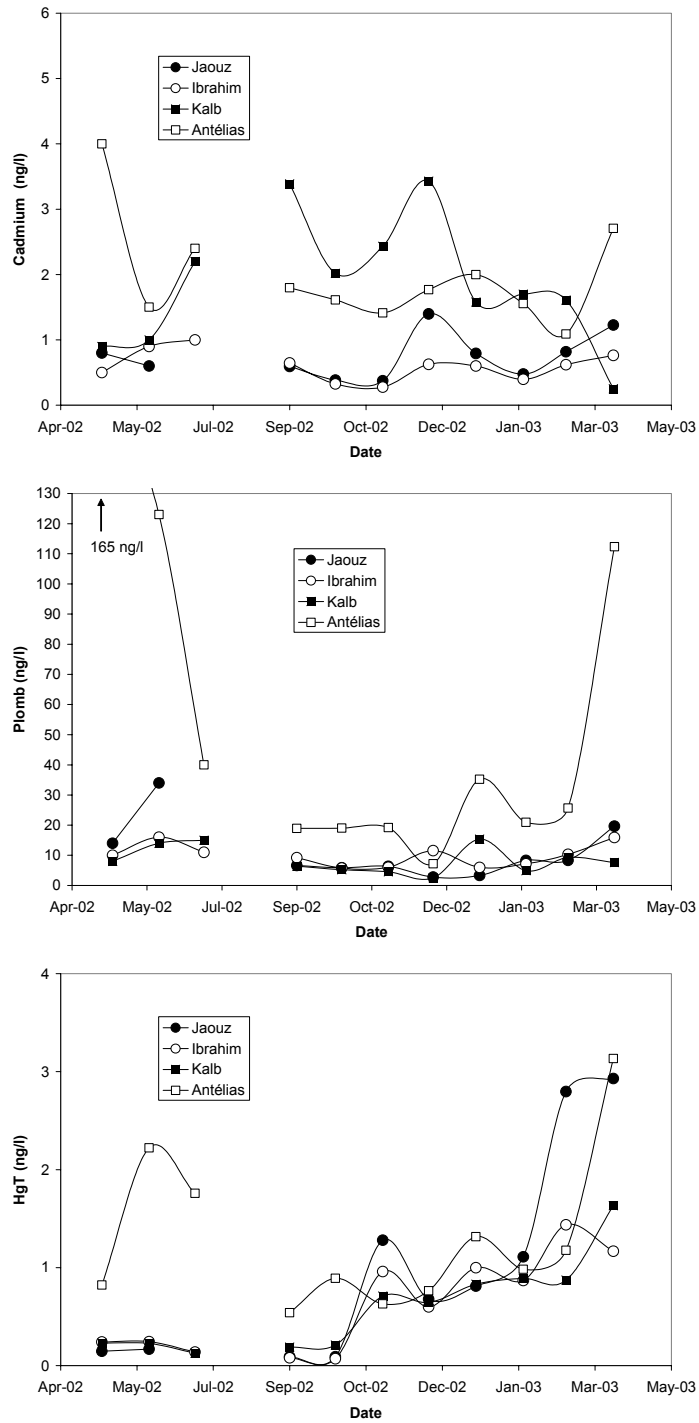


Fig. II.18b : Variations saisonnières des teneurs en Cd, Pb et HgT dissous dans les 4 fleuves choisis

Résumé

Des données obtenues sur les fleuves se dégagent les éléments suivants.

- Le Nahr Antélias est un cours d'eau eutrophisé avec de forts apports anthropiques caractéristiques des rejets urbains; il draine en effet une partie de la banlieue nord de Beyrouth. L'enrichissement en Cd, Pb et Hg y est visible dans la phase solide. Dans la phase dissoute, ce n'est que dans le cas du plomb que les concentrations sont supérieures à celles observées dans les autres fleuves; suggérant un effet de la combustion des carburants au plomb.
- Les teneurs en cadmium dissous sont parmi les plus faibles jamais observées dans les cours d'eau.
- L'évolution des concentrations en Hg dissous au cours des saisons suggère une relation avec les débits liquides, qui pourrait traduire l'effet du ruissellement lors des crues tel qu'observé dans d'autres environnements (Quémérais et al., 1997).
- Les métaux particuliers (faiblement pour le Cd, plus clairement pour le Hg) montrent des concentrations minimales lors des fortes charges turbides (figure II.19). Ce schéma est habituel dans les systèmes fluviaux où les fortes turbidités sont associées à une plus forte érosion transportant ainsi des particules minérales de l'amont souvent moins chargées en métaux traces que les particules organiques de l'aval (e.g. Rondeau et al., 2000 ; Quémérais et al., 1997).

II.2.3 Coefficient de partition dissous-particulaire

Les coefficients de partition entre la phase particulaire et la phase dissoute (K_d) ont été calculés pour chaque élément et chaque échantillon selon la formule ci-dessous :

$$K_d \text{ (ml/g)} = \text{élément particulaire (ng/g de MES)} / \text{Elément dissous (ng/ml d'eau)}$$

On a utilisé le log K_d (figure II.20). Elles sont proches des valeurs moyennes enregistrées pour la Seine (Thévenot et al., 1998 : Cd = 5.3, Pb = 5.7, Hg = 5.7). Les variations d'un fleuve et d'un mois à l'autre ne marquent pas de grandes différences, à l'exception du mercure. Dans ce dernier cas, on observe une diminution de septembre 2002 à mars 2003 qui traduit l'augmentation des concentrations en mercure dans la phase dissoute. D'autres variations de plus faible amplitude sont aussi perceptibles.

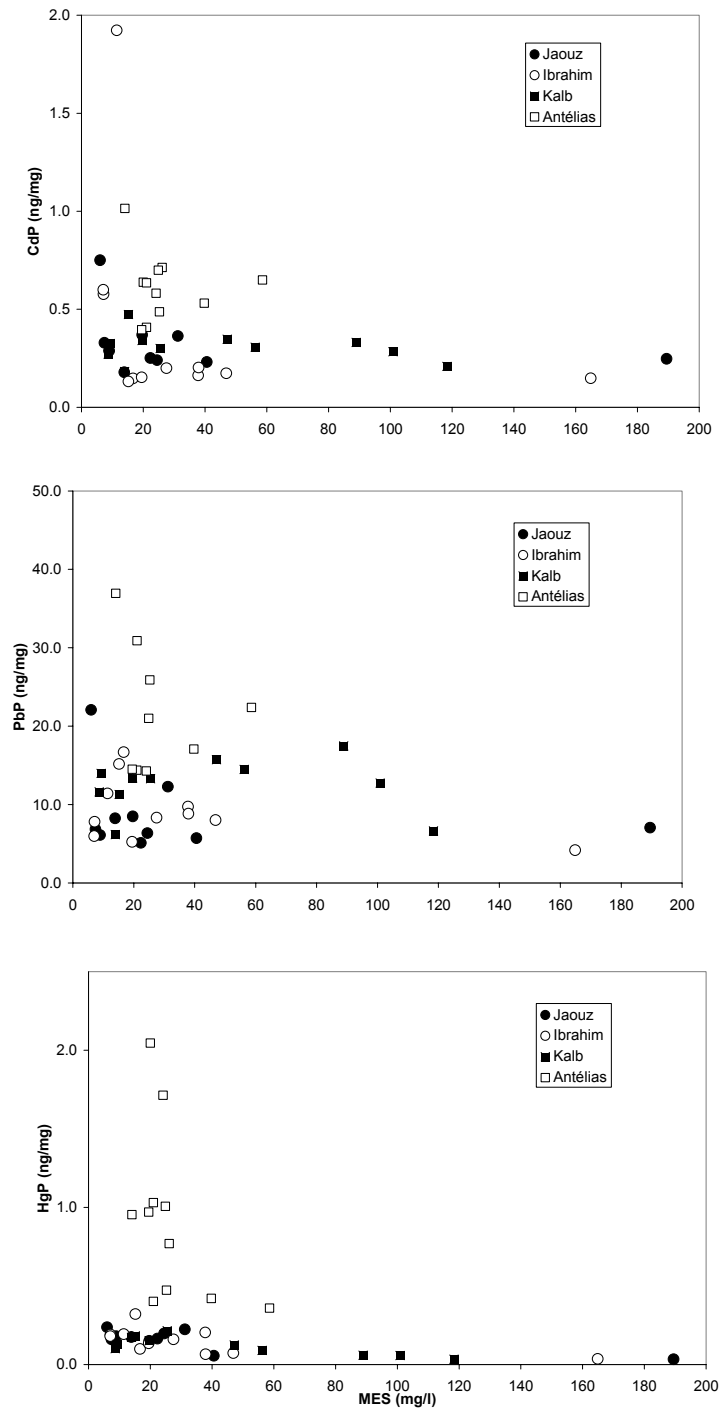


Fig. II.19 : Variations des concentrations en métaux particulaire par rapport à la teneur en matière en suspension dans les 4 fleuves

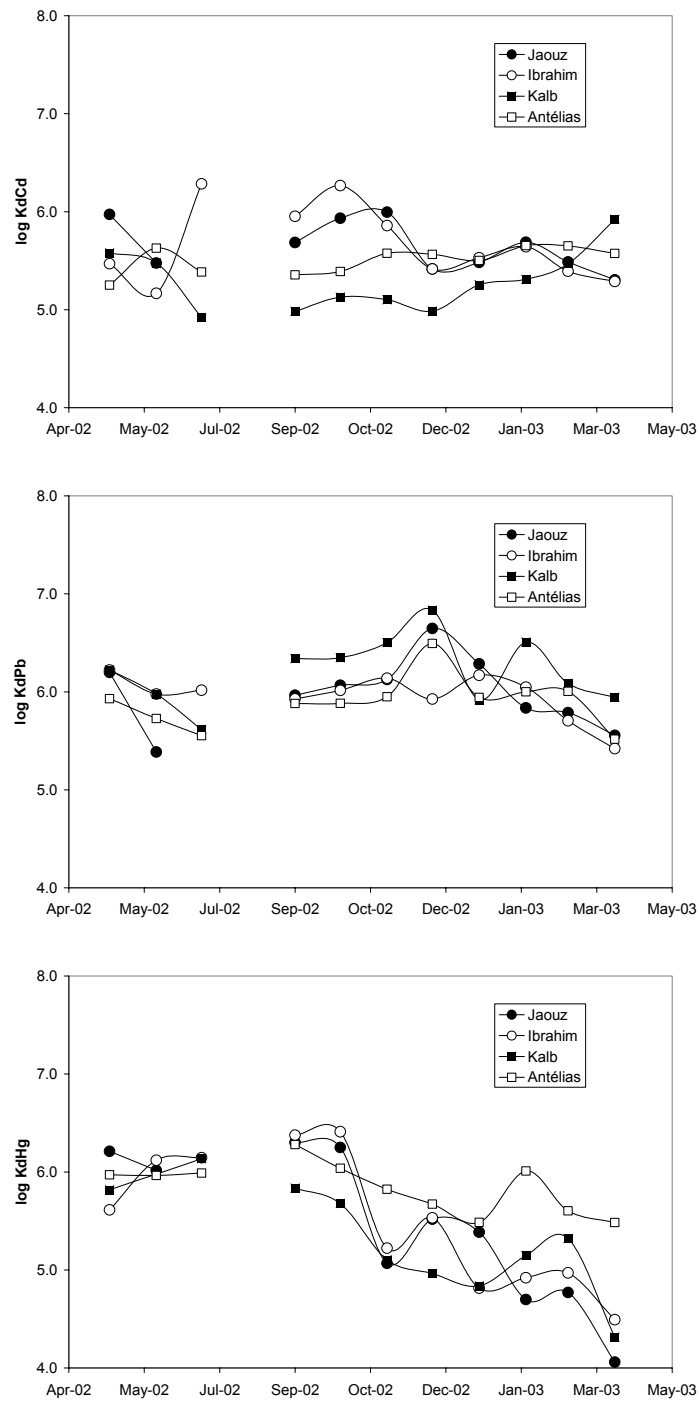


Fig. II.20 : Variations saisonnières des coefficients de partition des 3 métaux dans les 4 fleuves

On peut conclure toutefois que les partitions observées ne traduisent pas de changement important dans la capacité de fixation des métaux sur les particules au cours du temps.

II.4 Calculs des flux

L'établissement des flux nécessite une bonne intégration des phénomènes dans le temps. Plusieurs méthodes de calculs des flux sont exposées dans l'étude pilote sur la Seine réalisée par Cossa et al. en 1994; ces modes de calculs sont issus des travaux de Meybeck et al. (1993).

II.4.1 Calculs des flux des éléments dissous

Dans la présente thèse on a choisi la méthode dite F5 qui suppose que les concentrations des éléments dissous sont constantes autour de chaque échantillon. On multiplie la concentration de chaque échantillon par le volume de l'eau écoulé autour de l'échantillon dans un intervalle de temps choisi symétriquement entre deux échantillons. Dans notre cas, C_i est la moyenne annuelle de la concentration de l'élément à calculer et V_i comme étant le volume d'eau annuel.

$$F = (C_i * V_i)$$

Le résultat est présenté dans le tableau II.15

Fleuves	Cd <i>Flux annuel (kg/an)</i>	Pb <i>Flux annuel (kg/an)</i>	HgT <i>Flux annuel (kg/an)</i>
Nahr el Jaouz	0.05	0.83	0.08
Nahr Ibrahim	0.30	5.07	0.30
Nahr el Kalb	0.48	2.13	0.15
Nahr Antélias	0.06	1.64	0.04
Apport total	0.90	9.67	0.57
Seine	420	7650	25
St-Laurent	4000	-	325

Tableau II.15 : Estimation des Flux annuels des 3 éléments dissous

A titre de comparaison nous avons choisi un fleuve anthropisé, la Seine et un fleuve peu contaminé, le St-Laurent, dont les débits sont respectivement de 14 Gm³ et 378 Gm³ par année comparativement à 0.8 Gm³ par an pour la somme des 4 fleuves libanais (tableau II.15) A titre d'exemple, la comparaison des fleuves libanais et de la Seine montre que pour un débit 17 fois moins important la contamination est 460 fois moins importante ce qui reflète la grande différence liée, d'une part à la forte activité industrielle dans le bassin de la Seine et d'autre part à la grande superficie de son bassin versant par rapport aux bassins versants des rivières libanaises.

II.4.2 Calculs des flux d'éléments sous forme particulière

On utilise la méthode dite F_{13b} (selon Meybeck et al., 1993) qui est équivalente de la méthode F₅ pour les éléments dissous. On émet l'hypothèse de concentrations constantes en éléments particuliers autour de l'échantillon et on multiplie la concentration de l'échantillon par un volume écoulé au cours du même temps.

$$F = (C_i * V_i)$$

Les flux annuels de MES pour les 4 fleuves sont les suivants : 2766 t/an pour le Nahr el Jaouz, 18049 t/an pour Nahr Ibrahim, 11633 t/an pour Nahr el Kalb et 831 t/an pour Antélias ;

le flux total représentant 33279 t/an. Les flux annuels en Cd, Pb et du Hg particulaire figurent au tableau II.16.

Fleuves	Cd <i>Flux annuel (kg/an)</i>	Pb <i>Flux annuel (kg/an)</i>	HgT. <i>Flux annuel (kg/an)</i>
Nahr el Jaouz	0.83	24.25	0.55
Nahr Ibrahim	7.22	166.05	3.60
Nahr el Kalb	3.49	144.25	1.16
Nahr Antélias	0.50	30.50	0.75
Apport total	12.04	365.05	6.06
Seine	2500	10900	500
St-Laurent	5000	224000	865

Tableau II.16 : Flux de métaux particuliers apportés par les fleuves libanais

Les apports en matière en suspension à la mer par la Seine et le St Laurent sont respectivement de 0.56 et 1.3 million de tonnes par an. On constate que les apports en MES de source fluviale le long du littoral libanais sont extrêmement faibles.

III. APPORTS KARSTIQUES

En 1999, une étude des sources d'eau douce existant tout le long du littoral libanais depuis Beyrouth jusqu'à l'extrémité nord du pays a révélé la présence d'importantes quantités d'eau sous forme de sources sous marines ou bien côtières (Rapport CNRS, 1999). Nous avons intégré l'analyse de ces eaux d'origine karstique à ce travail vu l'importance du volume général et de la teneur en mercure déjà mise en évidence dans un autre système littoral karstique (Laurier, 2001). Nous nous contenterons d'étudier 2 sources côtières, source de Fadous et source de Madfoun situées au sud de la ville de Batroun et d'essayer, par la suite, d'avancer une estimation sur les apports en Cd, Pb et Hg des sources qui existent dans la région d'étude.

III.1. Les sources

Plusieurs études ont été faites depuis Gruvel (1931) qui a établi une idée générale sur la distribution des principales sources d'eaux douces sous marines. Une étude plus importante a été réalisée en 1972 par la FAO où des balayages aériens utilisant des appareils à capteurs infra rouge ont identifié 61 anomalies causées par des sources d'eau douce ayant un débit moyen de 150-200 l/s. Ce n'est qu'en 1997, et sous la responsabilité du CNRS libanais qu'un autre balayage, plus précis et utilisant les meilleures techniques de la détection par infrarouge, a permis de localiser exactement les émergences d'eau douce dans une frange de la côte libanaise s'étendant entre Beyrouth au sud et la frontière avec la Syrie au nord. 57 anomalies thermiques ont été trouvées tout le long de cette zone. Les inspections sur le terrain ont vérifié que 27 de ces anomalies sont dues à des sources d'eau douce alors que les autres proviennent d'égouts ou de décharges industrielles (Shaban et al., 2001). Cette étude a permis de tirer 3 conclusions importantes :

- En comparant cette étude à celle de la FAO (1972), on remarque que le nombre de sources d'eau douce est passé de 39 à 27, alors que celui des eaux polluées a augmenté de 13 à 31.
- Les images satellites ont révélé que les sources ayant les débits les plus forts sont celles provenant de « prolongements » qui traversent de la terre vers la mer. Ces alignements sont en majorité des galeries karstiques orientées, en gros, NE-SW et

ayant plusieurs km de long. Ils se comportent comme des systèmes de canalisation qui transportent l'eau des aquifères terrestres vers la mer.

- 52 % des sources sont issues de roches karstiques. 67 % sont nourries par des roches de formation cénomaniennes.

Dans la région que nous avons choisie pour la présente étude, s'étendant entre le nord de Beyrouth au sud et Selaata au nord, se trouvent 19 sources d'eau douce (figure II.21). Le débit total moyen de ces sources est estimé à 300 000 m³/jour, soit 208 m³/min. (Rapport CNRS, 1997).

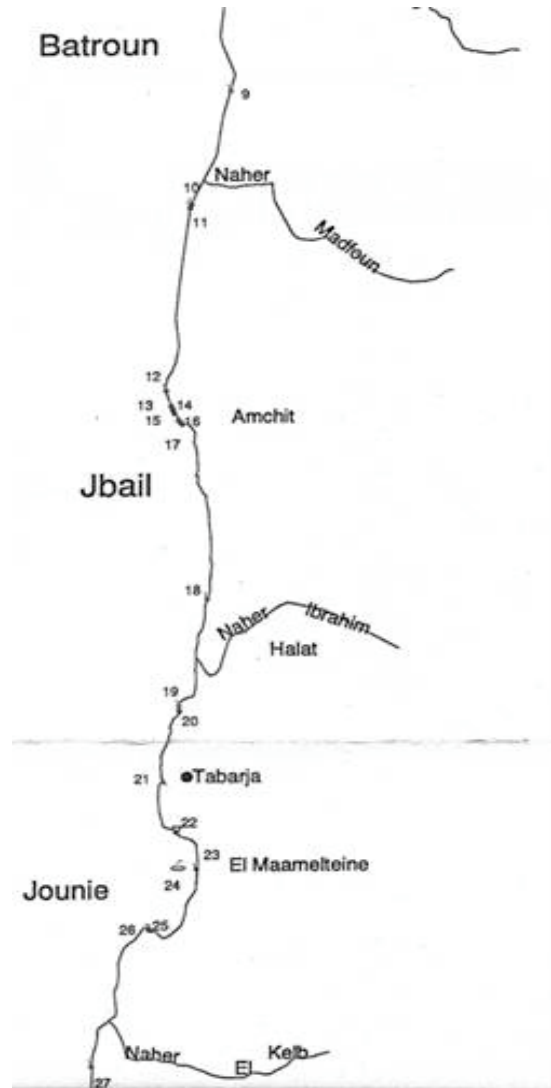


Fig. II.21 : Emplacement des 19 sources karstiques situées dans la zone étudiée

III.2. Concentrations

Les analyses ont été faites sur des échantillons non filtrés prélevés par plongeur au niveau de deux sources au sud de la ville de Batroun (figure II.22). Sur place, on note le pH, la température et la salinité de l'eau. Les analyses de métaux ont été faites selon la même technique que pour les eaux fluviales.

Les eaux échantillonnées sont légèrement diluées par l'eau de mer, avec des salinités de l'ordre de 6 PSU, soit autour de 92 % d'eau douce. Les pH indiquent des eaux légèrement alcalines (tableau II.17). Les teneurs en métaux (dissous + particulaires) sont plus élevées dans les eaux de la source de Madfoun par rapport à celles de Fadous surtout en ce qui concerne le cadmium dont la concentration est de 3.92 ng/l pour Madfoun et 0,60 ng/l pour Fadous (Tableau II.17), niveaux comparables aux valeurs obtenues pour les fleuves. Les valeurs du Pb sont aussi comparables à celle obtenues dans les 4 fleuves étudiés. Pour le HgT les concentrations sont très élevées dans les deux sources (8.86 et 5.32 ng/l), donc beaucoup plus élevées que dans les fleuves et à plus forte raison plus élevées que dans l'eau de mer. En comparant ces valeurs avec celles obtenues durant l'étude menée dans le pays de Caux au nord de la baie de Seine (France) (Laurier, 2001), on trouve que nos valeurs de concentration en HgT sont de 4 à 5 fois supérieures.

Station	pH	Salinité PSU	Temp° °C	Cd (D+P) ng/l	Pb (D+P) ng/l	HgT (D+P) ng/l
Madfoun	7.4	6.59	18	3.93	11.73	8.86
Fadous	7.3	6.61	19	0.60	15.91	5.32
Caux (France)	7.6	< 1	N.D.			1.63

Tableau II.17 : Caractéristiques physico-chimiques des eaux d'émergences karstiques

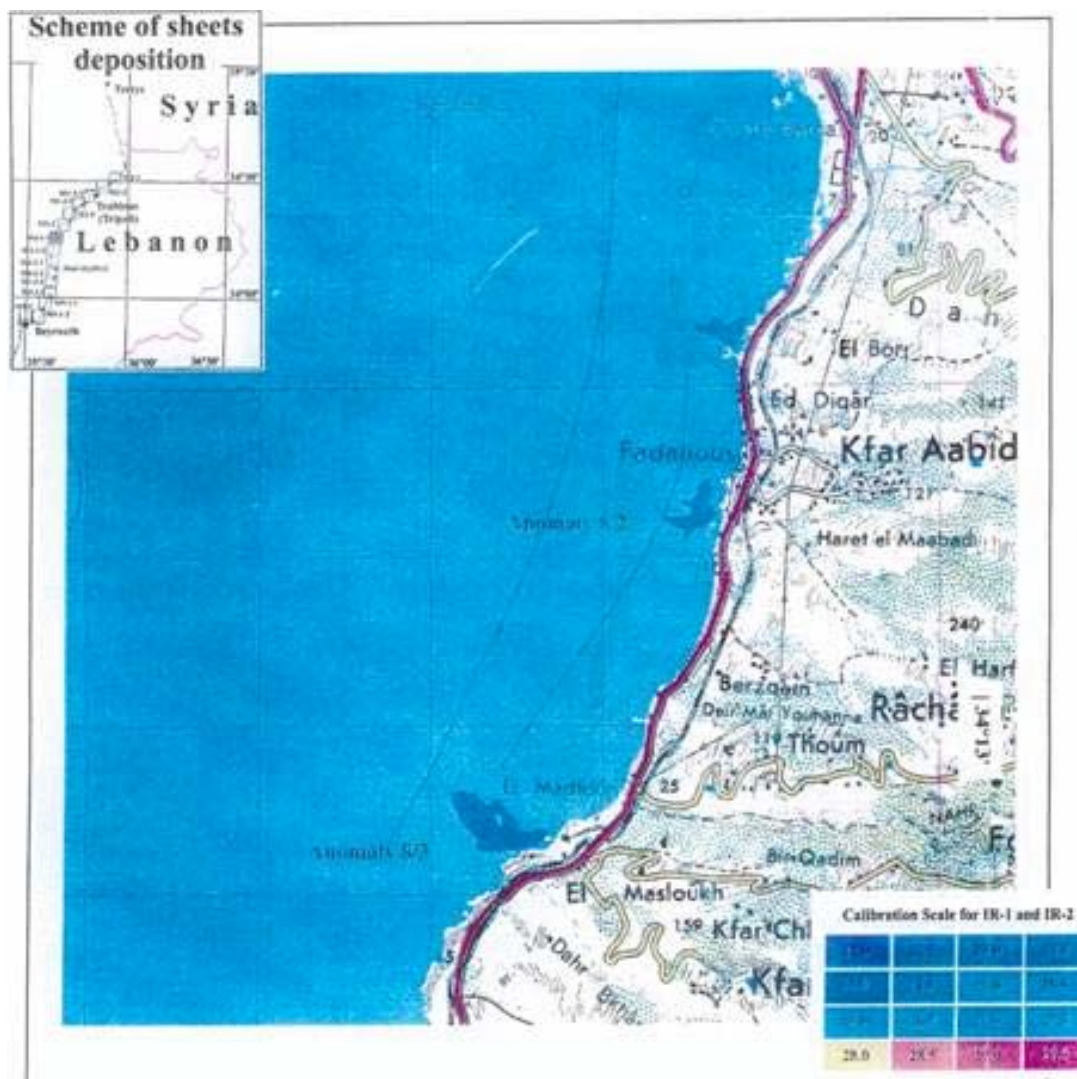


Fig. II.22 : Emplacement des anomalies thermiques causées par les stations Madfoun et Fadous. Photographie aérienne par détection Infrarouge (Rapport CNRS, 1999)

III.3. Les flux

Comme pour les fleuves on a utilisé la méthode $F_5 = (C_i * V_i)$ selon Meybeck et al. (1993). Deux flux sont calculés, l'un en utilisant la concentration obtenue à Madfoun, l'autre celle obtenue à Fadous, les deux étant multipliées par le débit annuel total des 19 sources localisées dans la zone d'étude.

Station	Cd ng/l	Pb ng/l	HgT ng/l	Flux annuel Cd (kg/an)	Flux annuel Pb (kg/an)	Flux annuel HgT (kg/an)
Madfoun	3.93	11.73	8.86	0.43	1.284	0.97
Fadous	0.60	8.67	5.32	0.066	0.95	0.58
Total fleuves (D+P)				12.9	374.6	6.56

Tableau II.18 : Concentrations et flux des métaux aux émergences karstiques

Ces apports sont négligeables par rapport au total des apports fluviaux (dissous et particulaires) surtout pour le Cd et le Pb. L'apport en Hg des karstiques (entre 0.58 et 0.97 kg/an) est comparable à l'apport des 4 fleuves mais en forme dissoute seulement (0.5 kg/an).

IV. EFFLUENTS INDUSTRIELS

Vu l'absence au Liban de réglementations précises sur les teneurs en contaminants chimiques dans les rejets industriels et leur traitement, de nombreuses industries ont recours à des méthodes archaïques, voire nuisibles à l'environnement, pour se débarrasser de leurs déchets. Ces méthodes prennent différentes formes allant du déversement pur et simple directement en mer (Industrie de Selaata) ou dans les fleuves (papeterie et carrières du Nahr Ibrahim) jusqu'au forage de puits artésiens destinés à recevoir ces décharges (cas de la papeterie de Halate). Ceci peut compliquer les échantillonnages à cause de l'impossibilité d'accéder aux décharges comme le cas des puits artésiens ou bien en raison des restrictions et des surveillances imposées aux alentours directes de certains sites industriels, comme c'est le cas de l'usine de Selaata là où on a pu prélever clandestinement des échantillons d'eau directement dans les effluents.

IV.1. Les résultats

Les analyses ont porté sur deux échantillons prélevés sur 2 des 3 principaux effluents de l'usine (figure II.23). Le premier (E1S) déverse de l'eau de refroidissement ayant un pH de 8.5 et une salinité de 36.45 PSU, le second (E2S) déverse de l'eau issue du processus de fabrication de l'engrais ; cette eau est très riche en phosphogypse (MES = 7768 mg/l), avec un pH acide = 4.8 et une salinité de 36.9 ‰.

Ces échantillons sont traités comme pour les fleuves afin de pouvoir analyser le Cd, le Pb et le Hg dissous et particulaires.

La teneur en Cd dissous est très élevée pour E2S, avec 4700 ng/l alors que pour E1S elle est relativement faible (14.1 ng/l). Comparées aux valeurs avancées par Greenpeace, seul organisme indépendant ayant travaillé sur ce sujet, nos valeurs sont beaucoup plus faibles (tableau II.19) : de l'ordre de 20 fois pour E2S (110 µg/l) et de 800 fois moins pour E1S (10 µg/l) (rapport Greenpeace, 1999). La concentration en Cd particulaire est de 0.75 ng/mg pour E1S et de 2.3 ng/mg pour E2S ; ces valeurs sont les premiers résultats obtenus sur les particules de phosphogypse de l'effluent de Selaata (tableau II.19).

Le plomb dissous présente aussi une valeur extrêmement élevée surtout pour E2S où la teneur atteint 3.1 µg/l. Pour E1S cette concentration ne dépasse pas les 30 ng/l. En comparant ces valeurs à celles de Greenpeace on remarque aussi que le plomb est 10 fois moins concentré dans notre étude (30 µg/l, Greenpeace) pour E2S et égal à Greenpeace pour E1S (30 ng/l). Au niveau du plomb particulaire la concentration varie entre 0.06 ng/mg pour E1S et 0.24 ng/l pour E2S.

Le HgT dissous est aussi concentré que les deux autres métaux avec 4.83 ng/l pour E1S et 10.35 ng/l pour E2S. Ces chiffres ne peuvent pas être comparés avec les valeurs publiées par

Greenpeace qui, pour les deux effluents, ne sont pas chiffrées ($< 2 \mu\text{g/l}$). Dans le cas du HgT particulaire les teneurs sont de 0.32 ng/mg pour l'échantillon E1S et de 0.01 ng/mg pour l'échantillon E2S.

	Cd (D) ($\mu\text{g/l}$)	Pb (D) ($\mu\text{g/l}$)	HgT (D) ($\mu\text{g/l}$)	Cd (P) (ng/mg)	Pb (P) (ng/mg)	HgT (P) (ng/mg)	MES (mg/l)
E1S	0.014	0.030	0.0048	0.75	0.06	0.32	30.9
E2S	4.7	3.1	0.0103	2.3	0.24	0.01	7768
E1S Greenpeace	10	0.030	< 2				
E2S Greenpeace	110	30	< 2				

Tableau II.19 : Concentrations en métaux dans les effluents industriels

L'effluent E2S, qui est doublé par un autre rejet de la même nature qui n'a pu être échantillonné (rejet total aux alentours de 20 000 m³/j), est plus contaminé que l'effluent E1S. Cela vaut aussi bien pour la phase particulaire que la phase dissoute. Ceci résulte de sa liaison avec le processus de fabrication de fertilisant à base de phosphate. Le second effluent (E1S), qui représente un débit de 5000 m³/j, est beaucoup moins contaminé. Les différences de concentration entre les teneurs de 1999, date du rapport de Greenpeace, et 2003, date de nos prélèvements, sont probablement dues à la différence des méthodes utilisées dans les prélèvements et l'analyse, ou à une certaine amélioration du processus de fabrication et de traitement des déchets (filtration d'un certain volume de phosphogypse avant le déversement en mer).



Fig. II.23 : Les 3 principaux effluents de l'usine de Selaata. ES1 déverse de l'eau de refroidissement, ES2 et le 3^{ème} effluent (à gauche de ES2) déversent les rejets du processus de fabrication.

IV.2. Calcul des flux

En utilisant les mêmes formules (Meybeck et al., 1993) que pour les fleuves c'est-à-dire la formule F_5 pour le dissous et la formule F_{13b} pour le particulaire on arrive au résultat présenté dans le tableau suivant :

	Cd (D) (kg/an)	Pb (D) (kg/an)	HgT (D) (kg/an)	Cd (P) (kg/an)	Pb (P) (kg/an)	HgT (P) (kg/an)
E1S	0.025	0.054	0.009	0.041	0.003	0.017
E2S	34	22.6	0.07	130.424	13.609	0.567
Apport total	34.025	22.654	0.079	130.465	13.612	0.584

Tableau II.20 : Flux de source industrielle en Pb, Cd et Hg.

Le flux total de cadmium est de 134.5 kg/an ce qui est très proche de l'apport du complexe chimique de Haïfa, spécialisé dans la fabrication des mêmes produits que Selaata, estimé à 150 kg/an (Al Hajj et Muscat, 2000). Il est à noter que la production de fertilisants à Haïfa est trois fois plus importante qu'à Selaata ce qui suggère que la forte contamination des effluents de Selaata est due ou bien à l'origine du minerai (la Syrie pour Selaata, Negef pour Haïfa), ou bien aux méthodes de traitement des déchets. Soulignons que cet apport en cadmium est 11 fois plus élevé que la somme des apports des 4 fleuves situés dans la zone d'étude et ceci ponctuellement.

V. APPORTS SEDIMENTAIRES: LES SEDIMENTS COMME SOURCE DE CD, PB ET HG POUR LA COLONNE D'EAU

Lorsque les particules en suspension dans la colonne d'eau arrivent à l'interface eau-sédiment, elles subissent des transformations avant d'être enfouies de façon permanente. Une part non négligeable de ces transformations biogéochimiques affectant ces particules se déroule dans le voisinage de l'interface (Meybeck et Pourriot, 1995), c'est la diagenèse précoce. La diagenèse chimique est intense dans les sédiments superficiels, en raison des forts gradients chimiques, en particulier le gradient d'oxydo-réduction. Le moteur des réactions de diagenèse précoce est d'origine biologique: l'oxydation de la matière organique est le plus souvent catalysée par des réactions enzymatiques d'origine microbienne. Il s'agit de la décomposition de la matière organique qui engendre des modifications du potentiel redox et, par voie de conséquence, de la composition chimique de la phase solide des sédiments et des eaux interstitielles. Les fractions cristallines et organiques réfractaires à ces transformations sont enfouies dans les sédiments profonds où elles subissent des transformations diagenétiques plus tardives (catagenèse) sous l'effet de la pression et de la température.

Suite aux réactions de décomposition de la matière organique, se créent des gradients de concentration qui donnent naissance à des flux diffusifs. De nombreux éléments présents dans la partie solide du sédiment passent en solution dans les eaux interstitielles. Les concentrations de ces espèces augmentent dans le milieu interstitiel. Les flux de part et d'autre du maximum de concentration en solution permettent aux éléments de migrer jusqu'à ce que certains éléments rencontrent des conditions d'oxydo-réduction conduisant à leur précipitation ou adsorption sur des phases solides néoformées. Les rôles du fer et du manganèse sont très importants dans les processus de diagenèse précoce. En effet, leurs formes oxydées (FeIII et MnIV) sont insolubles (Fe_2O_3 , MnO_2), alors que les formes réduites (FeII et MnII) sont très solubles (Fe^{2+} et Mn^{2+}). La quantité de ces éléments est telle que leurs phases solides constituent des supports de co-précipitation ou adsorption très efficaces pour de nombreux éléments traces parmi lesquels Cd, Pb et Hg (Huerta-Diaz et al., 1996).

La diffusion, à partir de la couche suboxique (anérobie-oxique) des sédiments, de Fe^{2+} et de Mn^{2+} conduit à la précipitation de nombreux minéraux dans les sédiments. Ces cations migrent, par diffusion ionique, de la zone suboxique soit (i) vers la zone oxygénée (vers le haut) où ils sont ré-oxydés et précipitent sous forme d'oxyhydroxydes, soit (ii) vers la zone anoxique sulfurée où ils précipitent sous forme de sulfures insolubles (ex. FeS et FeS_2). Les deux phases minérales produites dans le sédiment, oxydes et sulfures, jouent, du fait de l'adsorption, un rôle central dans le contrôle de la distribution des métaux traces (Cd, Cu, Pb et Zn).

Les profils d'évolution verticale des concentrations d'éléments traces dissous dans les eaux interstitielles des sédiments renseignent sur l'importance quantitative des flux à l'interface benthique. Les flux de plomb, cadmium et mercure vers la colonne d'eau peuvent ainsi être établis. L'objectif de l'étude qui suit est d'établir ces profils dans le cas du Cd, et du Pb en utilisant une technique dite des "gels diffusifs en couche mince" (DGT). L'étude du mercure par cette technique n'a pas été possible en raison de la difficulté à obtenir des dispositifs exempts de contamination par cet élément.

V.1. Description de la technique DGT sédimentaire

La technique DGT (Diffusional Gradients in Thin-films) a été développée pour mesurer les concentrations et calculer les flux des métaux traces dans les eaux naturelles et les eaux interstitielles (Davison et Zhang, 1994a et b; www.dgtresearch.com). Il permet l'établissement de profils à haute résolution (de l'ordre du millimètre) de l'interface benthique. Une description détaillée de l'utilisation des DGT dans les sédiments est fournie par Zhang et Davison (1995). Le dispositif DGT utilisé *in situ* pour l'analyse des eaux interstitielles est illustré dans la (figure II.24). Il est constitué de 3 couches adjacentes : deux formées de gel polyacrylamide (couche de diffusion et couche de fixation) et un filtre en cellulose. La couche de fixation est imprégnée d'un agent fixateur, la résine Chelex-100 (groupe fixateur : $\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_2$ qui ne fixe que les ions métalliques libres. Les trois couches sont renfermées dans une emboîte en plastique où la résine est en contact avec un fond en plastique tandis que le filtre est couvert par une plaque frontale contenant une fenêtre d'exposition. Une fois enfoui dans le sédiment, le dispositif commence à accumuler les métaux. Ces derniers diffusent à partir de l'eau interstitielle, à travers la couche de diffusion, pour se fixer sur la couche de Chelex. Ainsi se crée un gradient de concentration linéaire dans la couche de diffusion qui s'étend entre la concentration de l'eau interstitielle externe et la concentration virtuellement nulle de la couche de Chelex (figure II.25). Par conséquent, le métal est transporté en continu de l'eau interstitielle vers le dispositif de DGT où il s'accumule sur la résine. Après le retraitement du dispositif, la concentration du métal dans la résine est analysée suivant la résolution spatiale désirée. La quantité du métal mesurée est donc la masse accumulée sur une surface donnée de la couche de résine. Cette quantité peut être divisée par le temps de déploiement pour donner le flux temporaire par unité de surface.

Le dispositif de DGT, une fois enfoncé dans le sédiment, accumule les espèces métalliques labiles dissoutes dans l'eau interstitielle. Le qualificatif de "labile" réfère à la capacité de la forme chimique à pénétrer au travers du gel et à se fixer sur la résine échangeuse d'ion. Le métal s'accumule de façon proportionnelle au temps de contact, à condition que la concentration dans les eaux interstitielles demeure constante. La géométrie bien définie du dispositif permet une interprétation quantitative de la masse de métal accumulée sur la résine soit en terme de concentration ou bien en terme de flux de mobilisation du métal à partir des sédiments vers l'eau interstitielle si la condition précédente n'est pas réalisée (Harper et al., 1999). Plusieurs efforts ont été faits pour pouvoir mesurer les teneurs en métaux selon une haute résolution spatiale (1 mm ; Zhang et Davison, 1995) et même une très haute résolution spatiale (100 μm ; Davison et al, 1997). Récemment, les DGTs sont plutôt utilisés pour

mesurer la cinétique et la capacité de réalimentation en métaux traces à partir de la phase solide vers la phase liquide des sédiments (Harper et al., 1998 ; Zhang et al., 1998).

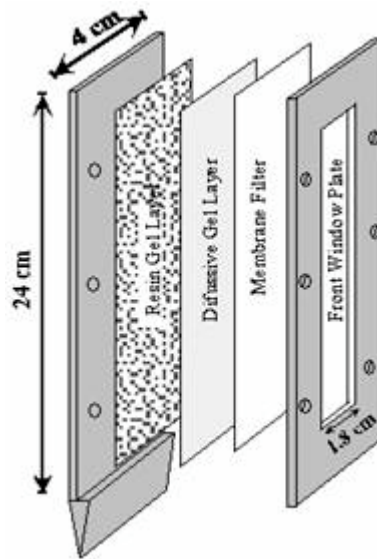


Fig. II.24 : Dispositif DGT pour l'analyse du sédiment (d'après Davison et Zhang, 1995)

La détermination des concentrations par la méthode de DGT repose sur l'établissement d'un gradient de concentration au travers de la couche de gel hydraté d'épaisseur Δg . Selon Harper et al. (1999), la linéarité d'un tel gradient est assurée si :

- il n'y a pas d'interaction entre les solutés et la couche de gel (couche de diffusion) ou la membrane protectrice.
- La concentration, C_a en solutés à l'interface membrane sédiment varie peu au cours du temps d'implantation.
- Le temps d'implantation dépasse 1 heure ; temps de mise en place de l'état stationnaire.

Le flux, $F(t)$ en $\text{mole.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, rentrant au temps t dans le dispositif sera alors donné par la première loi de Fick (Equation (1)) :

$$F(t) = [D_{\text{mol}} \cdot C_a(t)] / [\Delta g + \Delta mb + \delta]$$

Avec C_a concentration de l'eau interstitielle en soluté à l'interface membrane-sédiment, D_{mol} coefficient de diffusion moléculaire du métal, Δg épaisseur de la couche de diffusion, Δmb épaisseur de la membrane et δ épaisseur de la couche limite considérée comme négligeable. La quantité, n , de métal accumulé par une section, S , de résine est déterminée expérimentalement par différentes techniques de spectroscopie. Elle s'exprime également via l'intégrale du flux sur la période de déploiement (Equation (2)) :

$$n = S \cdot \int F(t) dt$$

De manière pratique, on exprime la masse accumulée dans le dispositif DGT à l'aide d'un flux moyen rentrant F_{DGT} (Equation (3)) ou bien d'une concentration moyenne C_{DGT} (Equation (4)) où n , t_d , S , Δg , Δmb et D_{mol} sont des grandeurs connues.

$$F_{\text{DGT}} = n / t_d \cdot S$$

$$C_{\text{DGT}} = [n(\Delta g + \Delta mb)] / [D_{\text{mol}} \cdot S \cdot t_d]$$

Si C_a demeure constante pendant le temps de déploiement, il résulte que la concentration C_{DGT} déterminée par la méthode des gels à gradient de diffusion est égale à celle de l'interface membrane sédiment.

La limite de détection se trouve abaissée pour atteindre 10^{-9} voire 10^{-12} mol/l pour certains éléments comme le cadmium. La préconcentration *in situ* implique néanmoins de savoir choisir des fixateurs spécifiques aux espèces chimiques étudiées : résine de Chelex pour adsorption des métaux de transition puis élution par HNO_3 à 1 M, résines cationiques (Sr, Cs) ou anioniques (NO_3^-) (Muresan, 2002).

La méthode des DGT a soulevé de multiples interrogations quant à la fidélité des profils et concentrations obtenus. En 1995, Zhang, prenant compte le relargage en métal de la phase solide ainsi que les apports externes, propose un modèle de la concentration de l'eau interstitielle estimée à partir de mesures DGT (Zhang et al., 1995) (figure II,26). 3 cas se trouvent présentés :

- le cas "soutenu". Soit C_{DGT} la concentration mesurée à partir du dispositif DGT et C_{pw} la concentration dans l'eau interstitielle. Le cas soutenu est caractéristique d'un milieu où la concentration est maintenue constante soit par le relargage rapide en métal de la phase solide soit par le mélange avec des apports externes importants, on aura $C_{DGT} = C_{pw}$.
- Le cas non soutenu. Traduit l'absence de relargage par la phase solide et des flux externes limités. L'insertion du dispositif dans le sédiment entraîne rapidement (quelques minutes) une diminution de la concentration en métal à son voisinage immédiat. Les apports au dispositif DGT sont alors purement diffusifs et impliquent $C_{DGT} < C_{pw}$.
- Le cas partiellement soutenu. Les deux situations énoncées précédemment ne sont en fait que les conditions limites du cas partiellement soutenu. Celui-ci reflète l'existence de relargages et apports externes élevés mais qui ne contrebalancent que partiellement le déficit engendré par le dispositif DGT, on vérifie alors $C_{DGT} \leq C_{pw}$.

Les profils de concentrations mesurés par DGT auront donc généralement une amplitude moindre par rapport à ceux de l'eau interstitielle. Des effets additionnels, tels que la découpe du gel (discrétisation des profils), la diffusion latérales (relaxation des structures) ou bien l'élution dans HNO_3 1M (fractionnement résine/phase éluee) contribuent à accentuer la perte d'informations (Muresan, 2002).

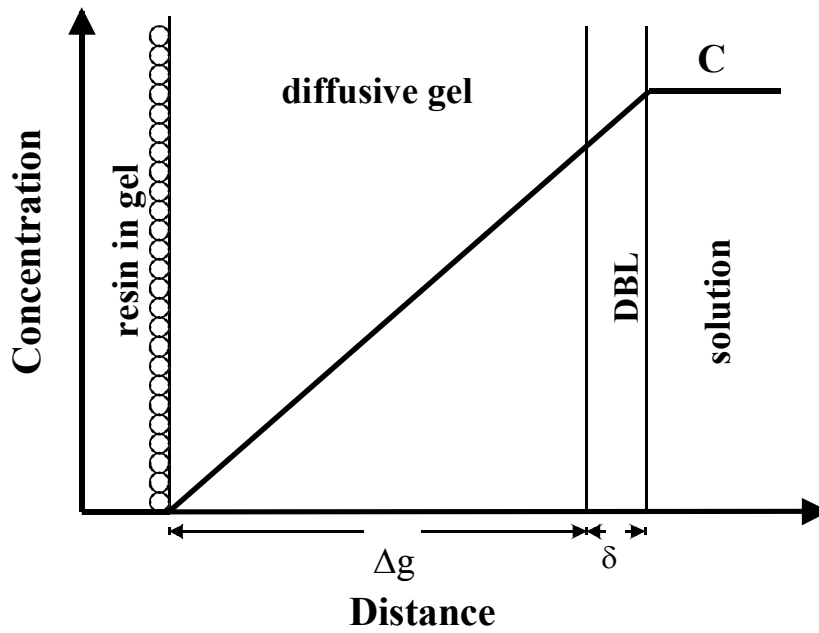


Fig. II. 26 : Gradient de diffusion dans le DGT. (Davison et Zhang, 1995)

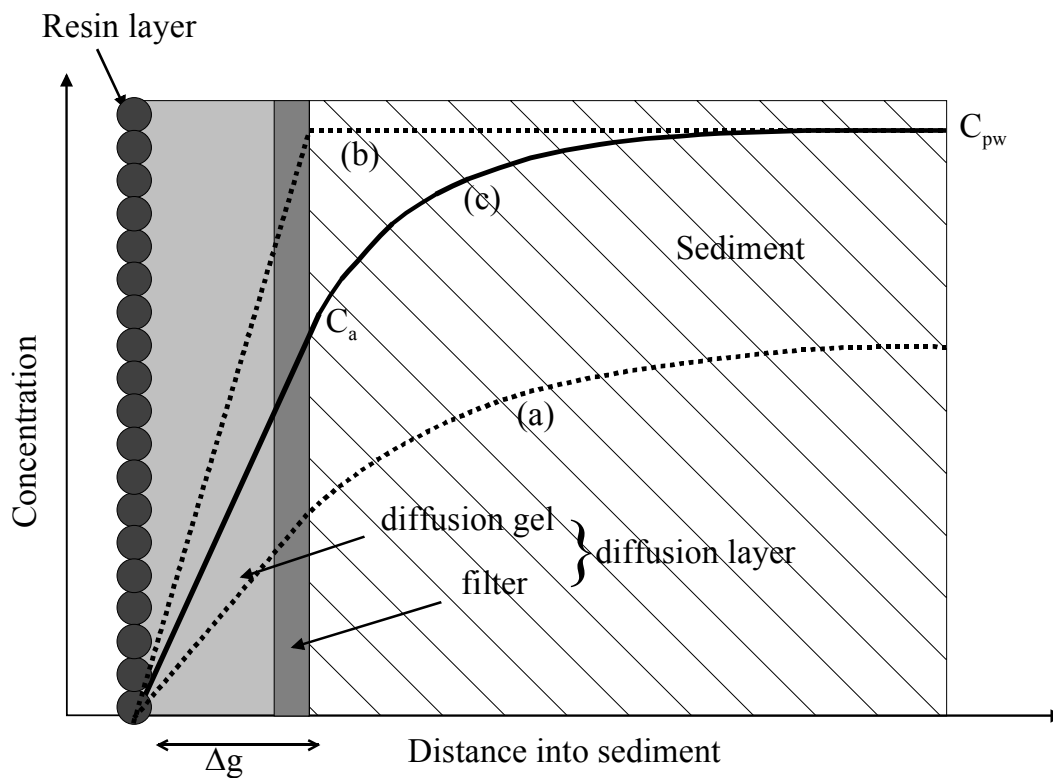


Fig. II.26 : Représentation des 3 cas de diffusion à travers le DGT sédiment ; (a) non soutenu, (b) soutenu, (c) partiellement soutenu

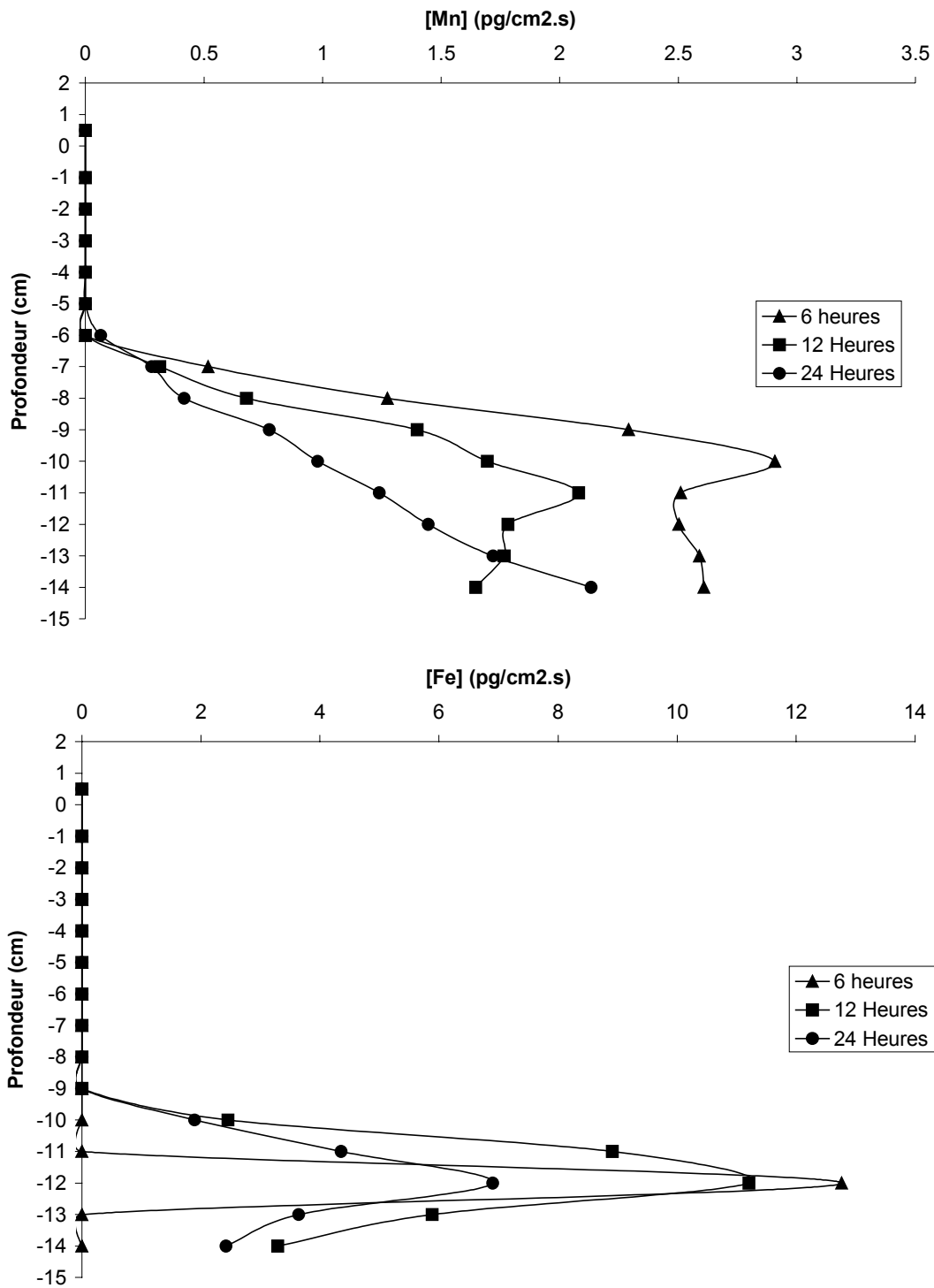


Fig. II.27a : Distributions du Fe et du Mn dans les eaux interstitielles à Selaata

V.2. Matériel et méthodes

V.2.1. Sites d'étude

Nous avons choisi deux sites pour le déploiement des DGT sédiments. Le premier est le site de Selaata où d'importantes quantités de phosphogypse s'accumulent sur le fond marin créant ainsi d'épaisses couches de sédiments (figure II.4). Le deuxième site est celui du dépotoir de Dora où les plongées ont permis de distinguer des sédiments très fins, riches en matières organiques provenant de la dégradation des déchets qui forment la masse du dépotoir.

V.2.2. Déploiement

L'expérience consiste à déployer 3 DGTs-sédiment (commercialisés par la société Research Ltd, à Lancaster, UK) par site formant un triangle équilatéral de 25 cm de côté, suivant la méthode décrite par Zhang et Davison (1995). Le dispositif, dont la longueur de la fenêtre de contact est de 15 cm, est enfoncé de 14.5 cm dans le sédiment laissant ainsi 0.5 cm du gel en contact avec l'eau. Les trois DGTs sont retirés successivement après 6, 12 et 24 heures afin de tester les conditions d'équilibre. Le temps de déploiement et la température de l'eau à proximité des DGTs sont notés avec précision. Une fois retirés, on nettoie la membrane et le dispositif avec de l'eau Milli-Q et les DGTs sont conservés séparément, au réfrigérateur, dans des sacs en polyéthylène (PE) prélavés.

V.2.3. Pré-traitement et analyses (Annexe II)

De retour au laboratoire on découpe l'assemblage suivant la précision requise (1 cm). Les gels sont ensuite séparés des deux autres couches et mis dans des tubes de 1.5 ml en PP avec 0.5 ml HNO₃ 1M. Après 24 heures, on complète le volume à 1.5 ml par de l'eau MilliQ et on procède à l'analyse de l'éluât par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) pour y déterminer la quantité de Cd et de Pb. Le calcul des flux se fait en utilisant les équations élucidées ci-dessus. Le Hg n'est pas analysé vu les fortes concentrations et la variabilité au niveau des blancs.

V.3. Distributions du Cd, Pb, du Fe et du Mn dissous dans les sédiments

V.3.1. Cas de Selaata (station S)

Les profils de Mn dans les DGT montre l'apparition de Mn dissous à 6 cm sous l'interface (- 6 cm), indiquant par là la profondeur maximale de pénétration de l'oxygène dissous (figure II.27a). Les profils de Fe montrent un pic étroit centré sur - 12 cm et une diminution très marquée dès - 14 cm, suggérant la formation d'une phase solide probablement de sulfure de fer. La séquence Mn-Fe est conforme au schéma de potentiel rédox proposé par Froelich et al. (1979).

Dans les 3 DGTs on observe un dôme large de concentration en cadmium s'étalant environ de -2 à -7 cm, avec un pic principal à -3 cm (figure II.27b). Ce pic atteint une concentration de 1.26 µg/l. Les concentrations diminuent en profondeur pour atteindre des niveaux proches du seuil de détection à partir de -12 cm. Le pic de Cd à -3 cm se trouve en zone aérobie et correspond, probablement, à une zone d'activité bactérienne intense qui aboutit à la dégradation de la matière organique et à la libération du Cd labile. Une situation semblable a été observée dans les sédiments côtiers du golfe du Saint-Laurent (Gobeil et al, 1987). Le profil du Cd dissous dans l'eau interstitielle est donc interprété comme étant dépendant de l'oxygène dissous donc de la dégradation de la matière organique à laquelle le Cd est initialement lié, suivie par la migration d'une partie vers la colonne d'eau et d'une autre partie vers le sédiment d'en bas où le Cd est piégé sous forme de CdS insoluble ou adsorbé sur FeS. Si le processus est identique à celui décrit pour le Saint-laurent les concentrations mises en jeu sont beaucoup plus élevées (0.1 à 0.2 µg/l pour les sédiments du Saint-Laurent). Ceci suggère que la valeur très élevée en Cd dissous reflète celles dans l'eau marine environnante qui est influencée par les rejets de l'usine de phosphogypses.

Le profil du plomb présente un maximum au niveau de l'interface eau-sédiment (0.42 µg/l) puis diminue rapidement jusqu'à 0.01 µg/l et oscille entre 0.05 et 0.1 µg/l entre 3 et 12 cm sous l'interface (figure II.27b). Le Pb dissous présente aussi une augmentation forte entre -12 et -14 cm. Gobeil et Silverberg (1989) ont noté une mobilisation du Pb près de la surface des sédiments du golfe du Saint-Laurent. Les concentrations dans les eaux interstitielles y atteignaient 2 µg/l. Ce pic est interprété comme, celui du Cd, provenant de la dégradation aérobie de la matière organique. Il s'avère cependant que l'oxydation est ici dans le cas du Pb plus superficielle que celle du Cd et que les flux qui ont généré ce type de profils ne sont que "partiellement soutenus" (voir ci-dessous le cas du Cd à Dora).

Pour expliquer les variations en milieu anaérobie, Gobeil et Silverberg (1989) observent que les variations en Pb dissous résultent d'une implication étroite du Pb dans le cycle diagénétique du fer.

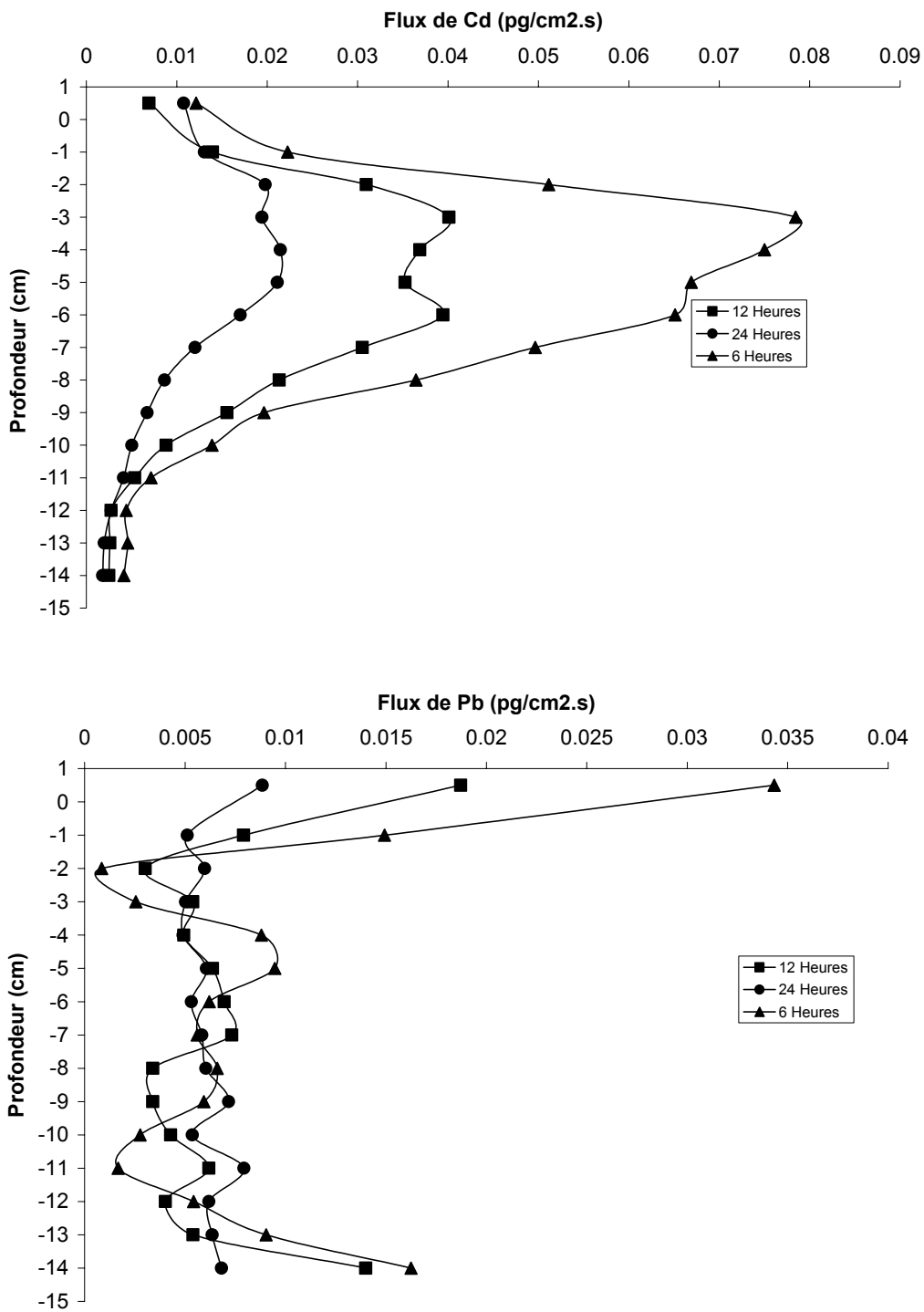


Fig. II.27b : Distributions du Cd et du Pb dans les eaux interstitielles à Selaata

V.3.2. Cas du dépotoir de Dora (station D)

Les profils de Mn indiquent que la pénétration de l'oxygène dans les sédiments si elle existe ne dépasse pas 1 cm sous l'interface (figure II.28a). Les profils de Mn et Fe indiquent des conditions réductrices bien établies dès - 1 cm, avec des oscillations de concentration en profondeur. Les teneurs en Fe restent très élevées même au plus profond (0.8 mg/l à - 14 cm); des proportions Fe/S élevées pourraient expliquer cette situation.

Les profils de concentration en Cd des eaux interstitielles des sédiments de Dora sont différents de ceux observés à Selaata. Si on observe le profil obtenu après 6 heures, on remarque que la concentration en Cd dissous reste faible. Cependant on remarque aussi une tendance à l'augmentation près du fond à -13 et -14 cm (figure II.28b). Le flux à l'interface et dans les 3 premiers cm de sédiment continue à augmenter avec le temps de déploiement ; on observe une élévation de concentration à l'interface après 12 heures qui s'accroît après 24 heures et se propage en profondeur jusqu'à - 4 cm. Ceci suggère une source de Cd à l'interface, et que le pompage du métal au niveau du premier cm au-dessus du sédiment est continu, car la zone de diffusion est toujours alimentée par les ions. Dans l'eau interstitielle, on est dans le cas d'un flux "partiellement soutenu" qui reflète l'existence de relargages et apports externes élevés de métaux (zone néphéloïde au voisinage du fond), mais qui ne contrebalancent que partiellement le déficit engendré par le dispositif DGT, on vérifie alors $C_{DGT} \leq C_{pw}$. C'est surtout l'apport externe, à partir de l'eau de fond, qui est illustré dans ce profil atteignant ainsi les 3 premiers cm superficiels. Le profil de Cd suggère que l'oxydation bactérienne aérobie de la matière organique, qui se produit dans les sédiments à Selaata, se produit ici dans la couche d'eau sus-jacente (dans le film bactérien de l'interface), puisque les distributions de Mn et Fe montrent que l'oxygène ne pénètre pas dans les sédiments. Pour confirmer cette hypothèse l'aspect des sédiments suggère qu'ils sont beaucoup plus riches en matière organique (le dépotoir de Dora est en effet un site eutrophe et stagnant) que ceux de Selaata où la fraction sableuse est abondante. Sous 4 cm on revient au cas d'un flux de Cd "non soutenu" qui traduit l'absence de relargage par la phase solide et des flux externes limités. L'augmentation en profondeur peut être due à la présence de polysulfures de cadmium solubles, hypothèse proposée par Gobeil et al. (1987) pour d'autres sédiments côtiers.

Le profil du Pb dissous est grossièrement comparable avec celui de Selaata avec un flux de concentration beaucoup plus élevé à Dora, chose confirmée par les mesures du Pb dissous dans l'eau (figure II.28b). La variabilité de haute fréquence observée des concentrations des eaux interstitielles à Selaata disparaît à Dora ; ceci est expliqué par la forte teneur en Pb à Dora qui peut masquer ces petites variations observées à Selaata. Il a la même allure que le profil de Cd, donc absence de pic bactérien et augmentation soutenue par rapport au temps de déploiement

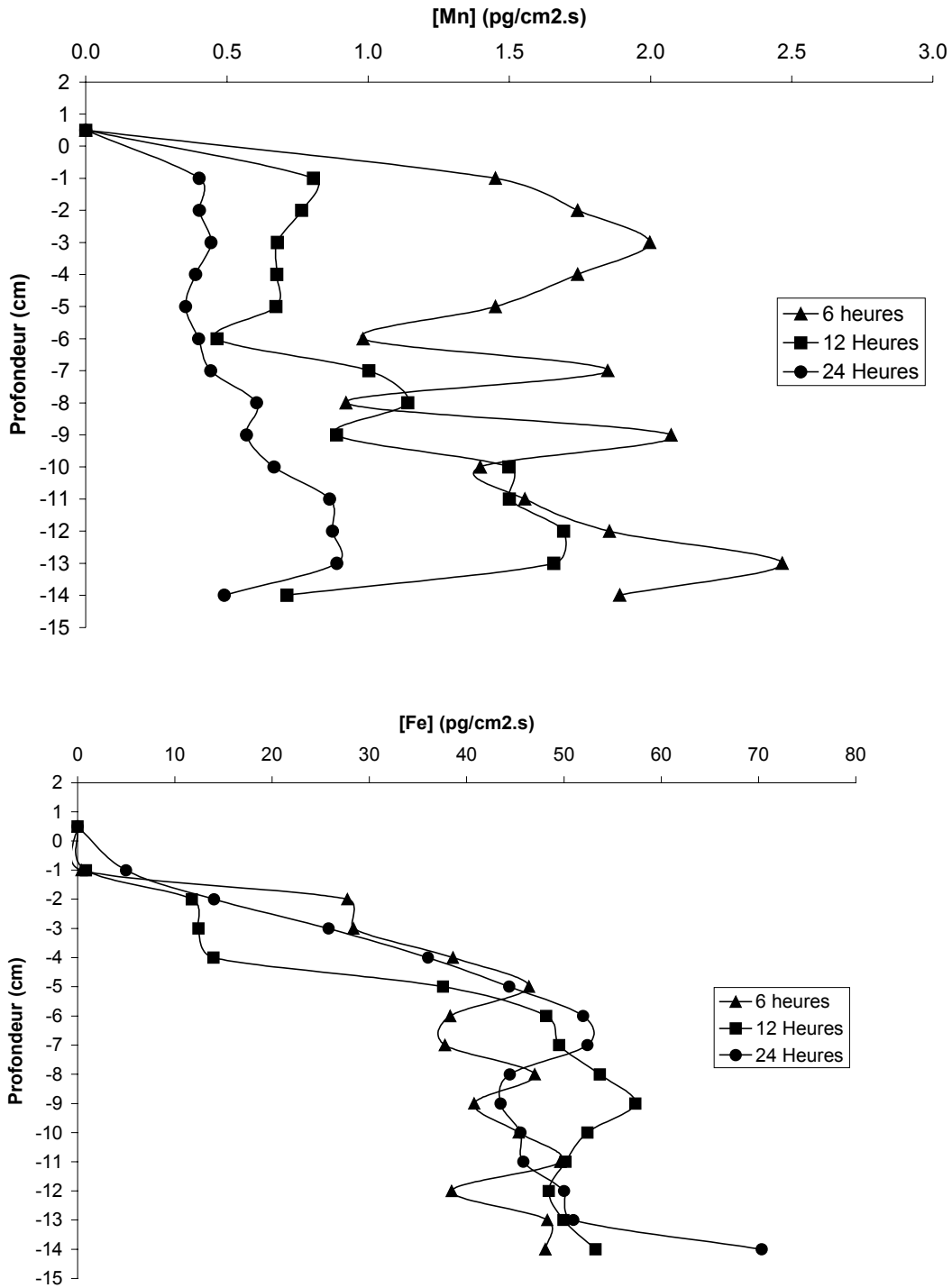


Fig. II.28a : Distribution du Fe et du Mn dans les eaux interstitielles de Dora

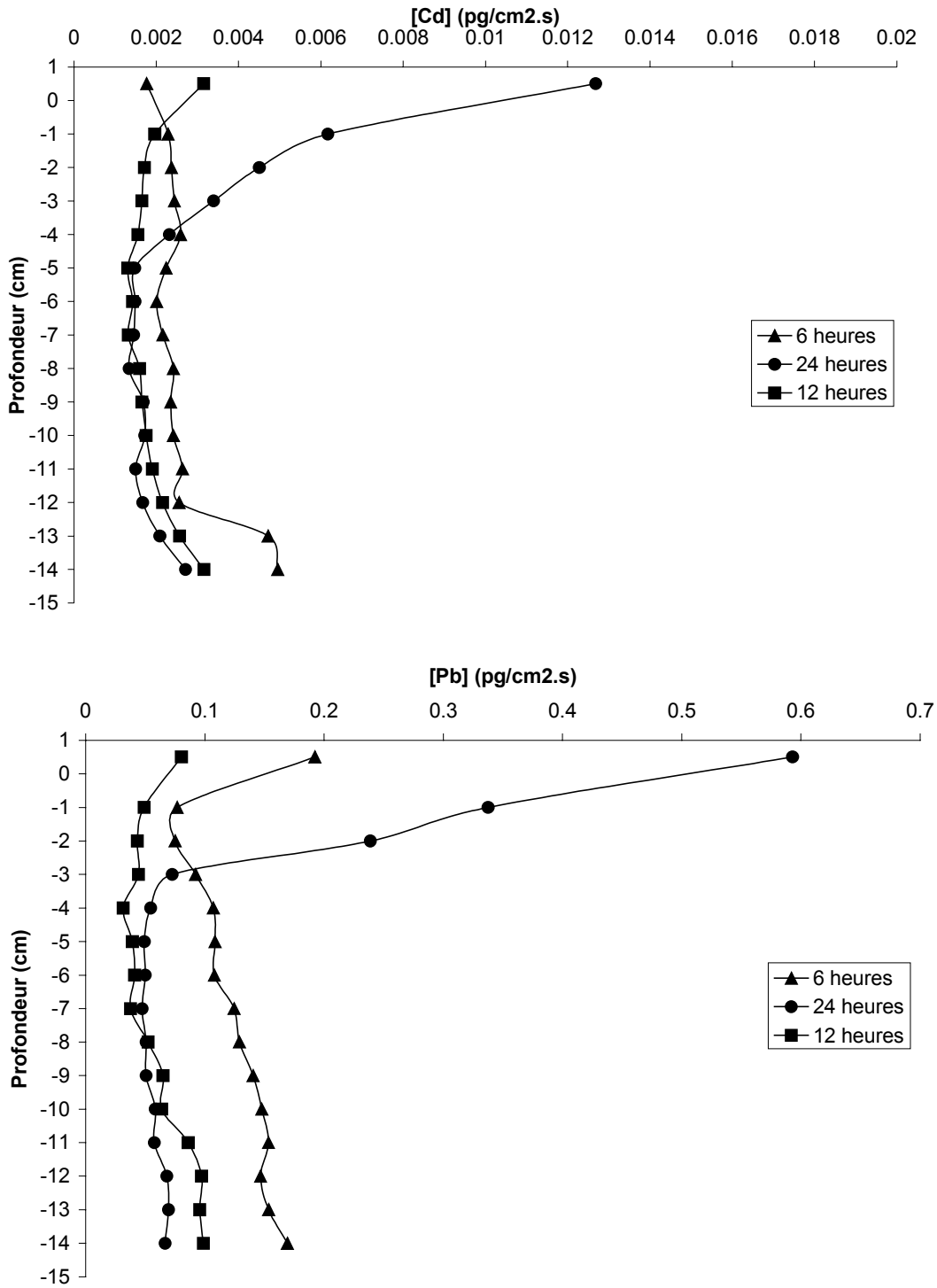


Fig. II.28b : Distribution du Cd et du Pb dans les eaux interstitielles de Dora

V.4. Calculs des flux à l'interface

Pour calculer le flux des métaux dissous à l'interface on utilise la Loi de Fick :

$$J = \Phi^3 D (\partial C / \partial x)$$

Avec J flux vertical, Φ porosité des premiers millimètres du sédiment (proche de 0.8), $D_{m2/s}$ coefficient de diffusion moléculaire du métal dans l'eau de mer et $\partial C / \partial x$ est le gradient vertical de concentration et peut être remplacée également par la dérivée de la droite dressée entre les points de ce gradient.

Cette méthode permet de savoir si la direction et l'importance des flux et de dresser un bilan massique du pompage des métaux soit vers les profondeurs du sédiment soit vers la colonne d'eau. Pour appliquer cette formule, nous avons choisi d'utiliser le profil de 6 heures qui, à notre avis, reflète au mieux la concentration en élément trace dans l'eau interstitielle.

Les flux (J) montant et descendant dans les deux sites sont représentés dans le tableau suivant (J exprimé en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{j}^{-1}$) :

	Cd dissous Ascendant	Cd dissous Descendant	Pb dissous Ascendant	Pb dissous Descendant
Selaata	0.77	0.34	0.55	0.12
Dora	0.01	0.01	3.16	0.66

Tableau II.21 : Flux diffusifs de métaux à l'interface eau-sédiment aux stations Dora et Selaata

On peut conclure de ce tableau que le relargage du Cd et du Pb sédimentaire vers la colonne d'eau est non négligeable dans le cas du site de Selaata. Soixante dix (70%) pourcents du Cd mobilisé dans les sédiments retournent à la colonne d'eau alors que seulement 30% sont enfouis avec la phase solide. Dans le cas du Pb c'est plus de 80 % qui est relargé. Par ailleurs, le flux de plomb sortant est beaucoup plus élevé à Dora qu'à Selaata. A Dora les flux ascendant et descendant sont similaires. Ces résultats sont en accord avec les niveaux de concentration mesurés dans les eaux (voir plus haut).

Si on fait l'hypothèse d'une superficie contaminée de Dora d'environ $785 \cdot 10^3 \text{ m}^2$ correspondant à un disque de 1 km de diamètre, les flux sortant de Cd et de Pb seraient respectivement d'environ 3 g/an et 1 kg/an. Des calculs équivalents permettent d'obtenir, pour une surface contaminée à Selaata estimée à 10^7 m^2 , des flux sortant vers la colonne d'eau de 3 kg de Cd et de 2 kg de plomb par année.

VI. APPORTS ATMOSPHERIQUES (ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE)

Plusieurs activités industrielles, en particulier la production d'énergie, la circulation et le traitement des déchets solides ont apporté une augmentation significative des teneurs en polluants dans l'atmosphère. Cet apport vient s'ajouter aux apports d'origine naturelle provenant de 5 sources majeures : la poussière générée par les vents, les volcans, les incendies de forêts, les végétations et les aérosols marins (Picket, 1987). Les sources anthropogéniques incluent celles résultant des processus de combustion des ressources minérales à haute température comme le charbon, le pétrole et le gaz dans les centrales électriques, les industries lourdes (fonderies etc.), les cimenteries, les usines d'engrais et les moteurs à combustion interne. Les métaux traces font partie de ces éléments et molécules qui circulent dans l'atmosphère et en particulier le Cd, le Pb et le Hg choisis dans notre étude.

Pour essayer de chiffrer les apports atmosphériques dans la région étudiée nous nous contenterons d'une revue bibliographique de quelques travaux et estimations déjà établies et ceci à cause du manque de matériel, généralement très coûteux, pour l'analyse des éléments traces dans l'atmosphère.

VI.1 Cadmium

On estime entre 5.5 et $7.3 \times 10^3 \text{ T.a}^{-1}$ la valeur du flux anthropique de cadmium global vers l'atmosphère (Cossa et Lassus, 1989). 73 % proviennent de la métallurgie, 19 % de l'incinération des déchets, 3 % de la fabrication des engrais et 5 % des sources diverses (Nriagu, 1980). Une autre estimation donne une fourchette de 3.1 à $12.0 \times 10^3 \text{ T.a}^{-1}$ (Nriagu et Pacyna, 1988). Toujours au niveau global, les émissions des sources naturelles vers l'atmosphère se situeraient entre 0.4 et $0.8 \times 10^3 \text{ T.a}^{-1}$, dont selon Nriagu (1980), 60 % seraient dus à l'activité volcanique, 25 % aux aérosols végétaux et le reste aux poussières lithogéniques. Cette évaluation renseigne sur les sources du cadmium atmosphérique mais elle est globale et ne donne aucune indication de la distribution spatiale du cadmium dans la troposphère. D'autres données tendent à montrer l'extrême hétérogénéité de la répartition des métaux dans l'atmosphère (Buat-Ménard et Duce, 1986). Dans le cas du Cd, l'hétérogénéité, qui résulte des facteurs météorologiques, est favorisée par le fait qu'il est sous forme d'aérosol dont le temps de résidence atmosphérique est de l'ordre de quelques jours. A l'état d'équilibre, l'estimation de la déposition globale se déduit des données d'émission. Selon cette hypothèse, Nriagu (1980) a estimé à $2.4 \times 10^3 \text{ T.a}^{-1}$ le dépôt de cadmium à la surface des océans. A une échelle régionale, le dépôt net de cadmium est difficile à établir. Deux approches sont envisageables, les mesures directes et la modélisation (Liss et al., 1987). L'estimation par mesure directe nécessite, pour être précise, le prélèvement et l'analyse d'un grand nombre d'échantillons ; ce type de mesure convient à l'évaluation de la déposition humide. Pour estimer la déposition sèche, la modélisation doit intervenir ; elle est basée sur le calcul des différents types de déposition (gravitation, diffusion et impaction) et doit tenir compte du recyclage. Les modèles disponibles sont complexes et encore imparfaits (Davidson, 1980 ; Liss et al., 1987). Le flux moyen du cadmium estimé entre l'atmosphère et la surface océanique d'une région proche de notre région d'étude, la Méditerranée occidentale, est de $13 \text{ ng.cm}^{-2}.\text{a}^{-1}$.

Les sources anthropiques principales d'émission de Cd sont présentées au Liban comme les centrales thermiques (centrale de Zouk), les usines d'engrais (Selaata), les cimenteries (Chekka) et les dépotoirs d'ordures ménagères à air libre (Dora). La production de Cd par une usine thermoélectrique fonctionnant sur le fuel-oil d'une capacité de 100 MW est estimée à 110 g.j^{-1} (Pacyna, 1982). La centrale de Zouk qui a une capacité de 1000 MW produit aux alentours de 1100 gCd.j^{-1} (400 kg/an). La production d'une tonne de ciment dégage 0.95 g de Cd dans l'atmosphère (EPA, 1973). Ainsi, l'apport atmosphérique en Cd résultant des 10 000 T de ciment produit par jour au Liban doit être de 3.5 T/an. L'émission de Cd atmosphérique par les usines d'engrais chimique est estimée à 1.7 g/T de fertilisant (Pacyna, 1984) ce qui totalise 0.4 T/an dégagés par le processus de fabrication de 261 000 T d'engrais à l'usine de Selaata. Le flux total du cadmium atmosphérique émis par les sources majeures situées dans la région étudiée est alors estimé à 4.3 T/an. Ces quantités sont dispersées dans l'atmosphère avant de tomber sur le sol soit sous forme particulaire, soit sous forme de retombées dissoutes ou particulières dans les précipitations et ceci durant la saison humide (novembre-avril). Le Cd sous forme d'aérosols est déplacé par le vent surtout si l'on considère que toutes les usines productrices d'émissions sont situées sur la côte donc balayée par le vent. Durant la journée, le vent dominant est de direction S-O ou O, donc les émissions se dirigent vers les montagnes où le Cd se précipite (figure II.29). Durant la nuit (principalement après minuit) la direction du vent s'inverse et prend la direction Est alors la déposition se fait à la surface de la mer. Si

l'on considère que cette déposition occupe le quart de la journée on peut ainsi estimer que 1 T/an est le flux du Cd de l'atmosphère vers l'eau dans la région d'étude. Il reste alors 3.3 T/an qui se déposent sur les montagnes et sont ensuite entraînés soit dans les eaux souterraines soit par les pluies torrentielles vers la mer. Cette quantité est très importante par rapport aux autres apports déjà étudiés et constitue une source principale de la contamination par le Cd. Elle est toutefois, très largement dispersée et sur une superficie encore mal définie incluant, le continent, la zone côtière et la haute mer. Les sources provenant des fleuves et des décharges industrielles sont quant à elles plus localisées et ont un impact direct sur l'écosystème côtier environnant. Ceci est démontré si l'on considère que la région marine étudiée s'étend de 100 km de long sur la côte sur 50 km de large, donc d'une surface de 5000 km². Ces estimations grossières amènent à un flux voisin de 20 ng.cm⁻².an⁻¹ (comparativement à 13 ng.cm⁻².an⁻¹ estimés par Buat-Ménard (1986) pour les eaux méditerranéennes). Ainsi le dépôt sur la zone considérée pourrait être très grossièrement estimé autour de 0.5 à 1 t/an.

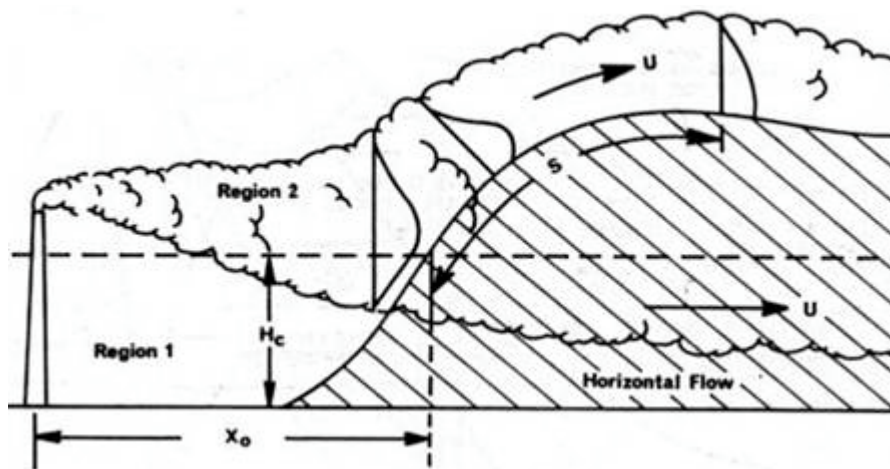


Fig. II.29 : Dispersion et flux vers les montagnes, d'un rejet gazeux d'usine côtière ((Pickett, 1987)

VI.2. Plomb

Murozumi 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. Afin d'évaluer la contamination actuelle de l'atmosphère, Bourton et Petterson (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. En Méditerranée nord occidentale, la déposition atmosphérique en plomb a été évaluée à 3.3-18 kg.km⁻².a⁻¹, 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 kg.km⁻².a⁻¹ pour la Méditerranée occidentale. L'étude des apports en isotopes stables du plomb montre que les émissions du plomb industriel dans l'atmosphère dépassent de deux ordres de grandeur les émissions naturelles. 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 x 10⁶ kg/an. Les sources naturelles seraient de 1 à 23 x 10⁶ soit en moyenne 4 % de toutes les émissions confondues (Nriagu, 1989).

Au Liban, la production de Pb par la centrale thermoélectrique de Zouk est estimée à 4 kg/an en prenant en compte que la production de 100 MW dégage 1.1 g.j^{-1} (Pacyna, 1982). La production d'une tonne de ciment dégage 16 g de Pb dans l'atmosphère (EPA, 1973). Il en résulte que l'apport atmosphérique en Pb résultant des 10 000 T de ciment produit par jour au Liban doit être de 58 T/an. L'émission de Pb atmosphérique par les usines d'engrais chimique est estimée à 0.42 g/T de fertilisant (Pacyna, 1984); ce qui totalise 0.11 T/an dégage par le processus de fabrication de 261 000 T d'engrais à l'usine de Selaata. Les estimations basées sur la consommation et les caractéristiques des essences au Liban a permis de conclure que les émissions de Pb dans l'atmosphère est en baisse continue depuis 1993 à cause de plusieurs lois concernant la qualité pour atteindre le niveau de 395 T/an en 1999 (Hashisho et El-Fadel, 2001). Aucune estimation n'a été avancée depuis que la loi sur l'interdiction de l'essence plombée est mise en vigueur fin 2001. Sur la base de ces chiffres le dépôt de Pb atmosphérique sur la zone considérée est très élevé (113 T/an), hors de proportion des flux habituellement estimés en milieu marin. Les valeurs utilisées sont probablement à remettre en question. Dans ces conditions, il est impossible de faire une estimation un tant soit peu réaliste. Nous avons donc opté pour une estimation basée sur un flux maximal de $170 \text{ ng.cm}^2.\text{an}$ (Cossa et al., 1993). Dans la région côtière qu'on a étudié et ayant une superficie de 5000 km^2 le flux total du Pb est estimé à 8.5 T/an

VI.3. Mercure

Le mercure émis naturellement dans l'atmosphère représente environ $1000.10^3 \text{ kg.an}^{-1}$ (Cossa, 1990). Les émissions anthropogéniques directes ou les réémissions constituent, avec un total d'environ $4.10^6 \text{ kg.an}^{-1}$, entre 50 et 80 % des émissions totales sur toute la planète. Actuellement, la principale source est la réémission de mercure anthropique déposé. Les sources ponctuelles anthropiques sont par ordre d'importance: la combustion des hydrocarbures fossiles, en particulier le charbon, l'incinération des ordures ménagères et hospitalières, et les procédés industriels (fabrication de la soude caustique, métallurgie non-ferreuse, etc.). Les sources de diffusion sont nombreuses: tubes fluorescents, piles, thermomètres, peintures, gaz d'échappement des véhicules, décharges d'ordures, certains dépôts d'armes, sols contaminés et certaines exploitations de gaz naturel. Les apports en mercure à l'océan par voie atmosphérique sont globalement dix fois plus élevés que les apports par les fleuves (Mason et al., 1994). Même à l'échelle côtière les apports atmosphériques dépassent les apports fluviaux. Ce dépôt, maximal dans les latitudes moyennes de l'hémisphère nord, sur le domaine continental est deux à trois fois supérieur à celui réalisé sur le domaine océanique. Ce type de distribution de la retombée atmosphérique est compatible avec une source de mercure majoritairement continentale (Cossa, 1990). L'émission de HgT dans l'atmosphère est estimée à 1.5 t/an au Liban (Pirrone et al., 2001). Sur la base des mêmes hypothèses que précédemment le taux de retombée atmosphérique de Hg sur la zone (5000 m^2) serait de $8 \text{ ng.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$, une valeur de l'ordre de grandeur de la moyenne océanique proposée par Mason et al. (1994), soit $12 \text{ ng.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$.

VII. SYNTHÈSE

Pour estimer la contamination et identifier ses sources principales, les niveaux de concentration en Cd, Pb et Hg de la partie de la côte libanaise s'étendant entre le nord de Beyrouth et le nord de Batroun, (zone abritant la plus dense activité humaine au Liban) ont été établis par la mesure directe de ces métaux traces dans les eaux littorales de surface, et dans les fleuves, émergences karstiques, effluents industriels, et eaux interstitielles des sédiments. Ces mesures ont aussi permis de donner un premier ordre de grandeur des sources d'apports

respectives de ces 3 métaux au littoral. Par ailleurs, les apports atmosphériques ont été estimés à partir de données bibliographiques.

Les valeurs des concentrations mesurées et leur distribution dans les **eaux de surface littorales** contiennent des teneurs minimales, qui pourraient constituer les "niveaux de base" des eaux de surface du bassin méditerranéen levantin. Elles se comparent aux plus faibles valeurs océaniques. Parallèlement, des anomalies suggèrent la présence de sources continentales (en particulier l'usine rejetant des phosphogypse à Selaata), particulièrement marquées dans le cas du cadmium.

Les conditions climatiques et météorologiques semblent expliquer plusieurs des variations rencontrées. Dans les régions relativement non perturbées comme à Halate, les teneurs en Cd et Hg dans les eaux de surface sont plus élevées en hiver qu'en été, alors que le contraire est observé pour le Pb. Dans le secteur de l'usine de phosphogypse de Selaata, la contamination se propage avec la direction du vent. Les teneurs en Pb, Hg et surtout en Cd (l'usine est une source importante de la contamination par le Cd) sont très élevées. Aux alentours du dépotoir de Dora, le problème de la contamination concerne surtout le Pb.

Dans **les fleuves** les teneurs sont aussi parmi les plus faibles (à l'exception du Nahr Antélias qui traverse la banlieue nord de Beyrouth), et ce en accord avec la nature calcaire des terrains traversés. Le Nahr Antélias est de loin le plus contaminé en Pb à cause des rejets d'égouts et de différentes industries situés sur son cours. Tous les fleuves présentent des pics de concentration suite aux premières pluies ce qui provoque une décharge quasi instantanée d'une grande partie de la quantité de contaminants chimiques accumulés durant la saison sèche.

Le calcul des flux a permis de hiérarchiser les fleuves par rapport à leur flux annuels de métaux traces. Le Nahr Ibrahim contribue le plus aux apports en Pb et Hg dissous et particulaires, et en Cd particulaire vu son débit qui est le plus élevé, alors que Nahr el Kalb possède le flux le plus élevé en Cd dissous.

Les **apports karstiques** sont du même ordre d'importance que les apports fluviaux en métaux dissous. Les sources sont localisées sur toute la longueur de la zone étudiée ce qui favorise leur répartition homogène, alors que les fleuves représentent des introductions ponctuelles (figure II.30).

L'**effluent** de l'usine de Selaata représente à lui seul 11 fois les flux des 4 fleuves en Cd il est donc la principale source de contamination par le Cd dans la zone étudiée.

Les **apports atmosphériques** semblent majeurs. L'estimation de leur importance est toutefois liée au choix quelque peu arbitraire, de la superficie de la zone côtière.

Nous pouvons conclure que les niveaux de concentration en Cd, Pb et Hg dans le secteur étudié de la côte libanaise, sont le résultat (en plus de la source marine) d'une contribution d'apports essentiellement atmosphériques et fluviaux et à plus faible degré karstiques, aggravés localement, et pour certains éléments, par des sources ponctuelles de contamination liées à l'activité humaine et industrielle (figure II. 30). Aux alentours de ces sources les flux à l'interface des sédiments déjà contaminés sont aussi très importants (cas de Selaata et de Dora).

L'observation et le suivi de cette contamination tout le long de la côte par mesure directe nécessitent un grand nombre de prélèvements et des moyens financiers importants. Pour étudier l'étendue de la contamination autour des sources potentielles pendant une période suffisante pour moyenniser l'effet des courants et des pics accidentels de pollution, on a recours

aux bioindicateurs quantitatifs qui reflètent la teneur moyenne en contaminants dans le milieu où ils baignent. C'est l'objet des deux chapitres qui suivent.

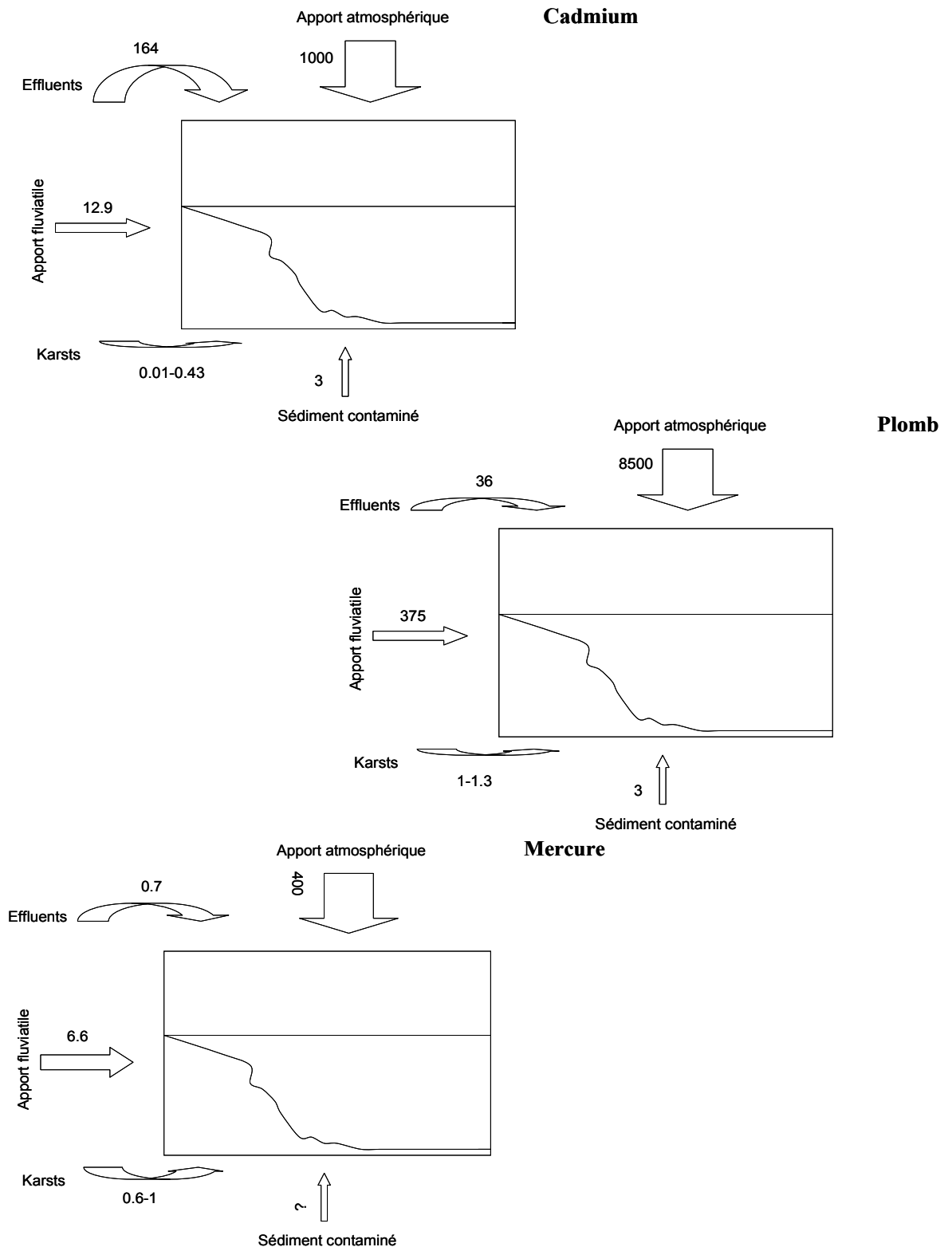


Figure II.30 : Flux et bilan de masse Pour le cadmium, plomb et mercure.

CHAPITRE III
LES BIOINDICATEURS QUANTITATIFS DITS
"PASSIFS"

CHAPITRE III

LES BIOINDICATEURS QUANTITATIFS DITS "PASSIFS"

Après un état des connaissances sur les bioindicateurs potentiels de la contamination par les métaux traces en milieu méditerranéen, ce chapitre traite de l'optimisation de l'utilisation des brachidontes et de patelles le long du littoral libanais. Les effets de variables biotiques, telles la taille et l'indice de condition des organismes, y sont étudiés. Les distributions des contaminants obtenues par ces bioindicateurs sont cohérentes avec les résultats obtenus dans l'eau au chapitre précédent..

I. ETAT DES CONNAISSANCES

I.1. Introduction

Les eaux naturelles contiennent un mélange complexe de métaux traces. Ces métaux sont issus de processus géologiques, donc naturels, ou proviennent de l'activité humaine. Cette dernière source est souvent dominante (Phillips et Rainbow, 1993). La bioaccumulation de ces contaminants dépend de leurs propriétés biochimiques et des processus individuels d'accumulation propres à chaque organisme et pour chacun des éléments.

Trois types de mesures de contaminants sont coutumièrement effectués dans le milieu marin : des dosages dans l'eau de mer, les sédiments et la matière vivante. Les analyses de contaminants dans l'eau posent des problèmes analytiques. En particulier pour les métaux lourds, les concentrations enregistrées sont typiquement très faibles, souvent proches des limites de détection. Ces mesures requièrent donc des étapes de pré-concentration et les risques de contamination au moment de l'échantillonnage ou même de l'analyse sont relativement importants. De plus, les concentrations dans l'eau de mer peuvent varier largement dans le temps et l'espace en particulier dans les zones estuariennes et côtières et sont dépendantes par exemple des conditions météorologiques, de l'hydrodynamisme, de la saison, etc.. Enfin, les mesures de contaminants dans l'eau de mer donnent une image instantanée de la quantité totale de contaminants présents dans la masse d'eau, et non celle qui est disponible et donc potentiellement toxique pour les organismes marins (Rainbow, 1995).

Les analyses dans les sédiments permettent d'éliminer certains des problèmes liés aux enregistrements de concentration dans l'eau. Tout d'abord, les concentrations mesurées sont beaucoup plus importantes, facilement mesurables et ainsi moins soumises à des contaminations accidentelles. En outre, les sédiments offrent un degré d'intégration dans le temps supprimant une grande partie des effets de la variabilité des concentrations dans l'eau. Cependant, les concentrations dans les sédiments sont fortement dépendantes de ses caractéristiques, comme par exemple la représentation des différentes classes de taille de particules ou le contenu en matière organique, qui varient significativement dans le temps et suivant les sites (Luoma, 1990). De la même manière que pour les analyses dans l'eau de mer, on mesure la quantité totale de contaminants présents, et non la fraction qui peut être absorbée par les organismes. Pour les métaux lourds, la seule méthode permettant de tenter de faire la différence entre les deux est très complexe et nécessite des extractions séquentielles de différentes fractions des sédiments (Tessier et al., 1979; Tessier et Campbell, 1987; Luoma, 1989).

Beaucoup d'organismes marins accumulent des contaminants à de très fortes concentrations dans leurs tissus. Leur utilisation pour la surveillance des pollutions aquatiques a son origine, il y a 35 ans, dans les études sur l'abondance des radionucléides dans les écosystèmes marins (Folsom et al., 1963). Les concentrations mesurées étant le plus souvent importantes, elles sont peu soumises à des risques de contamination accidentelle. De plus, elles représentent la fraction biodisponible pour les organismes marins. Comme les sédiments qui intègrent les variations temporelles d'apports, les bioaccumulateurs intègrent les contaminants au cours d'un temps variable en fonction de la longévité de l'espèce employée. L'intérêt de la mise en place de grilles de qualité, utilisant une collection ("batterie") de bioaccumulateurs, repose donc en partie sur la prise en compte des variations de la contamination à court, moyen ou long terme.

Une bonne connaissance de la biologie des espèces est une condition essentielle à leur sélection comme bioaccumulateur. L'étude des cinétiques d'accumulation permet d'obtenir des informations sur la durée d'intégration de la contamination. Des connaissances sur le mode de vie, la stratégie de nutrition, la reproduction, la croissance, la durée de vie sont aussi nécessaires. Les bioaccumulateurs idéaux doivent répondre à plusieurs critères de sélection (Butler et al., 1971; Phillips, 1980; Phillips et Rainbow, 1993). Ils doivent être :

- sessiles ou sédentaire afin de représenter la région où ils se développent,
- abondants, faciles à identifier, présents tout le long de l'année et suffisamment gros pour offrir une quantité adéquate de tissu pour les analyses,
- robustes et tolérants contre la majorité des éléments étudiés et par rapport aux variables physico-chimiques comme la salinité, permettant ainsi les expériences de transplantation *in situ* et *in vitro*,
- des accumulateurs puissants des éléments traces avec une simple corrélation entre la concentration du métal dans les tissus de l'animal et la moyenne de la concentration du métal dans le milieu.

Plusieurs espèces utilisées dans la surveillance du milieu marin ont échoué de satisfaire les conditions citées ci-dessus. Les stratégies d'accumulation propres à chaque bioindicateur surtout pour les métaux traces doivent être bien établies et ceci à l'aide d'expérience au laboratoire (Phillips et Rainbow, 1993). Ces processus d'accumulation dépendent des taux d'assimilation, d'excrétion et de stockage de chaque élément.

A ce jour, les mollusques bivalves restent les bioindicateurs quantitatifs cosmopolites les plus utilisés. Le concept d'organisme sentinelle ('Mussel Watch') s'est construit sur la base de recherches sur les modèles de métabolisme des contaminants chez les bivalves. De nombreux réseaux d'observation dans le monde ont été initiés à cette époque sur ce principe. En France, le RNO (Réseau National d'Observation) a intégré ce type de surveillance dès 1974, sur tout le littoral métropolitain. En 1978 le 'Mussel Watch' est établi aux Etats-Unis sous le programme du NOAA. C'est ainsi que les pays développés se sont dotés de réseaux couvrant la totalité de leur territoire destinés à observer la qualité du milieu marin pour aider à la suite à élaborer une politique environnementale basée sur des mesures concrètes et des statistiques fiables. Cependant, les limites du « Mussel Watch », ou de l'utilisation d'une seule espèce pour la surveillance de l'environnement, ont été soulignées dans de nombreux articles scientifiques (voir par exemple Soule, 1988; Rainbow et Phillips, 1993). L'utilisation

de plusieurs espèces, représentant différents niveaux trophiques ou différentes stratégies de nutrition, a progressivement été considérée comme absolument nécessaire pour une meilleure évaluation de l'impact des contaminants sur l'environnement. En effet, les contaminants peuvent être dissous ou associés à du matériel particulaire. Les animaux marins peuvent capter les contaminants dans l'eau de mer (bioconcentration) ou avec leur nourriture (pouvant conduire à la "bioamplification", c'est à dire l'augmentation des concentrations avec l'élévation du niveau trophique). Une partie de ces contaminants peut alors échapper à certains mécanismes de nutrition. Ainsi, pour obtenir une image globale de l'accumulation des contaminants dans les organismes aquatiques, il faut s'intéresser à une collection d'indicateurs.

1.2. Les bioindicateurs en Méditerranée

En avril 2002, un atelier de travail sur la fondation d'un programme 'Mussel Watch' méditerranéen a été tenu à Marseille, sous l'égide du CIESM. Durant cette réunion, 24 chercheurs provenant de la plupart des pays du bassin méditerranéen et de la mer noire ont présenté leurs travaux. Presque tous les participants inspectent la qualité de leurs côtes surtout dans le cadre du programme MEDPOL. Les chercheurs se sont mis d'accord sur le principe d'utiliser la moule méditerranéenne, *Mytilus galloprovincialis*, comme bioindicateur quantitatif de la contamination par les radionucléides et les métaux traces puisqu'elle est présente sur tout le littoral du bassin méditerranéen et de la mer noire (Fisher et al., 1987). Cependant quelques participants se sont rendus compte que cette espèce est devenue rare et même absente dans la partie Sud et Est de la Méditerranée. Ce changement dans la distribution résulte probablement de la destruction des habitats à cause du développement côtier, ou encore de l'interférence avec d'autres espèces provenant de la mer Rouge.

Pour bien interpréter les niveaux de contamination à une échelle régionale il faut utiliser une même espèce. Or ceci devient de plus en plus difficile en Méditerranée et en mer Noire. L'utilisation des transplants peut être une des solutions mais elle reste très coûteuse et compliquée à l'échelle du bassin méditerranéen. L'utilisation d'espèces comme la moule africaine du genre *Perna* ou le *Brachidontes variabilis*, appartenant toutes à la famille des Mytilidae a été admise comme solution alternative dans les conclusions du CIESM (2002)

En Egypte, *Mytilus* sp. est utilisée dans le contrôle du HgT et du Cd depuis 1980, *Donax trunculus* et *Macra corallina* pour le contrôle du Pb et Cd (Aboul-Dahab, 1985). Abdel Moati et Atta (1991) utilisent *Mytilus minimus* pour l'analyse du Pb et Se le long de la côte d'Alexandrie. Durant les années 90, *Donax trunculus* a été largement utilisé comme bioindicateur du Zn, Cu, Pb et Cd (El-Rayis et al., 1997 ; Khaled, 1997 ; Ahdy, 1999).

En Syrie, l'algue brune, surtout la *Cystosera* est utilisée comme bioindicateur des éléments traces comme l'As, Cr, Cd et Co. *Mytilus galloprovincialis* est absente des côtes syriennes suite à l'invasion de *Strombus decorus persicus* en provenance de la mer Rouge. Deux espèces de mollusques sont alors utilisées pour le control du Hg, Cd, Pb, Zn et Cu, la *Patella* sp. et la *Monodonta turbinata* (Al-Masri, 2002).

En Espagne, France et Italie, *Mytilus galloprovincialis* est utilisée comme bioindicateur quantitatif des métaux traces et intégrée dans les réseaux nationaux d'observation de ces 3 pays depuis au moins une décennie (Anton et al., 2002). Cette

même espèce est utilisée en Roumanie et en Bulgarie sur les côtes de la mer Noire (Bologa, 2002).

Au Maroc, à côté de *Mytilus galloprovincialis* on utilise aussi l'espèce *Cerastoderma edule* surtout sur les côtes sablonneuses (Cheggour et al., 2002).

En Israël, deux espèces de bivalves (*Macra corallina*, *Donax* sp.) et deux espèces de gastéropodes (*Patella* sp. et *Cellana rota*) sont utilisées dans le contrôle de la contamination par les métaux traces (Herut et al., 1999).

En Tunisie plusieurs travaux de recherche ont utilisés deux espèces bioindicatrices, *Tapes decussatus* et *Mytilus galloprovincialis* (Mzoughi et al., 2002).

En Algérie c'est surtout *Perna perna* et *Mytilus galloprovincialis* (Noureddine, 2002). Cette dernière est aussi utilisée sur les côtes méditerranéennes turques.

I.3. Les bioindicateurs au Liban

Les études réalisées jusqu'à nos jours sur les métaux traces n'ont pas suivi une méthodologie commune surtout par rapport à l'utilisation de bioindicateurs mondialement connus et établis :

- en 1977, Shiber utilise les crabes *Eriphia verrucosa* et *Pachygrapus transversus* pour l'analyse des métaux traces le long de la côte de Beyrouth ;
- en 1978, Shiber et Shatila ont utilisé, pour l'analyse du plomb, du cadmium, du cuivre, du nickel et du fer, des organismes marins comme les patelles, les brachidontes et les monodontes prélevés sur la côte à Beyrouth ;
- d'autres études prennent les patelles et les crevettes comme bioindicateurs de la contamination du littoral libanais (Kayal, 1981) ;
- de nouveau, Shiber en 1981 utilise des espèces de crevettes, de crabes et de homards pour déterminer la contamination par les métaux traces.

Ces études déjà citées sont, peut être, les seules à être réalisées durant la guerre sur la pollution par les métaux traces au Liban.

I.4. Choix des bioindicateurs

Trois espèces animales ont été sélectionnées comme bioindicateurs quantitatifs potentiels. Deux de ces espèces, *Brachidontes variabilis*, *Patella caerulea* se développent de façon naturelle sur la côte, alors que la troisième (*Ircinia variabilis*) sera transplantée d'un site référence vers d'autres sites à étudier. On qualifie le premier cas de "biomonitorage passif", le second de "biomonitorage actif".

I.4.1. *Brachidontes variabilis* (Fischer P., 1870) : Classe des Bivalvia, Ordre des Mytiloidea et Famille des Mytilidae.

Connue aussi sous le nom *Mytilus arabicus*, cette espèce a une coquille oblongue, à bord ventral concave, et ornée de stries rayonnantes dichotomes (figure III.1). Elle est extérieurement d'un brun violacé. L'intérieur des valves est violet et devient blanchâtre dans la région ventrale; les bords sont crénelés et il existe à la charnière quelques dents antérieures (Le Loeuff et Zabi, 1994). C'est une espèce lessepsienne, c'est-à-dire qui a envahi la côte méditerranéenne est et sud après l'ouverture du canal de Suez. Elle vit en zone intertidale et s'attache aux roches par son byssus. Elle se confond avec les autres espèces de Mytilidae mais elle a la taille plus réduite (20 à 30 mm).



Fig. III.1 : *Brachidontes variabilis* (Fischer P., 1870). C'est une espèce connue aussi sous d'autres nominations : *Brachidontes pharaonis*, *Mytilus arabicus*

Cette espèce a été utilisée par Shiber et Shatila (1978) pour étudier la distribution du cadmium, du plomb, du cuivre, du nickel et du fer sur la côte de Beyrouth. Cette étude a trouvé qu'à l'exception du cadmium tous les niveaux de contamination étaient plus élevés que sur les côtes Nord-Ouest de la Méditerranée. A part cet article, le brachidonte n'a pas été le sujet d'études conduisant à sa classification comme bioindicateur et ceci à cause de son absence des côtes européennes et américaines là où les programmes de monitoring ont vu le jour et sont largement appliqués.

Cette espèce, appartenant au même genre et à la même famille que *Mytilus edulis*, est choisie comme bioindicateur potentiel dans cette étude pour les causes suivantes :

- elle est répandue dans tout le bassin Est de la Méditerranée et la mer Rouge ce qui favorise les comparaisons entre les teneurs au niveau de plusieurs pays voisins,
- elle est sessile et se déplace très rarement durant son cycle de vie,
- en relation avec son environnement, elle peut accumuler des métaux avec un facteur de concentration de 10^3 à 10^5 ,
- elle est relativement résistante à la pollution,
- elle peut être transplantée.

1.4.2. *Patella vulgata* et *Patella caerulea* (Linnée, 1758): Classe des Gasteropoda, Famille des Patellidae

Habitant de la zone médio-littorale où elle constitue des populations denses, la patelle, petit gastéropode en forme de chapeau chinois, y est favorisée par son organisation qui lui permet de résister à la fois aux chocs des vagues et à la dessiccation grâce à son pied musclé adhérent. Elle peut vivre plus de 10 ans. Lorsqu'elle est sur les rochers calcaires elle creuse une dépression pour y être plus à l'abri de la dessiccation lors des périodes d'exondation. A marée haute, la patelle quitte son gîte pour aller brouter les algues macroscopiques, les débris divers ou la couverture d'algues

microscopiques (diatomées) poussant sur la roche environnante. A marée descendante, elle regagne son gîte sans jamais se tromper (en général) et réoccupe exactement la même place dans la même position. Sa coquille épousant parfaitement la roche, les pertes d'eau par évaporation seront réduites au minimum lors de la marée basse.

La patelle est hermaphrodite. La jeune patelle est en général de sexe mâle, mais elle deviendra femelle dès sa deuxième année (figure III.2). Il n'y a pas de copulation. La reproduction a lieu en automne ou au début de l'hiver (de septembre à janvier). Les gamètes mâles et femelles sont émis conjointement et la fécondation a lieu en pleine eau. Les œufs planctoniques donnent naissance à des larves planctoniques qui se métamorphosent et commencent leur vie benthique à la fin de l'hiver ou au début du printemps. A ce moment, la jeune patelle ne mesure que 0.2 mm. Elle atteint déjà une taille de 3 cm au cours de sa première année et est déjà sexuellement mature. Après la première année, la croissance se ralentit. La patelle grise (*Patella vulgata*) a une coquille conique de couleur grisâtre ou brunâtre présentant des stries radiales plus ou moins marquées (figure III.3). Elle peut atteindre un diamètre de 6 ou 7 cm mais au Liban les spécimens sont nettement plus petits. Elle vit collée sur les rochers de la zone intertidale (adhère à la roche avec une force de 3.5 kg/cm²). Elle peut vivre en mode battu ou abrité, mais requiert obligatoirement un substrat rocheux. Elle supporte les eaux saumâtres (>3 ‰) et résiste bien à la pollution (www.staff.umh.ac.be).

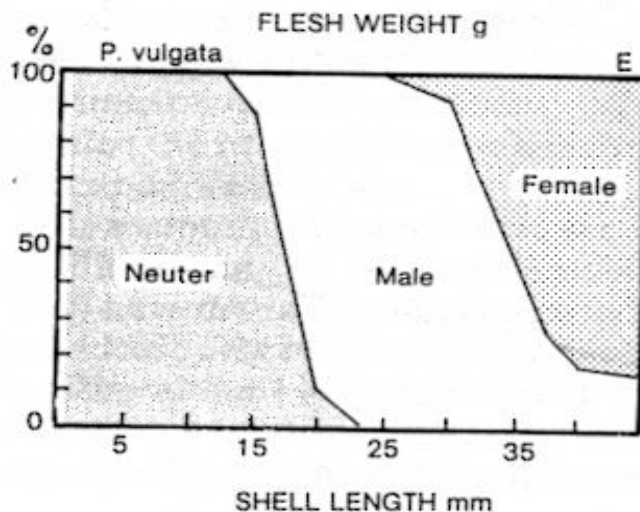


Fig. III.2 : Changement de sexe chez *Patella vulgata* en relation avec l'âge. Suivant la fourchette de taille que nous avons choisie, tous les individus sont de sexe mâle (d'après Branch, 1981)



Fig. III.3 : Colonie de *Patella vulgata* à la station SR

La patelle bleue (*Patella caerulea*) est une espèce endémique de la méditerranée; son nom vient des reflets bleus à l'intérieur de sa coquille et du mucus coloré qu'elle secrète (www.cg83.fr). Sa coquille est non spiralée, conique, à sommet central ou décalé vers l'avant; sa face interne est luisante (figure III.4). Sa face externe est très variable en sculpture et fréquemment érodée ou attaquée par des organismes épizoïques. On peut juger de la puissance de leur adhérence lors de la récolte, difficile à réussir sans l'aide d'une lame utilisée comme levier. Sa reproduction est réalisée par la libération des gamètes des deux sexes en pleine eau où se fait la fécondation. Elle se nourrit des organismes ou débris qu'elle récolte sur le rocher-support. La jeune larve planctonique se nourrit d'algues microscopiques jusqu'à sa métamorphose et sa fixation. La patelle est un produit de la mer dont le pied est consommé cru par les Libanais. A plusieurs reprises, la patelle a été utilisée comme bioindicateur quantitatif de la contamination par les métaux traces. En Méditerranée, où les bioindicateurs déjà établis ne sont plus présents (*Mytilus edulis*, poissons sédentaires, etc.), les patelles sont considérées comme organismes de remplacement (Campanella et al., 2000). *Patella caerulea* est sélectionnée comme bioindicateur cosmopolite pour le biomonitorage des métaux traces en Méditerranée (ex.: Herut et al., 1999). Des corrélations entre la concentration des métaux traces dans l'eau et dans les patelles ont été établies et ces dernières ont été utilisées pour déterminer l'influence des décharges industrielles sur l'environnement rocheux en Angleterre (Pope et al., 1998). D'ailleurs la patelle, étant un organisme cosmopolite, est utilisée pour comparer les niveaux de contamination entre les côtes est de la Méditerranée et la mer du Nord (Herut et al., 1999).

Une étude pionnière et marquante de Boyden (1974) démontre que la concentration du cadmium (mg/kg) dans les tissus de la patelle est directement proportionnelle à son poids total ; le coefficient de régression entre les deux paramètres étant de l'ordre de

2.00. Pour les autres métaux, comme le plomb, ce coefficient est de 0.77 (Boyden, 1974).



Fig. III.4 : Face interne et externe de la coquille de *Patella caerulea*

Au Liban, *Patella caerulea* a été utilisée comme bioindicateur quantitatif de pollution par le plomb, cadmium, cuivre, nickel et fer sur la côte de Beyrouth (Shiber et Shatila, 1978). Les concentrations trouvées reflétaient bien la situation des régions étudiées surtout pour le plomb (entre 6.8 et 95.6 $\mu\text{g/g}$) et le cadmium (entre 0.1 et 4.7 $\mu\text{g/g}$).

1.5. Problématique entourant les espèces choisies

Afin d'optimiser l'utilisation de ces 3 espèces que nous avons choisies comme bioindicateurs quantitatifs de la contamination par le Cd, Pb et Hg, il faut, tout d'abord, étudier la réponse de ces organismes aux facteurs externes et internes à préciser : l'effet du métabolisme, de la taille, de la saison et l'emplacement géographique.

1.5.1. Cas de la moule

La moule filtre l'eau de mer pour y puiser sa nourriture particulaire, c'est un animal filtreur. Elle bioconcentre de nombreux métaux présents dans le milieu aqueux aussi bien à partir de l'eau (surtout au niveau branchial) qu'à partir de la phase particulaire (via la digestion des particules) (Gagnon et Fisher, 1997 ; Wang et al., 1995). La concentration des métaux dans le milieu n'est pas le seul facteur qui détermine les quantités de métaux bioaccumulés. De nombreux paramètres sont connus pour influencer le comportement des bivalves vis-à-vis des métaux en particulier leur absorption, assimilation et excrétion. Ces facteurs se répartissent en deux classes, les facteurs biotiques et les facteurs abiotiques (Cossa, 1989).

Parmi ces facteurs on peut noter :

- La taille et le poids des individus ou paramètres allométriques,
- La part du phytoplancton dans la nourriture,
- Le temps de résidence des matières ingérées dans le système digestif,
- Le sexe et les cycles de reproduction,

- Les taux de ventilation (oxygénation de l'organisme).

Les facteurs abiotiques correspondent aux variations des paramètres environnementaux avec par exemple :

- les variations saisonnières de plusieurs paramètres du milieu en particulier la température,
- le carbone organique dissous (COD) et particulaire (COP),
- les quantités de seston (particules en suspension organiques et inorganiques),
- la part de la phase dissoute et particulaire dans la nourriture,
- le type de sédiments.

Tous ces paramètres sont en interrelation et leurs influences respectives dépendent du métal considéré.

Effet de la croissance, de la répartition géographique et des variations saisonnières de taille et de poids

Les quantités de métaux concentrées dans les moules résultent de leur accumulation nette (incorporation moins excrétion), qui est elle-même fonction de la taille et du poids. Les concentrations dans les tissus mous varient très sensiblement puisque les variations de la masse des tissus se surimposent à celles de la quantité de métal dans l'organisme. Cette variation est ample au cours des saisons en particulier à cause du cycle qui inclut la gamétogenèse et la constitution de substances de réserve. Les travaux de Boyden (1974 et 1977) forment un point de repère pour l'étude de ces effets. En effet Boyden a étudié la bioaccumulation des métaux traces dans plusieurs espèces de mollusques. Les coefficients de régression entre les teneurs en métaux et la taille sont divisées en deux groupes : le premier aux alentours de $0.77 \text{ ng.mg}^{-1}.\text{mm}^{-1}$ et le second proche de $1.00 \text{ ng.mg}^{-1}.\text{mm}^{-1}$. Dans le premier cas (cas du Zn dans *M. edulis*) la concentration du métal est plus élevée dans les petits spécimens, dans le second cas (cas du Cd dans *M. edulis*) la concentration du métal n'est pas en relation avec la taille. Cependant Boyden observe qu'un certain nombre de relations métal/taille présente des caractéristiques assez particulières. Quelques-unes présentent des relations log-log (Cu dans *Ostrea edulis*), d'autres présentent des pentes en relation avec le niveau de contamination (Cd et Zn dans *Patella vulgata*).

De nombreuses études ont mis en évidence l'influence des saisons et de la répartition géographique sur la relation métal/taille (ex.: Cossa et al., 1980; 1985, 1989). Elles ont montré une relation nette entre les concentrations de différents contaminants métalliques dans la moule et son poids, les petites moules présentant des concentrations plus élevées que les grandes. En effet, l'augmentation de la biomasse lors des cycles de reproduction, se traduit par une dilution pondérale des métaux bioaccumulés. Amiard et al. (1986) ont montré que les concentrations maximales en métaux (Cd, Pb, Cu, Hg et Zn) dans les moules apparaissent en hiver et au début du printemps. Par conséquent, ces variations saisonnières sont la conséquence d'une combinaison de facteurs directement corrélés au poids (cycles sexuels, abondance de nourriture, température) mais aussi d'autres, indépendants, tels que la modification du cycle biogéochimique et de la biodisponibilité des métaux.

1.5.2. Cas de la patelle

A l'opposé de la moule qui est un bivalve filtreur, la patelle est un gastéropode brouteur. Les 'dents' de la patelle sont en fait une multitude de petits denticules d'une substance dure (une protéine modifiée appelée scléroprotéine) imprégnée de minéraux et disposées sur un ruban souple formant une râpe appelée radula (figure III.5). Cette radula est animée d'un mouvement de va et vient par des muscles du bulbe buccal (<http://pst.chez.tiscali.fr>). Cette différence essentielle dans le mode de vie et de l'assimilation de la nourriture entre la moule et la patelle va se répercuter sur leur manière de bioassimiler les métaux traces.

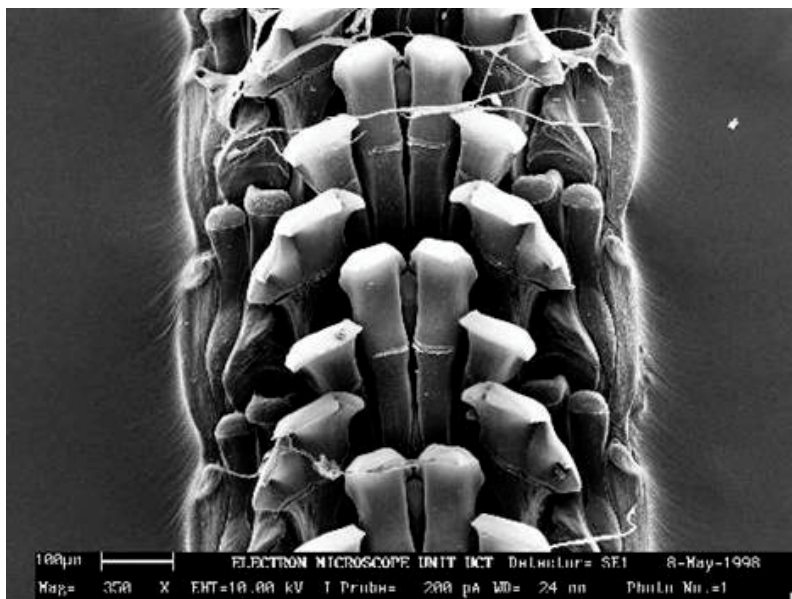


Fig. III.5 : Microscopie électronique de la radula de patelle

Les travaux de Boyden (1977) montrent qu'au niveau de l'accumulation des éléments traces par la patelle on distingue trois familles de métaux :

- Cu, Pb et Fe. Ces 3 éléments sont influencés par la taille de l'individu avec des pentes respectives de 0.73, 0.75 et 0.77 $\text{ng.mg}^{-1}.\text{mm}^{-1}$.
- Zn. La pente obtenue pour le Zn varie entre 0.84 et 0.93 $\text{ng.mg}^{-1}.\text{mm}^{-1}$.
- Cd. La pente est supérieure à 1 et montre des variations entre 1.37 et 2.05 $\text{ng.mg}^{-1}.\text{mm}^{-1}$. cette forte pente est expliquée par les concentrations dans le milieu. Ainsi les teneurs en Cd augmentent d'une façon exponentielle en relation avec l'augmentation de la contamination du milieu surtout pour les individus de grande taille.

Boyden a observé aussi une uniformité surprenante au niveau des concentrations durant les différentes saisons. L'effet de la saison et du cycle sexuel n'est pas décelable.

D'autres travaux ont démontré une différence considérable au niveau de l'activité de pâturage et du taux de croissance de la patelle en rapport avec la position géographique (Jenkins et Hartnoll, 2001). Une comparaison entre les emplacements protégés et exposés du littoral a permis de conclure qu'au niveau des côtes exposées aux vagues l'activité de pâturage est 2 fois plus importante que sur les côtes protégées. D'autre part, la vitesse de croissance est de 2 mm/an pour les sites protégés

comparés à 4.4 mm/an dans les sites exposés. La densité des populations sur un même site joue aussi un rôle par le fait de la compétition intraspécifique à la recherche de la nourriture.

Les travaux de Cubadda et al. (2001) sur la patelle ont conclu à l'existence d'une relation de type puissance entre la concentration du métal et le poids total de l'individu. Les auteurs suggèrent le genre *Patella* comme bioindicateur de pollution dans le bassin méditerranéen mais supposent aussi qu'il a un très fort coefficient de concentration du Cd. Ils ont lié ce fait aux habitudes nutritionnelles et aux effets morphologiques et physiologiques de l'animal.

Les fortes teneurs en Cd dans les tissus de la patelle peuvent être le résultat d'une combinaison de facteurs : le comportement de l'animal dans sa quête pour la nourriture et l'adsorption des métaux sur le mucus pédestre. Ces métaux, surtout le Pb, le Zn et le Cd s'adsorbent sur le mucus déposé par la patelle lors de son déplacement (Davies et Cliff, 1999). Le mécanisme d'adsorption des métaux sur les composés glycosaminés n'est pas tout à fait élucidés mais ce mucus n'arrive pas à saturation même dans une concentration de 10 mg/l de ces 3 métaux. Le point de saturation est fixé par Loaec et al. (1997) à 50 mg/l pour chacun des métaux. Ces concentrations ne sont jamais rencontrées en eau de mer. Ce mucus se trouve ainsi fixé sur le substrat rocheux et sur le film bactérien et algal avec de fortes teneurs en métaux même dans les milieux non contaminés. Le va et vient de la patelle sur la même piste ou sentier (figure III.6) l'oblige à se nourrir de microalgues déjà imprégnées par ce mucus. La concentration en métaux se trouve ainsi augmentée dans les tissus de la patelle et au niveau du nouveau train de mucus secrété durant son passage, puis le cycle recommence. On assiste ainsi à une amplification de la concentration en métaux même si les endroits sont peu ou pas contaminés.

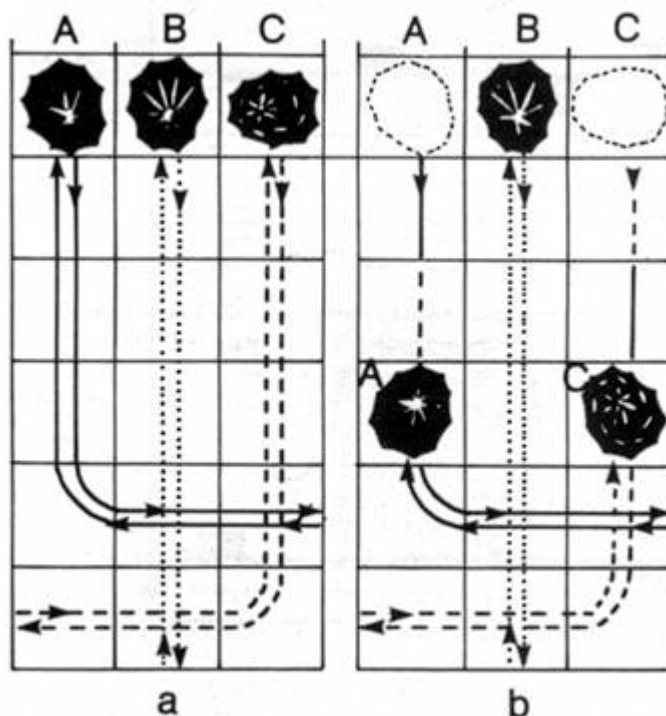


Fig. III.6 : « home finding » chez la patelle ; les animaux dans (a) suivent le trait de mucus pour revenir à leur habitat. Dans (b) des segments de mucus ont été nettoyés après le passage des patelles (A et C) les empêchant ainsi de trouver le chemin de retour (d'après Branch, 1981)

I.6. Contrôles de qualité

Le contrôle de qualité appliqué aux méthodes d'analyse du Cd et du Pb dans les organismes marins par spectrométrie d'absorption atomique après minéralisation acide est décrit par Chiffoleau et al. (2003) et celui de la méthode d'analyse du Hg par volatilisation à haute température de l'échantillon lyophilisé puis amalgamation sur piège d'or suivie de mesure par spectrométrie d'absorption atomique par Cossa et al. (2002). Ces contrôles sont applicables à toutes les analyses des brachidontes, des patelles et des éponges.

La méthode de détermination du Cd par SAA est très reproductible (coefficient de variation des mesures de 3% à 10 % sauf pour l'échantillon DORM-2 de poisson dont la concentration très faible en Cd se situe sous la limite de quantification. Cette méthode est très précise pour le cadmium puisque les concentrations moyennes mesurées pour chaque type de standard se situent systématiquement dans la fourchette des valeurs certifiées.

De la même manière, la méthode de détermination du Pb est relativement reproductible pour les tissus de mollusques (coefficient de variation des mesures de 5 à 10 %). La précision est relativement bonne pour tous les types de standard. (tableaux et graphes dans Chiffoleau et al., 2003).

Pour le Hg les critères d'évaluation des performances de la méthode choisis par Cossa et al. (2002) sont empruntés à Taylor (1987). Les valeurs utilisés pour les calculs des performances ci-dessous ont été obtenus entre novembre 2000 et avril 2001.

La limite de détection est définie comme étant l'écart-type de la concentration d'un échantillon dont la teneur est proche de zéro (dans la pratique du présent dosage il s'agit des blancs) multiplié par 3,29 pour tenir compte des erreurs de types I et II. La détection limite calculée journalièrement varie de 0,0004 à 0,0015 ng mg⁻¹ (pour un échantillon de 20mg en poids sec). Elle est en moyenne de 0,0007 ng mg⁻¹.

La répétabilité de la méthode exprimée par le coefficient de variation (défini comme le rapport de l'écart-type à la moyenne) varie avec les concentrations moyennes. Elle est de 1 % pour un échantillon concentré (4,36 ng mg⁻¹), le matériau de référence certifié DORM-2 et de 7 % pour un échantillon de plus faible concentration (0,126 ng mg⁻¹), le matériau de référence certifié IAEA-142.

La justesse de la méthode a été établie à partir d'échantillons de référence certifiés de tissu d'organismes ou de sédiments marins produits par le Conseil National de Recherches-Canada (DORM-1 et 2, MESS-2) et l'Agence internationale de l'énergie atomique (IAEA-142). Le DORM est un muscle de poisson, le MESS un sédiment marin et l'IAEA-142 un tissu de moule (Cossa et al., 2002). Les résultats sont consignés dans le tableau suivant.

	MESS-2	IAEA-142	DORM-1	DORM-2
Valeur certifiée	0,092 ± 0,009	0,126 ± 0,016	0,798 ± 0,074	4,36 ± 0,26
Valeur trouvée	0,089 ± 0,001	0,120 ± 0,006	0,854 ± 0,013	4,41 ± 0,04

II. VARIATIONS DES METAUX AVEC LA TAILLE DES ORGANISMES

Sachant, sur les bases de la littérature, que la taille des mollusques est un facteur qui influence grandement leurs teneurs en éléments en trace, nous avons consacré une étude particulière à l'exploration de cette relation chez une population de *Brachidontes variabilis* et chez une population de *Patella* sp. du site SR au nord de Selaata.

II.1. *Brachidontes variabilis*

Quarante (40) spécimens de *Brachidontes variabilis* ont été collectés sur un même support rocheux (figure III.7). Durant le prélèvement nous avons pris soin de couvrir toutes les tailles présentes. La température de l'air affichait 23 °C, celle de l'eau 21°C. La salinité 33.66 PSU; la salinité des eaux littorales libanaises est habituellement comprise entre 38 et 39 PSU. Dans notre cas cette diminution est due à la présence d'eau douce en provenance d'émergences karstiques. De retour au laboratoire les spécimens sont mesurés à l'aide d'un pied à coulisse, les tissus mous sont séparés de la coquille et déposés dans un tube en polypropylène (PP) nettoyé suivant la méthode décrite par Chiffolleau et al. (2003).



Fig. III.7 : Site de prélèvement de brachidontes dans la station SR. Les colonies de *Brachidontes* sont encerclées en rouge

II.1.1. Croissance allométrique

La longueur des brachidontes prélevés varie entre 8 et 26 mm, le poids sec des tissus entre 2 et 91 mg et le poids des coquilles entre 61 et 2157 mg.

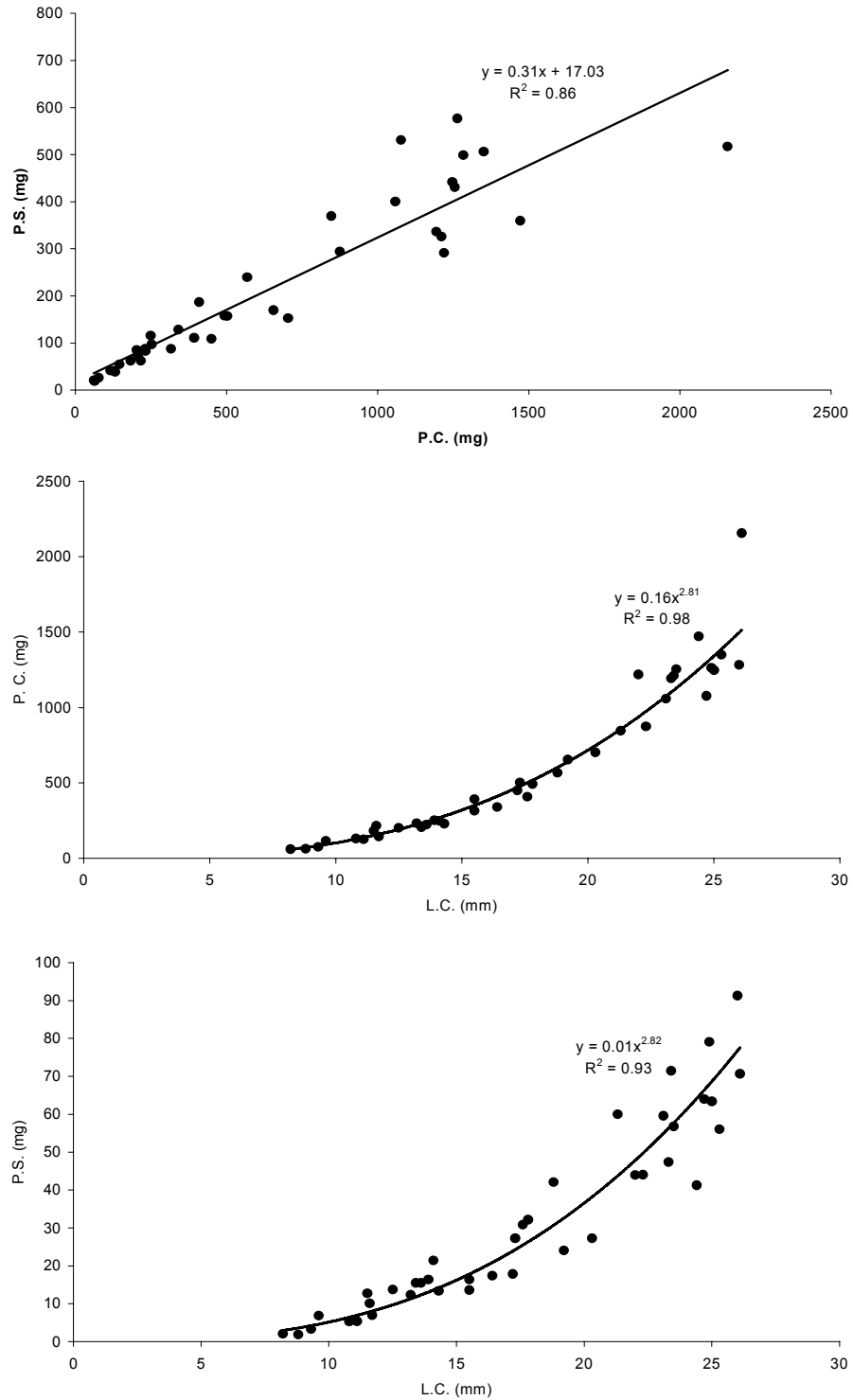


Fig. III.8 : Croissance allométrique de *Brachidontes variabilis*. PS : poids sec, PC : poids de coquille, LC : longueur de coquille.

La figure III.8 illustre la croissance allométrique chez les *Brachidontes variabilis*. Il ressort que la relation poids sec (PS) / poids de la coquille (PC) est linéaire alors que les relations longueur de la coquille (LC) / poids de la coquille et longueur de la coquille/poids sec sont du type puissance.

Ces résultats sont typiques des relations allométriques chez la moule (Seed, 1968, 1973, 1976) et montrent qu'après un ralentissement de la croissance linéaire, le poids de la coquille, ainsi que le volume intervalvaire, continuent à croître avec l'âge des animaux.

II.1.2. Influence de la taille sur la teneur en métal

Cas du cadmium

Comme pour les autres moules, les concentrations en cadmium dans les tissus mous des brachidontes diminuent généralement avec l'augmentation de leur taille. Cette relation explique une partie non négligeable de la variabilité des concentrations, avec un R^2 (concentration versus longueur) de 0.43 (figure III.9). On observe ainsi une tendance à la diminution de la contamination liée probablement à l'effet de la dilution du métal avec la croissance des tissus mous et au ralentissement du métabolisme avec l'âge de l'animal. Si on divise arbitrairement les échantillons en 2 groupes de taille, le premier groupe comprenant les individus ayant des tailles entre 8.2 et 20.3 mm et qui ont une concentration moyenne de 3.86 ng/mg de Cd et un deuxième groupe de taille comprise entre 21.3 et 26.1 mm et avec une concentration moyenne en Cd de 1.82ng/mg (figure III.9). Cependant à l'intérieur du même groupe on observe des écart-types allant de 1.36 ng/mg pour le premier à 0.55 ng/mg pour le second ; ces variations sont comparables à celles trouvées chez *Mytilus edulis* (Cossa et al., 1980).

Cas du plomb

Comme pour le cadmium, la représentation graphique de la concentration en Pb par rapport à la longueur de la coquille nous permet de constater une diminution significative des concentrations avec l'augmentation de taille ($R^2 = 0.46$). On peut distinguer 2 groupes de tailles. Le premier groupant les individus les plus petits (entre 8.2 et 9.3 mm) et ayant des teneurs assez élevées en Pb, le deuxième les autres individus jusqu'à 26.1 mm (figure III.10). La tendance à la diminution est mise en évidence par la représentation graphique du type log/log. Ceci est expliqué par le fait que les petits individus accumulent plus de métaux à cause du taux très élevé de leur métabolisme en rapport à la faible masse de leur tissu on assiste ainsi à un effet de concentration inversement au cas des individus les plus gros, donc les plus âgés, où le métabolisme baisse sensiblement et avec lui l'assimilation des métaux alors que la masse du tissu reste à peu près la même on assiste ainsi à une dilution des métaux.

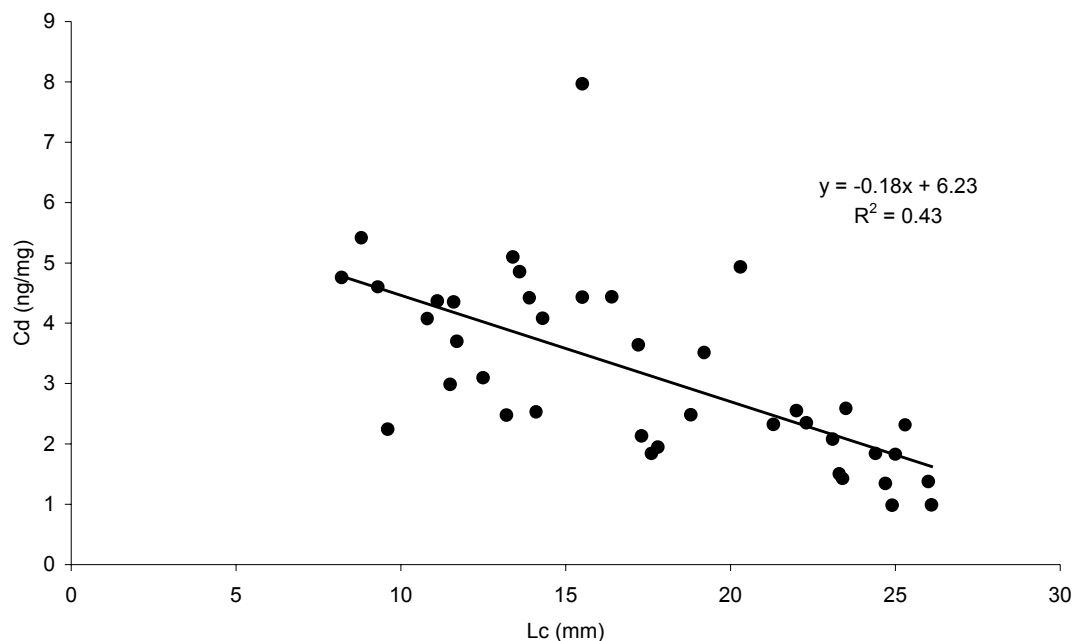


Fig. III.9 : Relation entre la concentration en Cd et la longueur de la coquille chez les brachidontes.

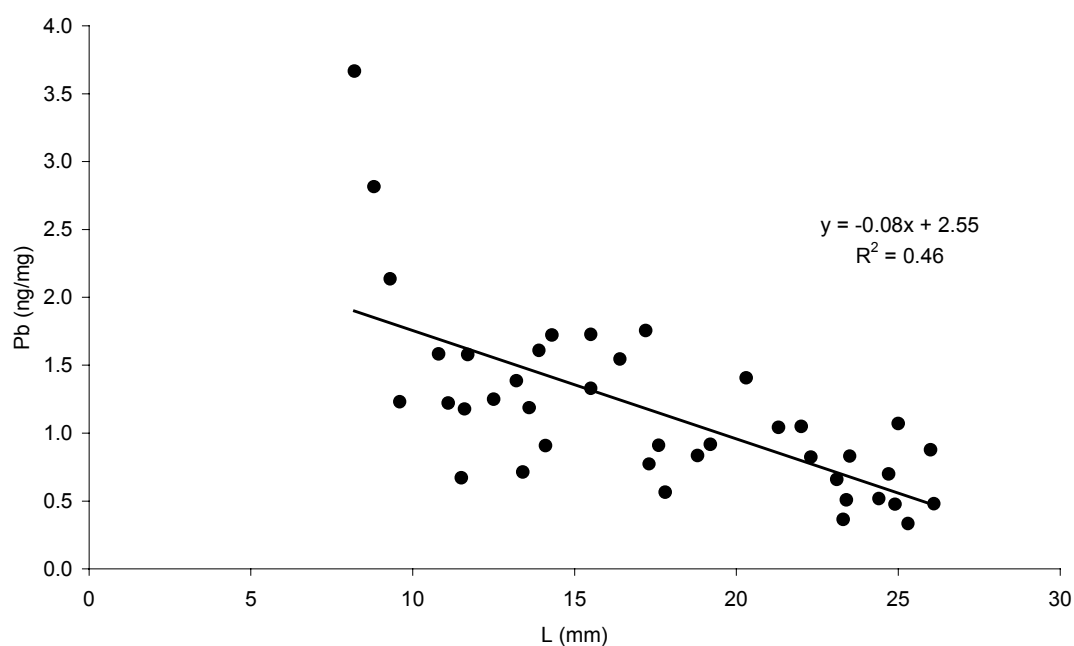


Fig. III.10 : Relation entre la concentration en Pb et la longueur de la coquille chez les brachidontes.

Cas du mercure

La représentation normale de la relation : longueur de la coquille/concentration en Hg montre des variations d'un facteur de l'ordre de 3. Il n'y a pas de relation significative entre les deux variables ($R^2=0.002$). On remarque la présence de quelques individus qu'on peut qualifier de « super accumulateurs » situés parmi les plus petits et les plus

gros (figure III.11). Ce type de variations a été signalé pour *Mytilus edulis* par Bayne (1976) et Boyden (1977) qui ont déduit que, pour des eaux faiblement contaminées en métal, comme le cas du Hg dans les eaux libanaises, la relation taille/concentration est non significative ; en effet cette relation dépend des niveaux d'exposition au métal considéré.

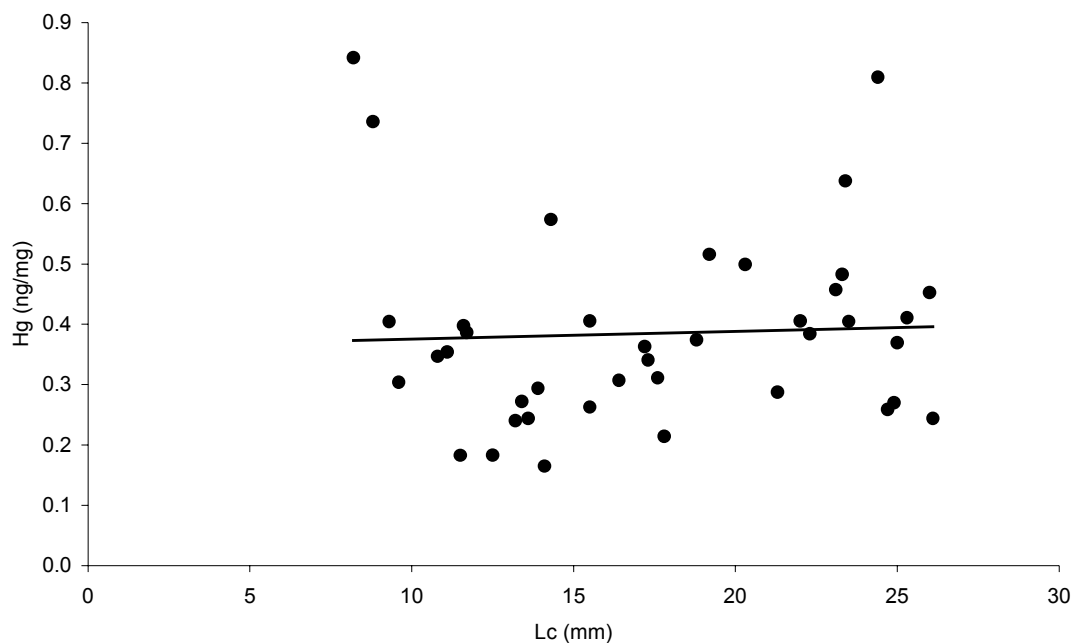


Fig. III.11 : Relation entre la concentration en HgT et la longueur de la coquille chez les brachidontes.

II.2. *Patella sp.*

La procédure de prélèvement de préparation des échantillons et de l'analyse est identique à celle utilisée pour le *Brachidontes* (voir ci-dessus, II.1).

II.2.1. Croissance allométrique

La taille des patelles prélevées au site SR varie entre 7.3 et 40.6 mm de longueur, 1.4 et 677.5 mg de poids sec et 32.4 et 5679.3 mg de poids de la coquille.

Comme pour les brachidontes la relation entre la longueur de la coquille et poids sec des tissus est du type puissance (figure III.12) alors que la relation poids de la coquille et poids sec est linéaire ; ceci suppose que malgré le ralentissement de la croissance en longueur de la coquille de la patelle son poids reste en augmentation avec celui de l'animal. La relation entre la longueur de la coquille d'une part, sa largeur et sa hauteur d'une autre part est linéaire et hautement significative. On peut ainsi utiliser l'une de ces 3 variables dans nos représentations graphiques sans entraîner des changements dans les résultats. Ceci signifie aussi que la patelle étant un cône de base elliptique, sa croissance en hauteur est le résultat d'une augmentation de sa base (longueur-largeur, soit grand et petit diamètres de l'ellipse).

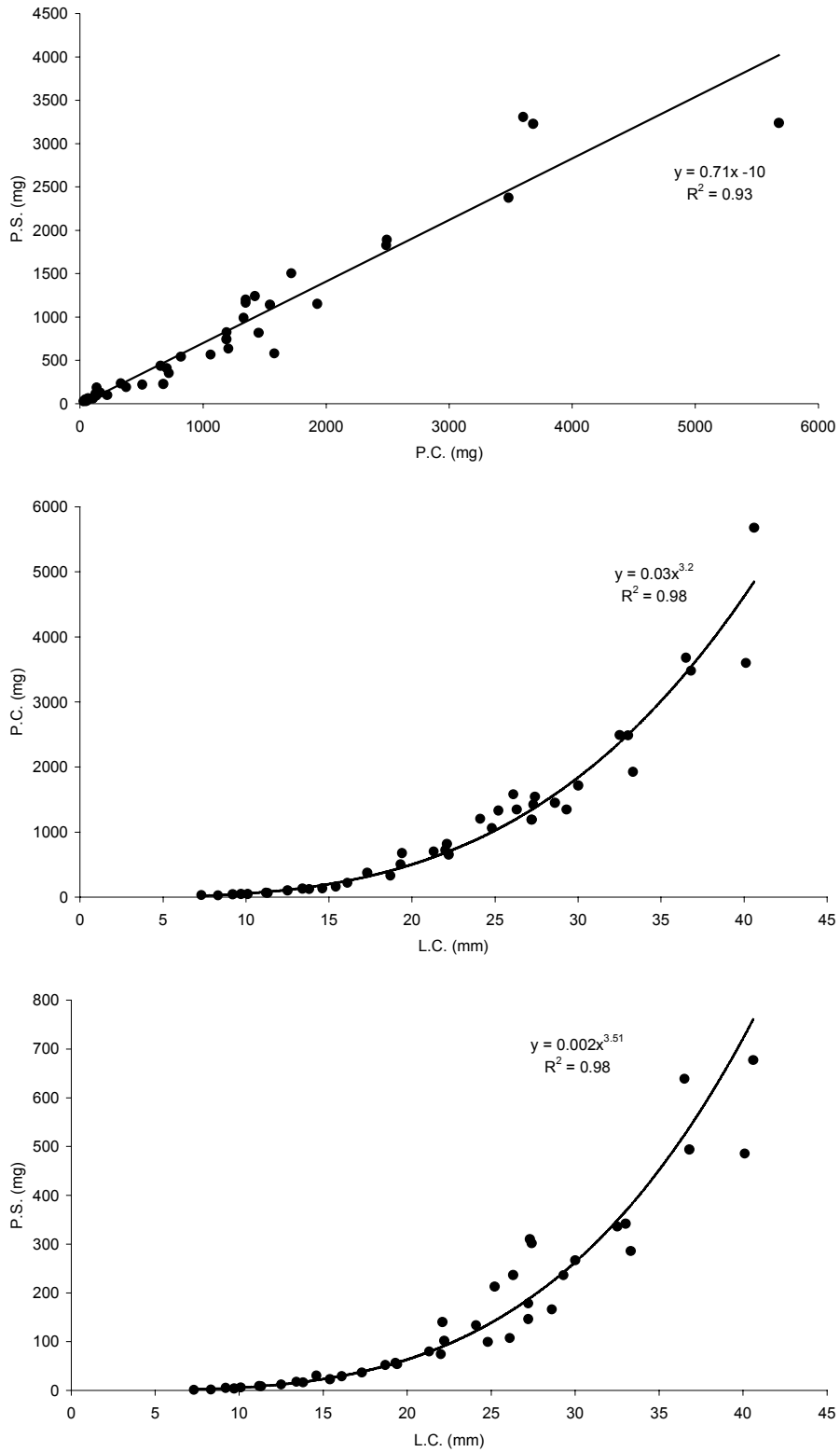


Fig. III. 12 : Croissance allométrique de *Patella* sp.

II.2.2. Influence de la taille sur la teneur en métaux

Cas du cadmium

Nous avons obtenu des résultats proches de ceux trouvés par Boyden (1974) à propos de la relation taille/[Cd] dans la patelle. Cette concentration tend à augmenter avec la taille avec un R^2 de 0.22 (figure III.13). La plupart des auteurs s'accordent à l'idée que les patelles sont de puissants accumulateurs de Cd et ceci pour des raisons liées vraisemblablement au régime alimentaire et au métabolisme, mais qui ne sont pas totalement élucidées. Dans le cas de la station SR, qui se trouve sous l'influence de l'usine de Selaata (source de Cd), des valeurs très élevées en Cd sont observées chez les spécimens. La pente de la courbe est moins forte que dans l'étude de Boyden (1974) ; la cause peut en être le rapprochement des teneurs en Cd entre les petits et les gros spécimens. En effet, si, comme on peut le penser, la vitesse d'assimilation du Cd chez les jeunes patelles est supérieure à la vitesse de croissance, l'accumulation chez les petits individus sera plus forte que chez les plus âgés. Dans une représentation à échelle normale on peut distinguer un groupe de taille comprise entre 7.3 et 17.3 mm avec une moyenne de concentration en Cd plus faible de celle trouvée chez les individus de taille plus élevée.

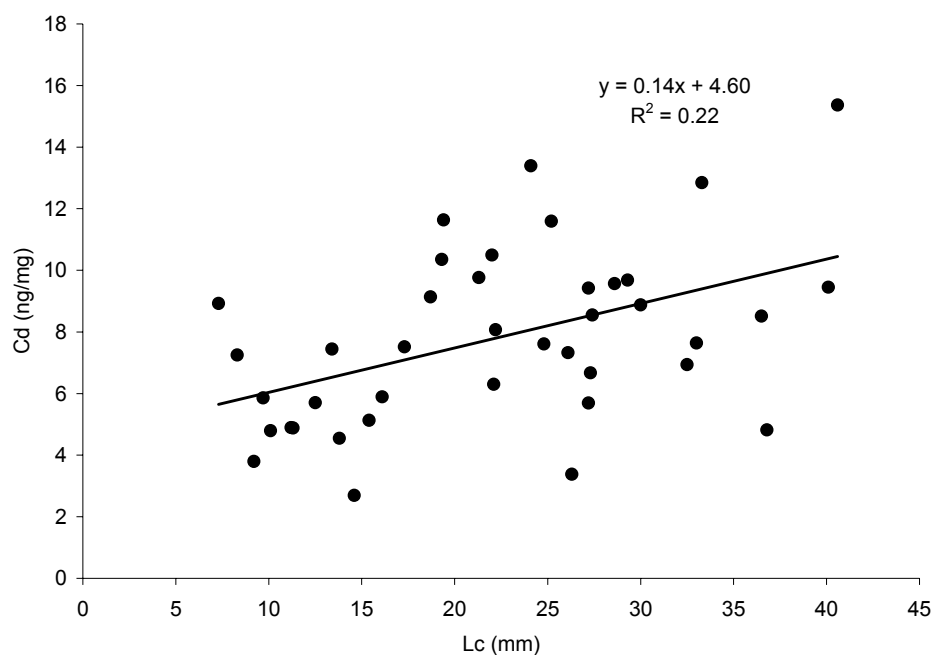


Fig. III.13. Relation entre la concentration en Cd et la longueur de la coquille chez la patelle.

Cas du plomb

La concentration en Pb, à l'opposé du Cd, diminue progressivement avec la taille de la patelle. La relation linéaire est significative avec un R^2 de 0.32 (figure III.14). Ces résultats sont comparables à ceux des travaux de Boyden (1974) qui conclut que les concentrations en Zn, Cu et Pb diminuent avec l'augmentation de la taille de l'animal.

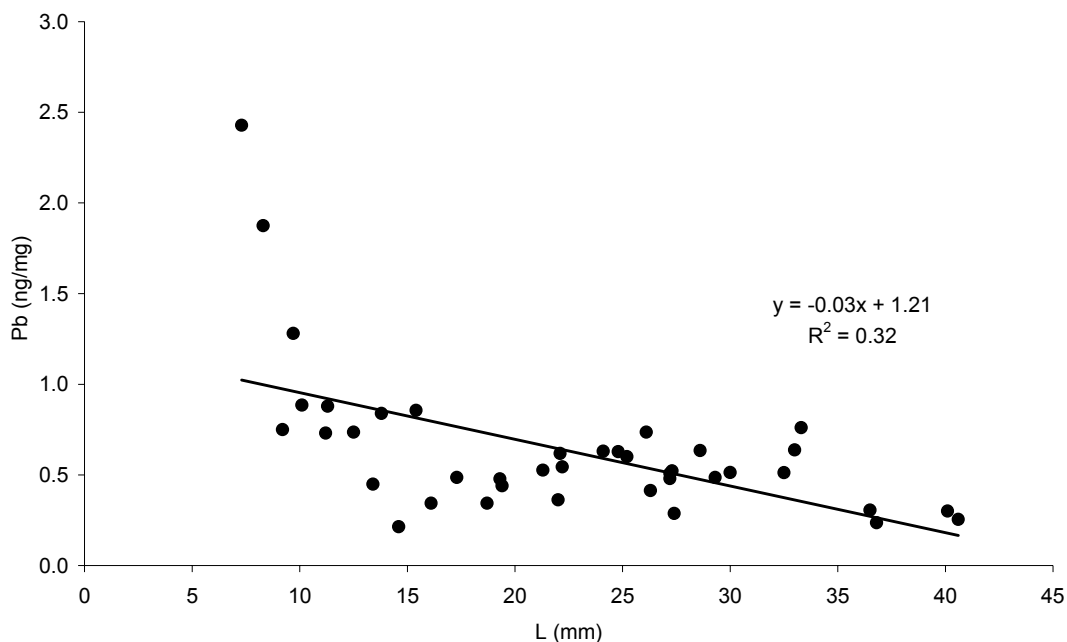


Fig. III.14 : Relation entre la concentration en Pb et la longueur de la coquille chez la patelle.

Cas du mercure

Le comportement du Hg chez la patelle est comparable à celui dans les brachidontes. Les concentrations restent inchangées avec la taille ($R^2=0.001$), même si quelques petits et gros spécimens semblent plus concentrés (figure III.15). Du reste on trouve des variations de l'ordre de 100 % entre des individus de tailles proches.

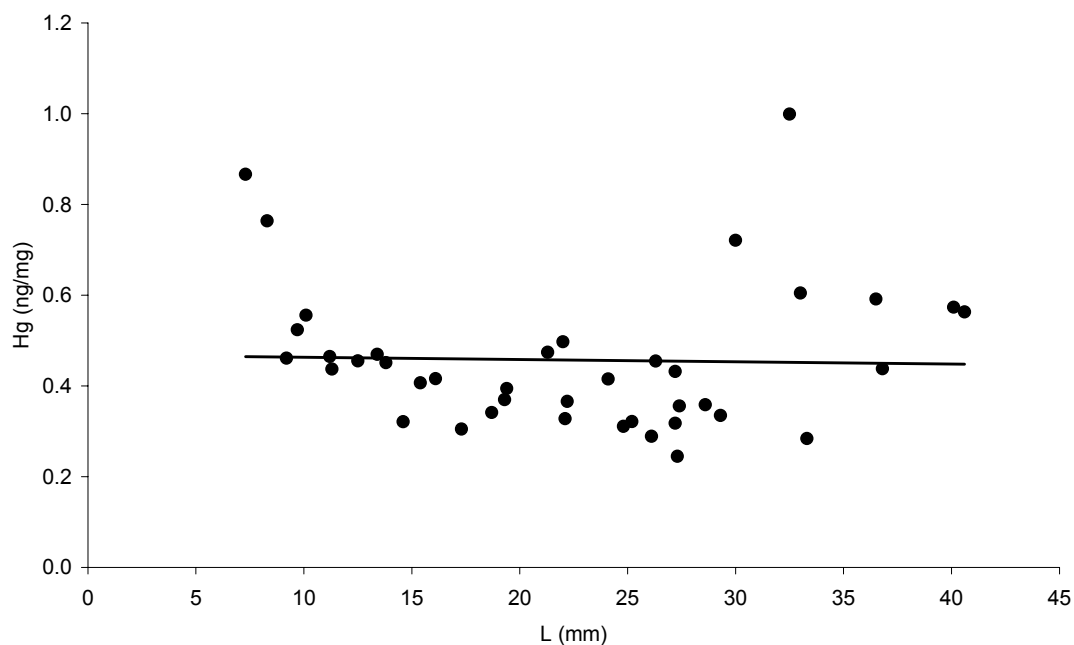


Fig. III.15 : Relation entre la concentration en HgT et la longueur de la coquille chez la patelle.

II.3. Effets d'espèces et effets de taille : leçons pour le biomonitorage

Cette étude effectuée sur le même site (SR) a mis en évidence deux effets sur la bioconcentration des métaux chez nos deux bioindicateurs potentiels : un effet d'espèce et un effet de taille.

Les patelles concentrent plus de 2 fois plus de Cd que les brachidontes (7.81 ± 2.83 ng/mg contre 3.15 ± 1.15 ng/mg) confirmant ainsi le constat d'autres auteurs sur le caractère d'hyper-accumulateurs de ces mollusques vis-à-vis du Cd. Par contre, les brachidontes se sont avérés plus actifs vis-à-vis de l'accumulation du Pb (1.16 ± 0.66 ng/mg chez les brachidontes contre 0.64 ± 0.42 ng/mg chez les patelles). Les niveaux de concentrations sont équivalents dans le cas du Hg (0.46 ± 0.16 pour la patelle contre 0.38 ± 0.16 pour le brachidontes).

Nous avons montré, qu'outre l'effet de l'espèce, la taille des brachidontes et des patelles influe sur les teneurs en métaux, et ce de façon différente suivant la nature du métal. Pour les deux espèces les concentrations en mercure sont indépendantes de la taille. Pour les brachidontes, les teneurs du Cd et du Pb sont inversement liées à la taille. C'est aussi le cas du plomb chez les patelles, alors que, le Cd augmente d'une façon progressive avec la taille.

Nous avons ainsi montré que pour pouvoir utiliser le brachidonte et la patelle comme espèces bioindicatrices de la contamination métalliques, il faut minimiser l'effet de la taille. Si l'on examine en détail les graphiques taille/concentration en métaux, on remarque pour les 3 métaux qu'il existe un groupe de taille moyenne où les variations sont moindres. Selon le modèle de Cossa (1989) ce groupe se situe dans la partie de la courbe de croissance entre la maturité sexuelle et la sénescence. En effet, la phase juvénile et la phase de vieillesse représentent respectivement le taux de métabolisme le plus fort et le plus faible. Ceci va influencer les teneurs en métaux vers l'augmentation ou vers la diminution suivant que le tissu augmente ou diminue plus rapidement que la bioassimilation du métal. La phase moyenne représente la situation où la concentration du métal est le moins variable, si elle reste à peu près constante quelle que soit la taille de l'animal cela signifie que l'absorption est égale à l'excrétion et l'effet de dilution par l'augmentation du poids de tissu est compensé par la bioaccumulation du métal se trouvant dans le milieu. Ainsi, afin de minimiser l'effet de la taille sur la concentration du métal, et ceci pour mettre en évidence d'autres facteurs surtout l'effet de la station, nous avons choisi :

- d'analyser les individus choisis dans une fourchette de taille la plus étroite possible (ne dépassant pas les 5 mm) ;
- de faire en sorte que cette gamme de taille soit située dans la zone stable du taux de métabolisme (entre 10 et 20 mm pour les brachidontes et entre 15 et 30 mm pour la patelle).

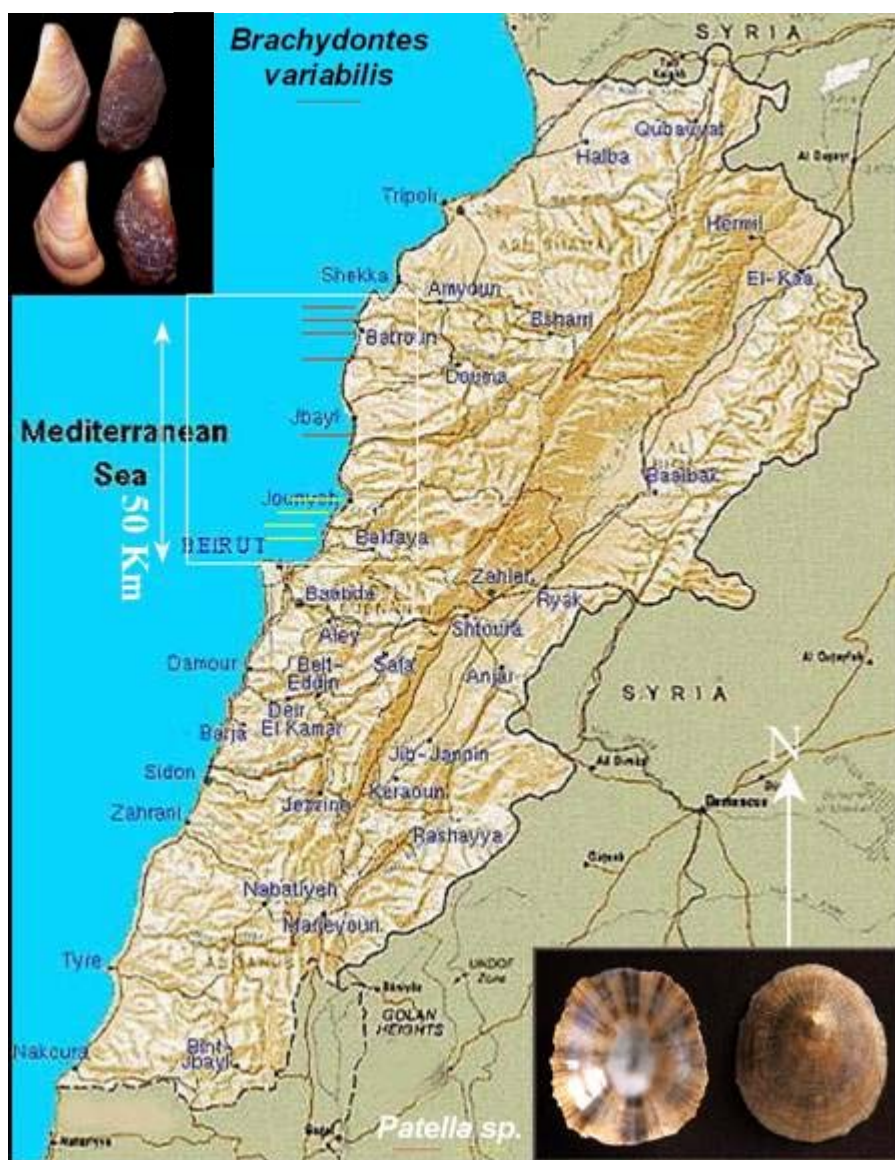


Fig. III.16 : Station d'échantillonnage de brachidontes (traits rouges) et de patelles (traits rouges et jaunes)

III. VARIATIONS GEOGRAPHIQUES

III.1. Les stations d'étude (figure III.16)

Neuf stations de prélèvement de brachidontes et de patelles couvrent les 50 km du littoral libanais étudié. En plus des stations choisies pour l'étude des apports (chapitre II), c'est-à-dire SR, Selaata et Halate, 6 autres stations ont été fixées pour les prélèvements de *Brachydontes variabilis* et de *Patella sp.* Ces stations sont les suivantes, du nord vers le sud :

B- Batroun (figure III.17): Lat.: 34°N 15' 07.0 ; Long.: 35°E 39' 43.5

Zone de référence située à proximité du Centre National des Sciences Marines (CNSM) et à 5 kilomètres au sud de l'usine de Selaata. D'après les enquêtes sur le terrain, la zone entourant la station et la ville de Batroun ne contient pas de sources importantes de pollution. Les industries locales sont quasi inexistantes et de même

pour les égouts urbains, du fait de l'existence de fosses septiques individuelles. Cependant on a observé des pics de phosphate et autres sels nutritifs en provenance de l'usine chimique de Selaata et ceci en période de vent du nord (Marie Abi-Saab ; chercheur au CNSM, communication personnelle).



Fig. III.17 : Station de Batroun (en rouge) avec l'emplacement des usines de Selaata (en jaune) et le tracé du Nahr el Jaouz (en bleu)

K- Kfarkeddé (figure III.18) : Lat.: 33°N 59' 21.6 ; Long.: 35°E 38' 13.8

Située dans une petite baie 10 km au sud de Batroun. Le voisinage de cette zone n'a pas connu une expansion urbaine importante durant les dernières années. En plus on n'a pu localiser aucune activité industrielle aux alentours ni même la présence d'égouts urbains. Cette station se situe à une distance assez éloignée de l'usine de Selaata ce qui permet d'avoir une idée sur l'extension géographique de la perturbation des effluents de cette usine.



Fig. III.18 : Station de Kfarkeddé (en rouge) avec l'emplacement des usines de la région (en jaune) et le tracé du Nahr el Jaouz (en bleu) (photo satellite)

J- Jounieh (figure III.19): Lat.: 33°N 59' 21.6 ; Long.: 35°E 38' 13.8

La baie de Jounieh est considérée comme l'une des régions les plus peuplées et les plus touristiques du Liban. Les égouts municipaux se déversent directement sur la côte sans aucun traitement. La présence de plusieurs ports de plaisance et d'un port militaire augmente la pression urbaine sur l'environnement de cette baie.

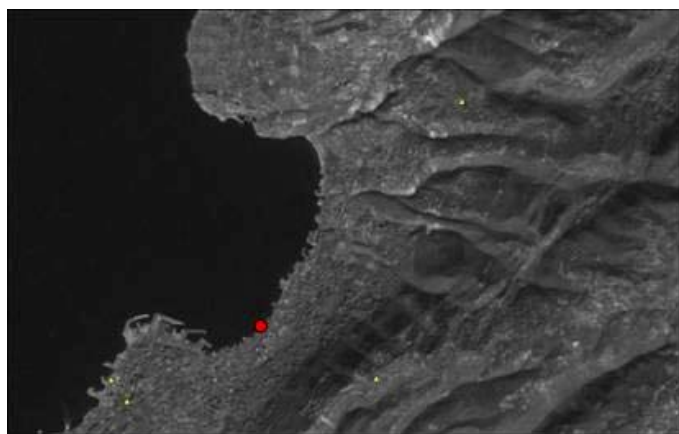


Fig. III.19 :
Emplacement de la
station J dans la baie
de Jounieh (en rouge).
Les principales
industries sont
représentées en jaune

Z- Zouk (figure III.20): Lat.: 33°N 58' 55.6 ; Long.: 35°E 36' 58.9

Cette station se situe à proximité d'une région fortement industrialisée et à 500 mètres de la décharge principale de la plus grande centrale thermique du Liban. La côte de la ville de Zouk reçoit les eaux usées de plusieurs usines de détergents et des tanneries.

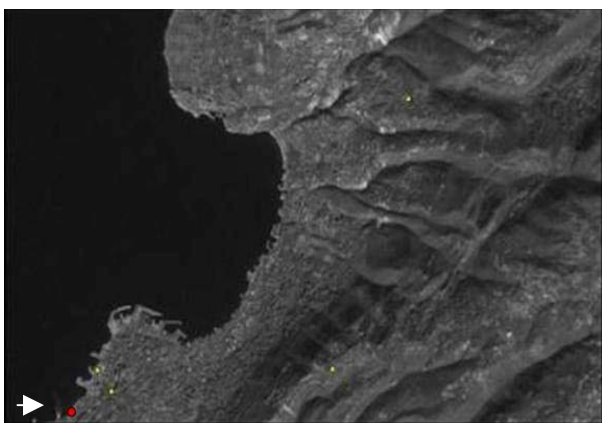


Fig. III.20 : Emplacement de
la station Z, à proximité de
la centrale thermique de
Zouk où l'on voit le panache
blanc de ses effluents
(flèche blanche)

N- Nahr el Kalb (figure III.21): Lat.: 33°N 57' 34.9 ; Long.: 35°E 35' 69.4

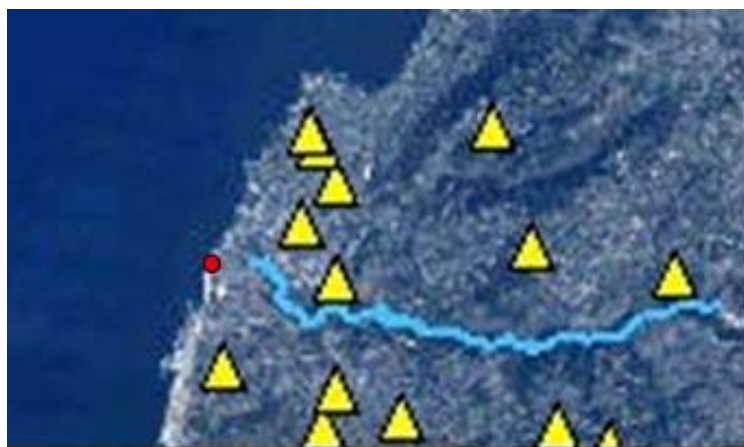


Fig. III.21 :
Emplacement de la
station N (rouge) à côté
de l'embouchure du
Nahr el Kalb (bleu). Les
industries sont en jaune.

Le fleuve Nahr el Kalb (fleuve du chien) reçoit un mélange des différentes décharges provenant de la zone industrielle de Zouk. On a choisit cette station pour avoir une idée sur le degré de contamination des eaux saumâtres de l'embouchure du fleuve.

A- Antélias (figure III.22): Lat.: 33°N 55' 02.0 ; Long.: 35°E 34' 97.0

La zone côtière d'Antélias est une région industrialisée et urbanisée située au nord de Beyrouth. Les usines déversent leurs eaux usées dans les égouts municipaux qui reçoivent aussi les eaux usées domestiques. Ce "cocktail" se déverse dans la petite rivière d'Antélias qui se jettent sur le littoral non loin des décharges de l'effluent.

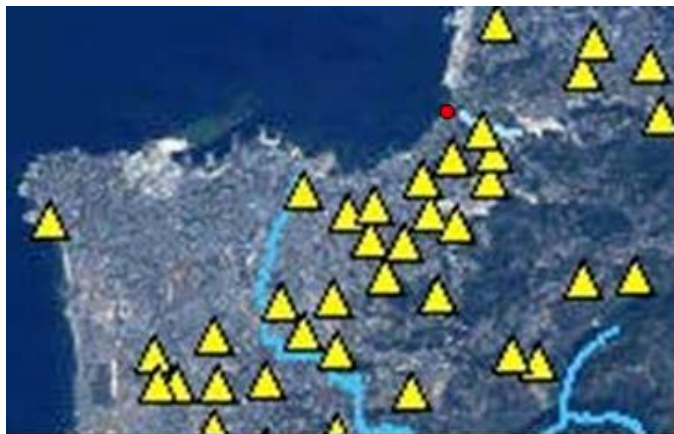


Fig. III.22 : Emplacement de la station A (en rouge) à proximité du Nahr Antélias (petit tracé bleu). Dans la photo on remarque aussi le tracé du fleuve Nahr Beyrouth (grand tracé bleu) au nord de la pointe de Beyrouth et les industries de la région (en jaune)

III.2. Méthodes

III.2.1. Echantillonnages et analyses (Annexe II)

L'échantillonnage de l'ensemble de la région se fait en une seule journée. On note la pression atmosphérique, l'état de la mer, le vent, la pluviosité, l'ensoleillement, la température atmosphérique, la salinité et la température de l'eau. Lors de chaque sortie, c'est-à-dire 4 fois dans l'année (février, mai, août, novembre) en 9 stations entre SR et Antélias (SR, S, B, K, H, J, Z, N et A), on effectue :

- le prélèvement de 20 individus de taille quasi identique : 10 pour l'analyse du Cd et Pb et 10 pour celle du Hg,
- l'identification des individus et mesure de la longueur de leur coquille,
- la séparation des tissus mous et le recueil individuel dans des tubes en polypropylène (PP) gradués et préalablement pesés,
- le séchage (60°C) ou la lyophilisation et la pesée pour obtention par différence du poids sec des tissus mous (Mt),
- le nettoyage des coquilles, le séchage et la pesée des deux valves (Mc). On peut ainsi calculer l'indice de condition : $IC = Mt / Mc$; ce dernier varie avec les saisons, les sites et les individus. Il convient de l'obtenir pour chaque bivalve afin de suivre sa physiologie et d'être en mesure de corriger les teneurs en métaux de l'effet de cette dernière.

Les échantillons sont préparés au laboratoire de Batroun de la façon suivante. Les échantillons destinés aux analyses de Cd et de Pb sont séchés dans une étuve inoxydable à 60 °C durant trois jours dans les tubes en PP. Les échantillons destinés aux analyses de Hg sont lyophilisés à basse température pour éviter les pertes de vapeur de mercure. Les dosages sont effectués au laboratoire de l'Ifremer à Nantes (France). Le dosage du cadmium et du plomb est basé sur la mesure par spectrophotométrie d'absorption atomique au four de graphite avec correction Zeeman (VARIAN Spectr-AA800) après minéralisation des tissus selon la méthode

décrite par Cossa et Bourget (1980). Le dosage du mercure se fait à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique spécial mercure (Advanced Mercury Analyser AMA254®, Altech). Il est destiné à la détermination directe des concentrations en mercure dans les échantillons solides. Ces échantillons ne seront pas traités chimiquement avant l'analyse (Cossa et al., 2002). Les détails de ces techniques sont décrits en annexe.

III.2.2. Méthodes statistiques

Si les moyennes de deux ou de plusieurs échantillons diffèrent il ne faut pas en conclure que les moyennes des populations d'où sont extraits les échantillons sont différentes. En effet, les écarts observés entre les estimations peuvent être uniquement le fruit des fluctuations fortuites d'échantillonnage. Pour s'en assurer, des tests statistiques comme l'analyse des variances (ANOVA), ont été développés. Cette méthode s'applique indifféremment aux grands et aux petits échantillons (Scherrer, 1984). Elle présente l'avantage de vérifier en un seul test si les différences observées au niveau des moyennes d'un ensemble d'échantillon sont imputables aux fluctuations d'échantillonnage ou non. Le test ANOVA permet aussi de préciser les sources de variation donc de savoir, dans une étude à plusieurs variables comme la notre, laquelle de ces variables influe le plus sur les moyennes finales. Dans notre cas, il s'agit d'étudier l'influence des variables comme la station, la taille, le poids, la saison et l'indice de condition sur la teneur moyenne en métaux traces. Pour le faire on a eu recours au test ANOVA pratiqué à l'aide du logiciels « Statgraphic Plus ».

La lecture du tableau des résultats de l'analyse de la variance permet (i) de vérifier la valeur de F et sa probabilité "p": Si la valeur du F de Fisher présente un seuil de probabilité inférieur à 5 % ($p < 0,05$), l'hypothèse nulle est rejetée.

III.3. Résultats et discussion

III.3.1. Brachidontes

Les prélèvements de *Brachidontes variabilis* se sont limités aux 5 premières stations allant du nord vers le sud (SR, S, B, K et H) à cause de la rareté de ces individus dans les autres stations (figure III.19). La pollution organique et bactériologique et l'absence de substrat propice à la prolifération des brachidontes à cause des travaux de remblayage de la côte peuvent être à l'origine de cette rareté. A raison de 4 fois par an et durant 2 ans, nous avons prélevé 20 individus de 10 à 20 mm, par station (10 pour l'analyse du Cd et Pb et 10 pour le Hg), pour un total de 800 individus analysés. Les concentrations moyennes par station correspondent donc à des moyennes de 8 prélèvements de 10 individus par station.

Analyses de variance (ANOVA)

On a testé, successivement pour le cadmium, le plomb et le mercure les différents facteurs, station, année et saison de prélèvement en utilisant l'indice de condition comme covariable. Nous n'avons retenu que les plus significatifs. Les ANOVA ont été effectuées en utilisant le logiciel « S-PLUS » sur des données transformées en log. Les résultats sont donnés dans les tableaux III.1 à III.3. D'une manière générale les résidus sont relativement faibles indiquant par là que les facteurs choisis expliquent beaucoup de la variabilité et sont donc des facteurs explicatifs pertinents. Les valeurs élevées de F concernant la station et l'indice de condition montrent que ces facteurs sont toujours très significatifs. On peut conclure que le long du littoral libanais, les teneurs en métaux chez les brachidontes dépendent très fortement de la station considérée et de l'état physiologique de l'animal. Le premier point démontre

l'aptitude de cette moule en tant que bioindicateur quantitatif de variations géographiques de la contamination par les trois métaux étudiés. Le second montre la nécessité de tenir compte de l'IC dans le but d'optimiser l'information obtenue à partir des brachidontes sur les niveaux de biodisponibilité, et par-là même de contamination, des métaux dans le milieu.

Il est intéressant de noter que les interactions testées (station, année, IC) ne sont significatives que dans le cas du mercure, pour lequel l'effet de la station n'est pas identique pour les deux années. Au contraire, pour le cadmium et pour le plomb les tendances observées entre stations sont constantes dans le temps.

Dans les cas du Pb et du Cd se rajoute aussi un effet de l'année de prélèvement, 2002 ou 2003. Cependant, le niveau de significativité de cet effet « année » est relativement faible. Si le nombre d'années considérées ne permet pas de conclure définitivement sur la capacité des brachidontes à évaluer les tendances temporelles de la contamination métallique le long du littoral libanais, cette première indication permettrait de l'entrevoir positivement.

Facteur	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	F	Probabilité de F
Station	4	15.379	3.845	194.866	10^{-8}
Année	2	0.156	0.078	3.998	0.019
Indice de condition (IC)	1	2.626	2.626	133.081	10^{-8}
Résidus	331	6.531	0.020	-	-

Tableau III.1 : ANOVA sur les données de cadmium chez les brachidontes.

Facteur	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	F	Probabilité de F
Station	4	5.821	1.455	58.934	$<10^{-8}$
Année	2	1.039	0.519	21.034	$<10^{-8}$
Indice de condition (IC)	1	2.804	2.804	133.547	$<10^{-8}$
Résidus	331	8.173	0.025	-	-

Tableau III.2 : ANOVA sur les données de plomb chez les brachidontes.

Facteur	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	F	Probabilité de F
Station	4	12.456	3.114	172.218	$<10^{-8}$
Année	2	0.045	0.022	1.234	NS
Indice de condition (IC)	1	2.489	2.489	137.676	$<10^{-8}$
Station*Année	8	0.559	0.070	3.864	$2 \cdot 10^{-4}$
Résidus	323	5.840	0.0181	-	-

Tableau III.3 : ANOVA sur les données de mercure chez les brachidontes.

Cas du cadmium

Les concentrations mesurées à la station H pourraient constituer le niveau de base (peu ou pas contaminé) (1.08 ng/mg ps), puisque les concentrations dans l'eau y sont très faibles (6 ng/l en moyenne ; cf. chapitre précédent). Les teneurs en Cd dans les échantillons prélevés au niveau des stations SR et S, c'est-à-dire aux stations les plus proches de la source de phosphogypse (usine de Salaata), sont par contre très élevées (figure III.23). Rappelons que les concentrations dans l'eau au niveau de la station SR varient entre 21 et 156 ng/l. Nous observons une tendance à la diminution dans les stations de plus en plus éloignées de la source présumée de la contamination en Cd. Les concentrations sont encore un peu élevées au niveau de la station K située à 7 km au sud de l'usine ce qui laisse supposer une influence faible mais néanmoins réelle des rejets de phosphogypse. La station SR, plus éloignée de l'usine que la station S (située à 300m de l'usine) mais située au nord du complexe, est plus contaminée ; ceci confirme nos hypothèses établies auparavant quant à l'influence de la direction du vent dominant (S-O) sur la propagation du panache de la contamination en Cd.

De plus, les concentrations en Cd chez les brachidontes de la station SR (plus éloignée de l'usine que S, mais subissant l'influence de celle-ci), présentent un écart-type plus grand que celui de S. Ceci est dû probablement à cette influence de la direction du vent qui varie suivant les saisons ; la station SR est ouverte au large donc la qualité des masses d'eau à son niveau varie plus qu'au niveau de la station S située dans une côte abritée à proximité de l'usine.

En comparant les valeurs trouvées à celles de la France et des Etats-Unis nous trouvons que la teneur en Cd à la station H supposée non contaminée (1.08 ng/mg) est comparable à la moyenne française dans les moules (*Mytilus* sp.) (1.0 ng/mg). Elle est plus faible que celle des Etats-Unis (1.6 ng/mg) (RNO, 1996). Le maximum de 13 et de 13.5 ng/mg observé respectivement en France et aux Etats-Unis n'est pas atteint même à proximité de l'usine de Salaata ([Cd] à SR = 4.0 ng/mg).

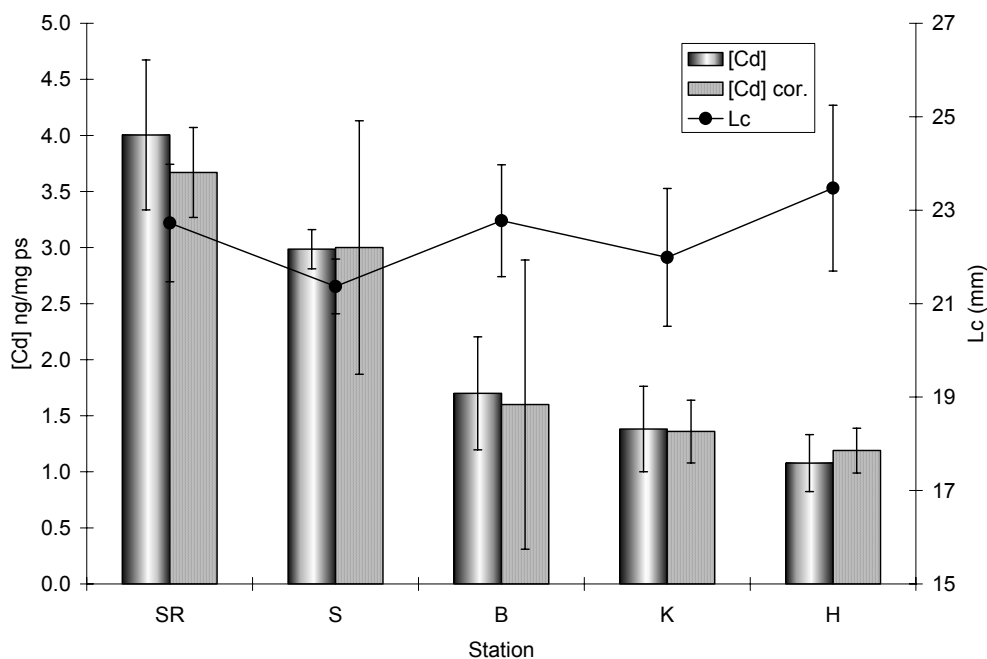


Fig. III.23 : Teneurs moyennes de Cd chez les brachidontes dans les 5 premières stations en allant du nord vers le sud. En axe secondaire d'ordonnées sont présentées les moyennes des longueurs des coquilles. Les écarts-types sont représentés par les segments.

Cas du plomb

Les concentrations en plomb varient de 1.3 à 2.5 ng/mg ; elles sont peu variables entre les 5 stations, avec un maximum à la station S (figure III.24). Cette forte concentration dans les brachidontes correspond au maximum observé dans l'eau à cette station (67.6 ng/l au bord ; chapitre II).

Excepté le cas de S, le niveau de contamination par le Pb est faible comparé aux concentrations trouvées en France et aux Etats-Unis, la moyenne pour la moule, du genre *h*, étant de 2.7 ng/mg en France et de 1.9 ng/mg aux Etats-Unis le maximum de 30 ng/mg en France et de 21 ng/mg aux Etats-Unis (Rapport RNO, 1996) alors que dans notre cas la concentration n'a pas dépassé les 2.5 ng/mg.

Cas du mercure

Les teneurs en Hg dans les tissus du *Brachidontes variabilis* sont très faibles (entre 0.15 et 0.55 ng/mg ps). Elles sont comparables à celles enregistrées en France et aux Etats-Unis où on note respectivement une moyenne de 0.16 ng/mg et de 0.12 ng/mg, avec un maximum de 0.67 ng/mg en France et de 1.00 ng/mg aux Etats-Unis (Rapport RNO, 1996). Les concentrations sont maximales à la station SR (figure III.25), où des valeurs élevées de Hg ont aussi été enregistrées dans l'eau.

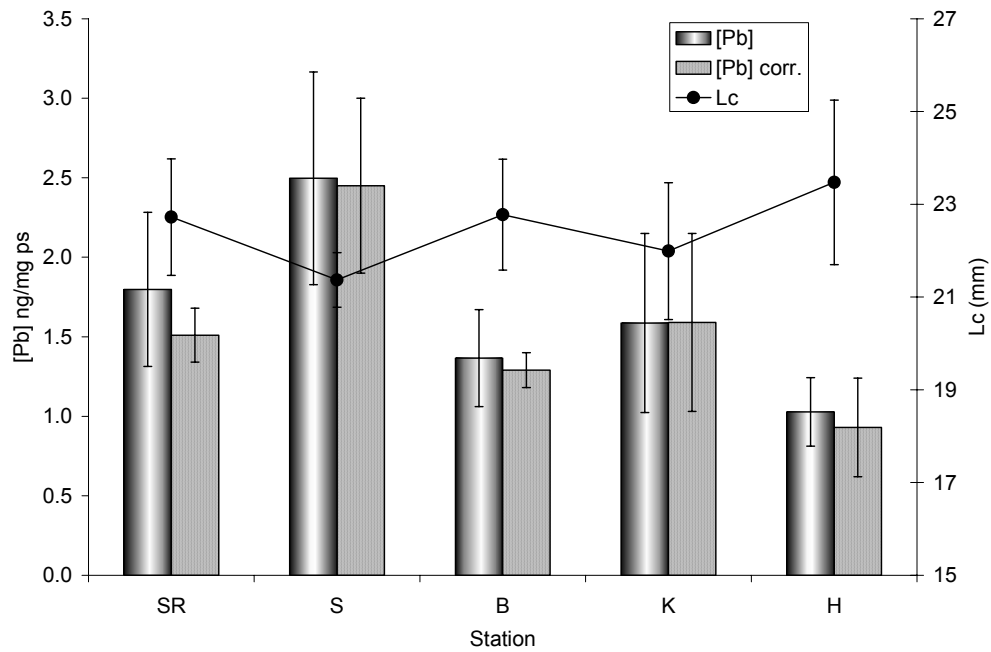


Fig. III.24 : Teneurs moyennes de Pb chez les brachidontes dans les 5 premières stations en allant du nord vers le sud. En axe secondaire d'ordonnées sont présentées les moyennes des longueurs des coquilles. Les écarts-types sont représentés par les segments.

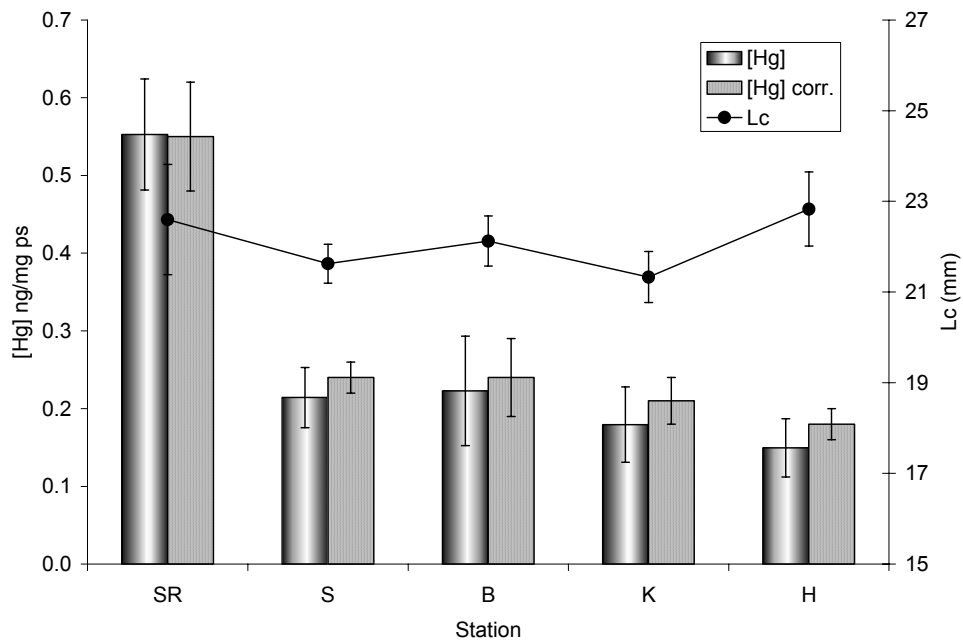


Fig. III.25 : Teneurs moyennes de HgT chez les brachidontes dans les 5 premières stations en allant du nord vers le sud. En axe secondaire d'ordonnées sont présentées les moyennes des longueurs des coquilles. Les écarts-types sont représentés par les segments.

Conclusions sur les brachidontes

Dans le cas du *Brachidontes variabilis* la station influe sur la teneur en métal chez l'animal. La comparaison entre les teneurs en métal dissous dans l'eau et les concentrations trouvées dans les tissus du *Brachidontes* montre une convergence des deux informations, et amène des hypothèses fortes sur les sources des variations de concentration rencontrées (cas du Cd). Cependant, lorsque les teneurs sont faibles et le milieu est non ou peu contaminé, comme dans le cas du plomb et du mercure, il est difficile d'interpréter les petites différences qui existent entre les différentes stations.

L'usine de Selaata joue un rôle très important dans l'augmentation des teneurs en Cd dans l'eau et par suite dans les organismes marins. Sa mise en cause dans les niveaux rencontrés ne fait aucun doute tant en raison de la connaissance que l'on a de ce type de contamination à travers le monde que localement en raison des mesures faites dans les effluents.

Il convient de souligner de nouveau que le choix d'une fourchette identique très étroite de taille des mollusques (10-20 mm) entre les différentes stations a atténué au maximum l'effet de la taille sur les concentrations et a permis de mieux interpréter les différences de concentrations moyennes entre stations.

Les analyses de variances ont montré clairement que l'indice de condition jouait un rôle important sur les concentrations en Cd, Pb et Hg chez les brachidontes. Pour en tenir compte des modèles de correction ont été proposés (ex. : Laurier, 2001). Une approche simple consiste à rapporter les concentrations à un IC unique. Dans la pratique on peut corriger les valeurs de concentration en tenant compte des relations entre celles-ci et l'indice de condition établie pour chaque station (figure III.26). Les valeurs corrigées figurent au tableau III.4.; elles ne contredisent pas les interprétations ci-dessus ni n'apportent d'hypothèses supplémentaires.

Station	SR	S	B	K	H
Cadmium	3.67±0.40	3.00±0.13	1.60±0.29	1.36±0.28	1.19±0.20
Plomb	1.51±0.17	2.45±0.55	1.29±0.11	1.59±0.56	0.93±0.31
Mercure	0.55±0.07	0.24±0.02	0.24±0.05	0.21±0.03	0.18±0.02

Tableau III.4. Concentrations moyennes corrigées (mg/kg) en tenant compte de l'indice de condition des brachidontes (± écart-type). La normalisation a été effectuée pour un IC de 0.05

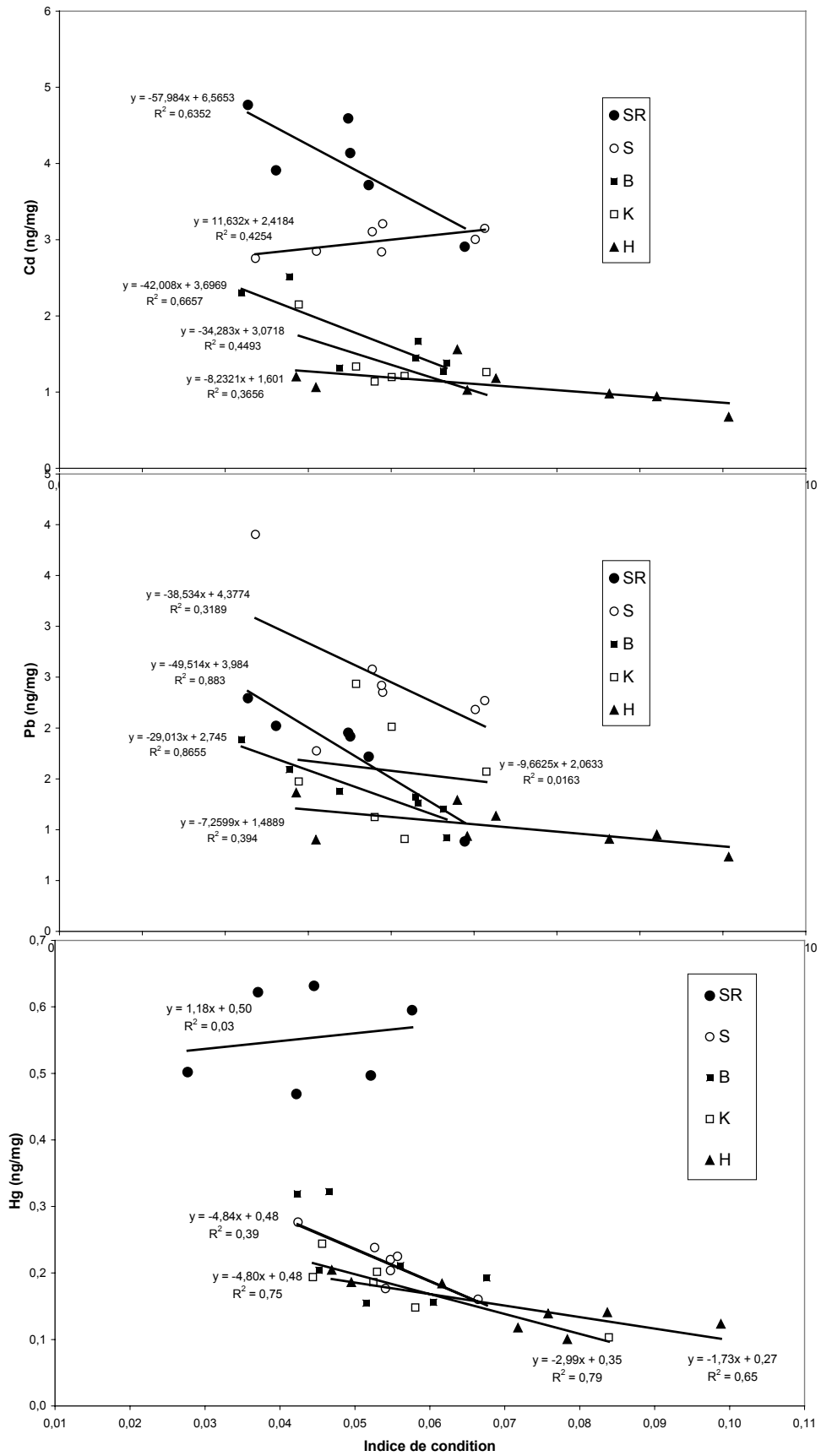


Fig. III.26 :. Relation entre les concentrations en métaux et l'indice de condition (IC) des brachidontes aux stations SR, S, B, K et H.

III.3.2.. Patelles

La présence de *Patella* sp. le long des côtes rocheuses libanaises a permis de prélever des échantillons dans les 9 stations choisies (figure III.16). A l'inverse du brachidonte, la patelle semble plus tolérante à la pollution engendrée par les égouts (Station A) et peut coloniser dans un temps relativement court les nouveaux substrats créés artificiellement (le cas de la station N). Les échantillonnages se sont déroulés, comme pour les brachidontes, à raison de 20 individus par stations (10 pour le dosage du Cd et du Pb et 10 pour le dosage du Hg), 4 fois par an et durant 2 ans, pour un total de 1284 individus analysés. Les quelques données manquantes que ce soit pour les patelles ou pour les brachidontes sont dues au choix tardifs de certaines stations (SR et K) ou bien à l'absence de spécimens à cause d'une pollution accidentelle (S).

Analyse de variance (ANOVA)

La signification des tests d'ANOVA a été explicitée dans la section concernant les brachidontes. Les résultats obtenus chez les patelles (tableaux III.5 à III.7) ont beaucoup de points communs avec ceux observés avec les brachidontes :

- les résidus sont relativement faibles ;
- des valeurs élevées et significatives de F concernant la station et l'indice de condition ;

On peut dans ce cas aussi conclure que le long du littoral libanais, les teneurs en métaux chez les patelles dépendent très fortement de la station considérée, donc des variations en apports le long du littoral, et de l'état physiologique de l'animal.

A la différence des brachidontes, on note que parmi les interactions testées (station-année-IC) l'interaction station-année est significative pour les trois métaux. Cela signifie que l'effet de la station n'est pas identique pour les deux années. Il est à relever aussi que l'effet « année » sur les concentrations en mercure chez les patelles est relativement moins significatif que pour les deux autres métaux (tableau III.7).

On peut conclure comme pour les brachidontes que les patelles sont des indicateurs de variations géographiques de la contamination métallique du milieu tout à fait pertinents. Cependant, l'état physiologique des animaux affecte significativement leur capacité de bioindicateur. La prise en compte des indices de condition (IC) pourra aider à affiner les interprétations des variations de concentration.

Facteur	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	F	Probabilité de F
Station	8	96.226	12.028	237.348	$<10^{-8}$
Année	2	1.789	0.894	17.648	$3.6 \cdot 10^{-7}$
Indice de condition (IC)	1	2.826	2.826	55.770	$<10^{-8}$
Station*Année	16	2.321	0.145	2.863	$1.6 \cdot 10^{-4}$
Résidus	606	30.711	0.051	-	-

Tableau III.5 : ANOVA sur les données de cadmium chez les patelles.

Facteur	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	F	Probabilité de F
Station	8	21.884	2.736	87.481	$<10^{-8}$
Année	2	1.611	0.805	25.752	10^{-8}
Indice de condition (IC)	1	2.649	2.649	84.726	$<10^{-8}$
Station*Année	16	2.0226	0.127	4.049	$2.2 \cdot 10^{-7}$
Résidus	605	18.919	0.031	-	-

Tableau III.6 : ANOVA sur les données du plomb chez les patelles.

Facteur	Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	F	Probabilité de F
Station	8	19.193	2.399	109.673	$<10^{-8}$
Année	2	0.512	0.256	11.711	10^{-5}
Indice de condition (IC)	1	1.071	1.071	48.945	$<10^{-8}$
Station*Année	16	2.821	0.176	8.059	$<10^{-8}$
Résidus	604	13.213	0.022	-	-

Tableau III.7 : ANOVA sur les données de mercure chez les patelles.

Cas du cadmium

Comme pour les *Brachidontes variabilis* les teneurs en Cd sont très élevées au niveau des Stations SR et S (figure III.27). Même dans la station B située à quelques km au sud de l'usine l'effet est bien ressenti et on enregistre une moyenne annuelle de 5.44 ng/mg (poids sec) de Cd. Les valeurs enregistrées dans les stations SR et S (7.74 et 8.69 ng/mg respectivement) sont comparables à des concentrations trouvées dans des stations contaminées en Italie et qui ont une moyenne de 8.8 ng/mg (Cubadda et al., 2001). Ces concentrations atteignent les valeurs de 2.41 ng/mg dans la station H et 2.51 ng/mg dans la station J, comparables à celles trouvées en Turquie dans des patelles de même taille au niveau d'endroits non contaminés (2.5 ng/mg pour des patelles de 34 mm) (Ramelow, 1985). Ces valeurs sont moins élevées que celles enregistrées dans des stations considérées comme non contaminées en Italie et qui varient entre 3.5 et 4.8 ng/mg (Cubadda et al., 2001). Des valeurs très faibles sont trouvées au niveau de la station Z (0.80 ng/mg) et de la station A (0.57 ng/mg). Aucune des références consultées n'a présenté des concentrations si faibles en Cd dans les patelles. Les variations naturelles des niveaux non contaminés semblent donc se situer entre des valeurs aussi faibles que 0.57 ng/mg jusqu'à 2 voire 3 ng/mg.

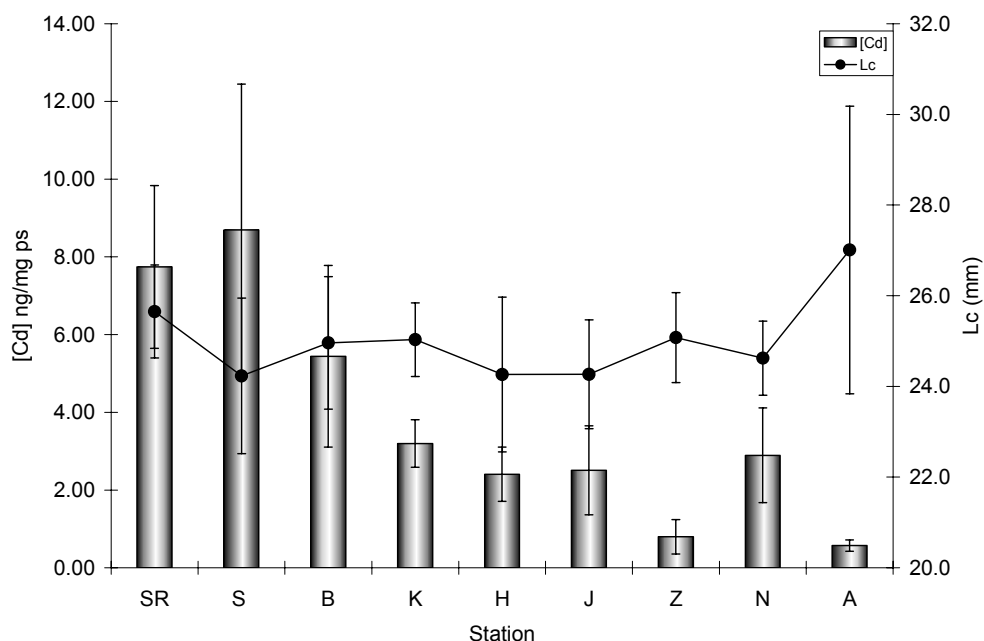


Fig. III.27 : Teneur moyenne de Cd chez les patelles dans les 9 stations. En axe secondaire d'ordonnées sont présentées les moyennes des longueurs des coquilles. Les écarts-types sont représentés par les segments.

Patella sp. a réagi de la même façon que *Brachidontes variabilis* envers la contamination par le Cd mais avec une plus forte amplitude étant donné leur mode de vie différent et l'affinité spéciale que possède la patelle vis-à-vis du Cd. Aux stations où le brachidonte est absent, la patelle a enregistré une concentration à la station N plus élevée qu'aux stations voisines (A et Z).

Le choix de patelles dont la taille ne s'écarte pas de plus de 4 mm, avec des moyennes oscillant entre 24 et 25 mm pour toutes les stations sauf A qui a une moyenne de 27 mm, a contribué à minimiser l'effet de la taille, qui comme on l'a vu peut être important sur la concentration en Cd. On remarque ainsi que les petites variations de taille qui existent au sein de la gamme choisie ne peuvent pas être à l'origine des variations de concentration observées. On remarque que les deux valeurs les plus faibles enregistrées dans les stations Z et A correspondent aux spécimens qui ont l'indice de condition le plus élevé, résultat logique étant donné que l'augmentation de l'indice de condition aboutit à une dilution des teneurs en métaux.

Cas du Plomb

Les concentrations moyennes à chaque station sont illustrées sur la figure III.28. La contamination est forte au niveau des grandes villes, privées jusqu'à maintenant, de stations d'épuration des eaux usées et surtout de ruissellement des rues comme la station J dans la baie de la ville de Jounieh et la station A à l'entrée nord de Beyrouth. Les stations SR et Selaata contaminées par le cadmium affichent des faibles valeurs de Pb en accord avec la moindre densité humaine de la région qui ne s'est pas développée à cause de la pollution atmosphérique générée par l'usine. Les concentrations en Pb à Selaata sont plus fortes qu'en SR, fait confirmé par les concentrations déjà trouvées dans l'eau et dans les brachidontes. La station de Jounieh présente de fortes valeurs qui peuvent résulter de l'activité humaine et la circulation automobile intense.

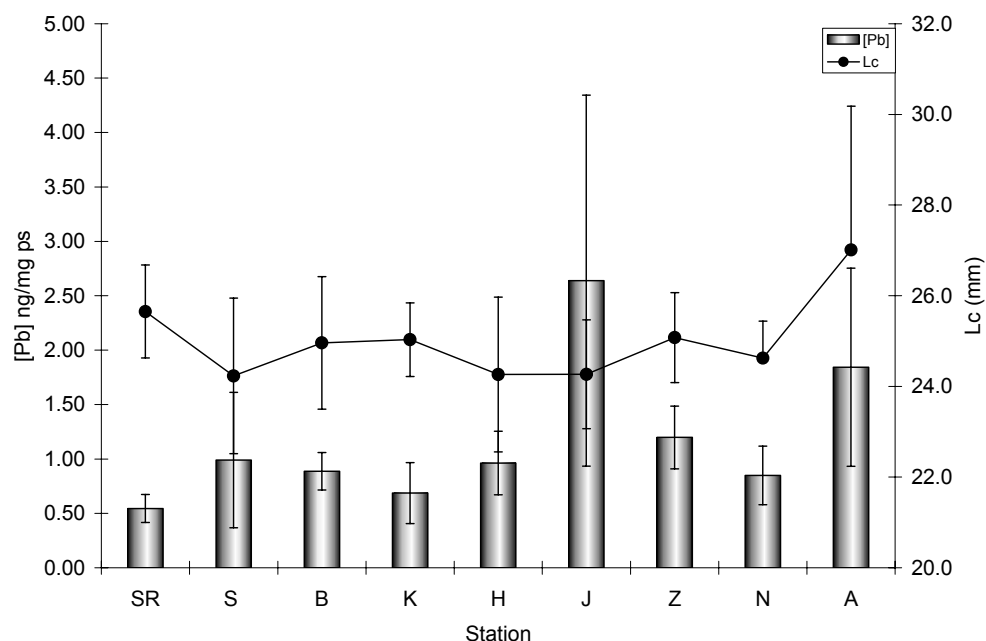


Fig. III.28 : Teneur moyenne de Pb chez les patelles dans les 9 stations. En axe secondaire d'ordonnées sont présentées les moyennes des longueurs des coquilles. Les écarts-types sont représentés par les segments.

A Zouk s'ajoute l'influence possible de la centrale thermique proche du lieu de prélèvement. Quant à Antélias, deux causes potentielles de la contamination sont présentes : l'influence du fleuve très contaminé en plomb (voir chapitre II) et la proximité du dépôt de Dora où de fortes contaminations ont été mesurées dans l'eau (42-320 ng/l), en plus de la présence de réservoirs de carburant dans la baie de Dora. Cette masse d'eau peut atteindre la station Antélias en raison des courants locaux (figure I.5). A ces deux causes s'ajoute la circulation automobile particulièrement intense à l'entrée principale de Beyrouth en provenance de toutes les régions situées au nord. Les valeurs annuelles moyennes enregistrées à Jounieh et à Antélias (2.64 et 1.84 ng/mg) sont supérieures aux valeurs enregistrées dans une zone portuaire contaminée en Italie (1.42 ng/mg) (Cubadda et al., 2001), mais voisines de celles enregistrées dans des zones polluées en Turquie (2.5 ng/mg) (Ramelow, 1985). Les stations les moins contaminées dont les teneurs en métaux sont inférieures à 1 ng/mg restent plus élevées que celles trouvées en Turquie (entre 0.2 et 0.6 ng/mg) et en Italie (entre 0.1 et 0.33 ng/mg). Cette différence peut s'expliquer par l'activité humaine très intense dans la zone de notre étude. La mise en évidence d'une région « pristine » (non contaminée par le Pb) est quasiment impossible à cause de la continuité des zones urbaines et de la circulation automobile tout le long de l'autoroute principale qui longe la côte ce qui facilite la propagation de la contamination en Pb en maintenant un niveau minimal assez élevé. D'autre part, les petites variations de taille durant les prélèvements ne semblent pas affecter les moyennes de concentrations en Pb. L'indice de condition ne semble pas devoir affecter les éléments d'interprétation géographique ci-dessus.

Cas du mercure

Les concentrations en Hg dans les patelles sont très faibles dans toutes les stations avec un maximum à la station SR (figure III.29). Ces valeurs sont de l'ordre de la moitié de celles enregistrées dans les brachiopodes.

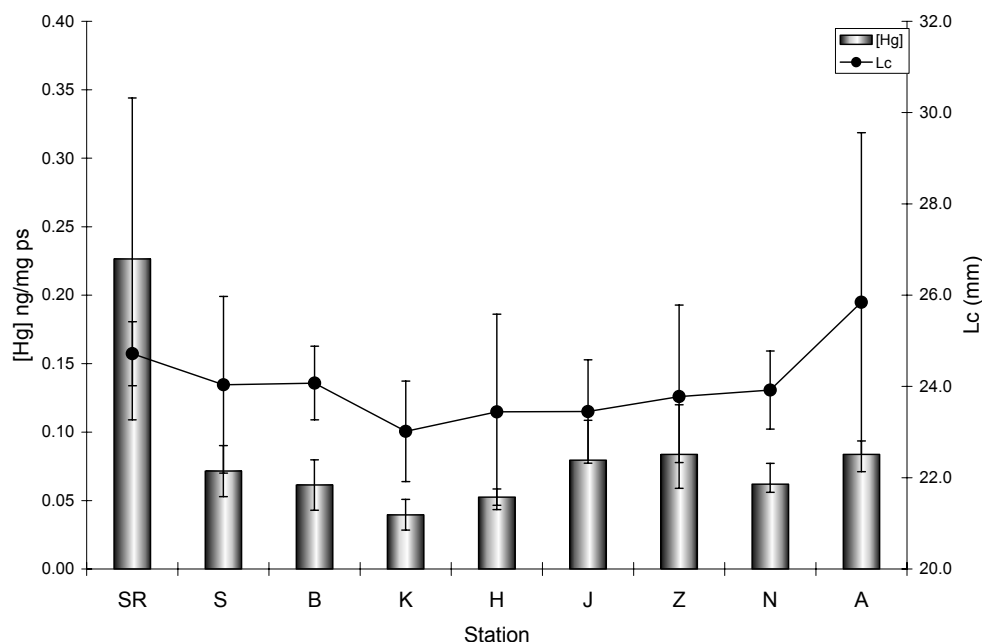


Fig. III.29 : Teneur moyenne de HgT chez les patelles dans les 9 stations. En axe secondaire d'ordonnées sont présentées les moyennes des longueurs des coquilles. Les écarts-types sont représentés par les segments.

Les niveaux de concentration en mercure dans les patelles et brachidontes s'accordent avec les faibles concentrations en Hg dissous enregistrées dans cette étude et plus généralement dans le bassin Est de la Méditerranée. Malgré les difficultés dans l'interprétation des sources de variation et la comparaison entre les stations engendrées par les faibles valeurs nous pouvons conclure que les stations K et H sont les moins contaminées par le Hg. L'information obtenue chez les brachidontes est corroborée par les résultats obtenus chez les patelles. Notons aussi les faibles écarts-types qui existent dans les stations (pour 8 échantillons de 10 individus chacun).

Comme pour les autres métaux les faibles variations de taille n'affectent pas les concentrations en mercure chez la patelle. Les variations enregistrées de l'indice de condition ne sont pas à la source des variations géographiques observées.

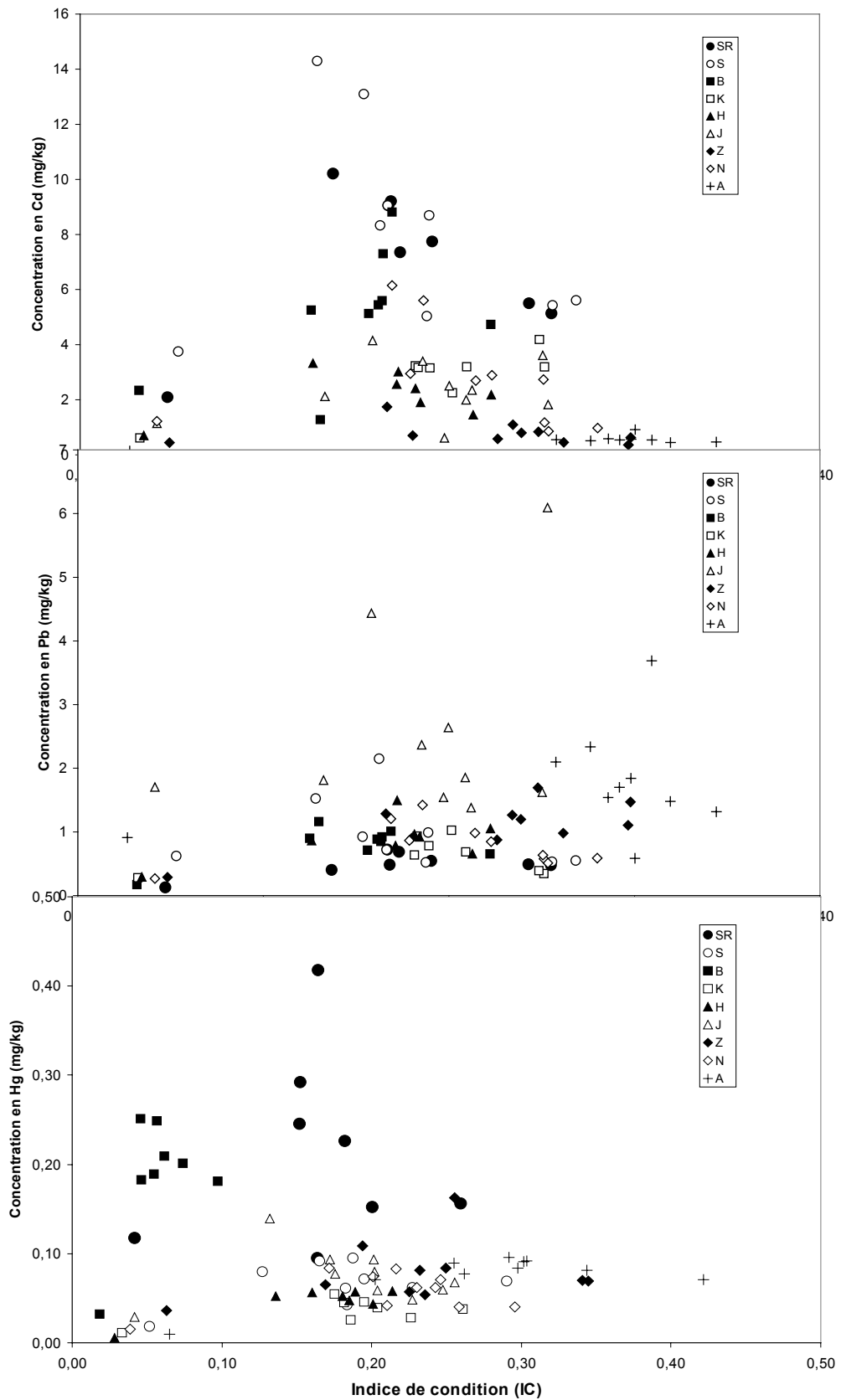


Fig. III.30. Concentrations en métaux versus l'indice de condition (IC) des patelles aux stations SR, S, B, K, H, J, N, et A.

Conclusions sur les patelles

Dans le cas de *Patella sp.*, l'influence de la station sur la concentration en cadmium est très bien enregistrée lorsqu'il existe une source de contamination. Ceci est bien illustré aux stations S et SR où la contamination par le Cd engendrée par les effluents de l'usine est mise en évidence par une augmentation sensible de la teneur en Cd dans les tissus de la patelle. Ces teneurs sont plus élevées que celles trouvées chez les brachidontes ce qui incite à favoriser l'utilisation de la patelle dans le « suivi » de la contamination par le Cd. Cet organisme semble le plus adapté à enregistrer des augmentations dans concentrations suite à des apports anthropiques minimes. Ce sont vraisemblablement des bioindicateurs quantitatifs plus « sensibles » au Cd.

L'usine de Selaata est une source majeure de la contamination par le Cd avec un effet qui est ressenti à plusieurs kilomètres aux alentours.

Le choix des tailles suivant une fourchette très étroite autour de 25 mm de longueur de la coquille a minimisé l'effet de la taille sur les concentrations et a permis par la suite de comparer les stations entre elles. Par contre, l'effet de l'indice de condition subsiste. Nous avons suivi la même démarche que dans le cas des brachidontes. Toutefois, l'absence de relation significative entre la teneur en métal et l'indice de condition, exclut la possibilité d'une correction (Fig. III.30).

CHAPITRE IV
LES BIOINDICATEURS QUANTITATIFS DITS
"ACTIFS"

CHAPITRE IV

LES BIOINDICATEURS QUANTITATIFS DITS "ACTIFS"

Après un état des connaissances sur la spongiculture, ce chapitre décrit l'optimisation de la méthode des transplants et son application à deux sites, celui de l'usine de phosphogypse de Selaata et celui du dépôt de Dora. Ainsi, les processus de contamination et de décontamination sont étudiés. L'utilisation en parallèle de dispositifs DGT et de mesures directes dans l'eau a permis de valider l'outil de biomonitorage que constitue les transplants de tissus d'éponge. Des leçons sont tirées pour l'opérationnalisation du modèle.

I. ETAT DES CONNAISSANCES SUR LA SPONGICULTURE

I.1. Les éponges au Liban

I.1.1. Historique

On sait que la pêche pour des fins commerciales des éponges a commencé au Liban à partir de 1750 (Obeid, 1962), et qu'ensuite, au temps de Rustem Pacha, gouverneur turc vers l'an 1876, les pêcheurs d'éponges étaient obligés de payer une taxe d'un dixième de leurs récoltes. Ces récoltes atteignirent leur apogée entre 1850 et 1885 au point que l'Emir Béchir avait même trouvé utile d'organiser à Batroun des concours des meilleurs plongeurs. Cependant, cette période de prospérité déclina ou bien à cause de la maladie spongique qui affectait alors tous les terrains spongifères le long de la côte libanaise, ou bien en conséquence des récoltes non contrôlées qui, d'année en année, détruisait les gisements. En dépit de sa très bonne qualité commerciale, la production annuelle des éponges des côtes libanaises et syriennes s'élevait pour l'année 1938 à quelques 4,5 à 5 tonnes occupant presque la dernière place dans la production méditerranéenne.

I.1.2. Ecologie et distribution

Les conditions écologiques au Liban semblent être très favorables pour le développement des éponges. La température de l'eau est peu variable; les amplitudes thermiques se rangent entre 26 et 28 °C pendant les mois d'été. Elles ne tombent pas plus bas que 17 °C pendant l'hiver. La salinité dans la Méditerranée orientale est très haute, s'élevant jusqu'à 39.4 PSU dans sa partie sud. Les courants dans la région sud sont forts et de direction constante vers l'est, c'est-à-dire vers les côtes libanaises et syriennes, en assurant en même temps un échange vif d'une eau bien oxygénée jusqu'à saturation (Obeid, 1962). Enfin, les marées ne changent les niveaux qu'entre 40 et 50 cm. Les fonds de la mer libanaise présentent de grandes diversifications dans le caractère des sols rocheux et sablonneux, abondants en falaises et détroits sous-marins à des niveaux divers (Sanlaville, 1977). Le tableau IV.1 donne les caractéristiques des sites où l'on trouve des éponges.

Ville	Profondeur (m)	Distance (km)	Récolte (tonne)
Tyr	50	2-4	2
Sidon	50	2-4	2
Damour	30	0.4	négligeable
Khaldé	10	0.01	négligeable
Beyrouth	6	0.3-0.4	2.5
Byblos	50	7	négligeable
Batroun	30-50	2	1.8
Anfa	30-50	1.5-2	négligeable
Kalamoun	30-40	0.5-1.5	négligeable
Tripoli	30-50	0.5-3	2.5

Tableau IV.1 : Caractéristiques des sites de pêche aux éponges (selon Obeid, 1962)

D'après des études réalisées par Kassis en 1967, une liste non définitive a été dressée et où figurent les espèces suivantes (tableau IV.2).

Espèces	Sites de collection		
	Ile des lapins	Tabarja	Beyrouth Ile de Sidon
<i>Agelas oroides</i>	+	+++	+++ -
<i>Alectona millari</i>	-	-	+++ -
<i>Axinella polypoides</i>	-	+++	- -
<i>Axinella damicornis</i>	-	-	- +
<i>Chondrilla nucula</i>	+++	-	- +
<i>Chondrosia reniformis</i>	+++	+++	+++
<i>Cliona copiosa</i>	++	-	- ++
<i>Cliona viridis</i>	-	+++	+++ ++
<i>Crambe crambe</i>	-	-	- +
<i>Dysidea etheria</i>	-	-	++ +
<i>Dysidea trepha</i>	-	-	++ +
<i>Haliclona cratera</i>	-	-	- +
<i>Ircinia sp.</i>	+	+++	+++
<i>Ircinia dendroides</i>	-	-	- +
<i>Ircinia oros</i>	+++	-	- -
<i>Leuconia sp.</i>	-	-	+++ -
<i>Pellina semitubulosa</i>	-	-	- -
<i>Petrosia ficiformis</i>	+++	+++	+++ ++
<i>Spongia officinalis</i>	+++	-	+ -
<i>Tyloderma sp.</i>	+++	+++	+++

Tableau IV.2 : Espèces d'éponges trouvées le long des côtes libanaises (+ fait référence à l'abondance)

1.1.3. La spongiculture

La plupart des essais de culture d'éponges ont été fondés sur leur grande capacité de régénération. Il suffit de couper une éponge en fragments pour que chacun d'entre eux, placé dans de bonnes conditions, se régénère et s'accroisse (Vacelet, 1985). C'est ce procédé, dit par bouturage ou par fragmentation, qui a été employé par la majorité des expérimentateurs et qui a souvent abouti à des succès techniques, sinon économiques. Une extension de ce procédé a été envisagée, mais jamais réalisée ; il s'agit de séparer les unes des autres les cellules vivantes d'une éponge, qui vont

ensuite se rassembler pour former une grande quantité de petites éponges. Ce procédé de multiplication par réorganisation, sorte de bouturage à l'échelle cellulaire, est loin d'être au point. Un troisième procédé enfin utilise la reproduction sexuée ; les jeunes éponges mises en culture seraient obtenues à partir des larves, recueillies sur des supports placés dans le milieu naturel ou obtenues *in vitro*. Cette spongiculture « par essaimage » a été infructueuse jusqu'à présent.

Principales expériences de spongiculture par bouturage

La première expérience connue a été réalisée dès 1862 à Lesina en Adriatique, par Schmidt assisté de Buccich. Leurs résultats ont été rapportés et commentés par Marenzeller (1883). Ils étaient les premiers à démontrer que ce type de spongiculture est réalisable. Cette première expérience en Méditerranée a été suivie par plusieurs autres réalisées sur les côtes américaines entre 1879 et 1898 par des exploitants ou des commerçants d'éponges (Vacelet, 1985). Le mauvais choix de localités et la corrosion des fils métalliques sur lesquels étaient placées les éponges, ont été les causes principales des échecs de ces essais (Moore, 1910b). Des expériences plus poussées furent alors entreprises par Moore et Floride en 1901. Elles ont mis au point une méthode de spongiculture sur supports placés sur le fond et l'essentiel de nos connaissances repose sur ces travaux (Moore, 1910a). Parallèlement aux travaux de Moore, de nouvelles expériences étaient entreprises en Méditerranée par Allemand-Martin (1906) qui a rapporté des données sur les possibilités de spongiculture, la croissance et la biologie de « l'éponge commune » (*Hippospongia communis*) en Tunisie. Aux Caraïbes et dans le Golfe du Mexique, des essais d'applications des méthodes de Moore se sont multipliés, parfois à une grande échelle. Les tentatives plus récentes ont été faites à moindre échelle. Des expériences japonaises aux îles Marshall entre 1940 et 1943 ont eu lieu à une époque politiquement défavorable (Cahn, 1948 ; Le Gall, 1950). Un essai en Tunisie de spongiculture sur fil a échoué à cause du vieux problème de corrosion (Heldt, 1951). Une autre tentative de culture en fil, mais employant un matériau plus adapté a été réalisé en Grèce à une grande échelle (Serbetis, 1963).

Récemment, les nouvelles techniques de plongées et les matériaux bien adaptés ont permis d'obtenir des taux de réussite très encourageants. Aux Philippines, la production des éponges est complètement due à l'aquaculture depuis plusieurs années. Au sud de l'Italie, où l'épidémie a causé des mortalités massives parmi les éponges, de nouvelles expériences sont prometteuses (Pérez, 2001). Des expériences similaires faites en France ont conduit à des résultats satisfaisants avec une augmentation de 100 à 200 % du volume de l'éponge et une mortalité inférieure à 20 % (Verdenal et Vacelet, 1990). Autres plantations sont aussi établies en Grèce avec un taux de réussite pour *Hippospongia communis* atteignant 100 % (Pronzato et al., 1998). De nouvelles tentations de culture *in vitro* ont aussi réussi. Cette technique consiste à élever des éponges dans des réacteurs où on fournit la nourriture algale à partir d'un autre réacteur destiné à sa production (figure IV.1)). Le but de ces expériences, outre l'intérêt scientifique, est la production biotechnologique de métabolites bioactifs comme l'arabinofuranosyladenine qui est un antiviral puissant (Muller et al., 1999).

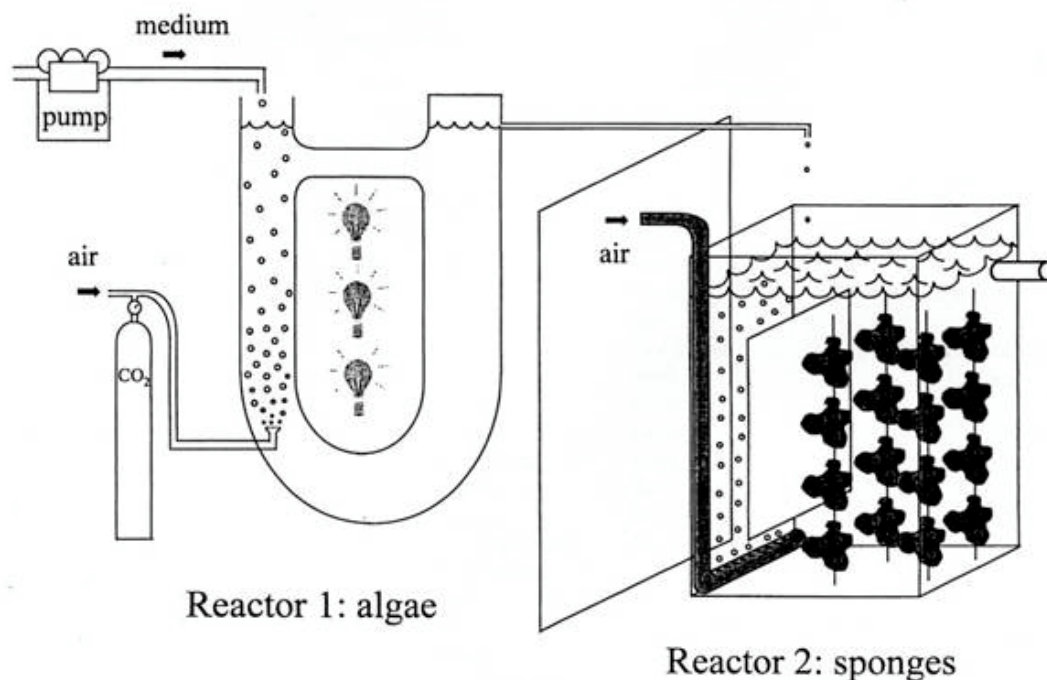


Fig. IV.1 : Conception pour culture d'éponge *in vitro* ; elle consiste en deux bioréacteurs aérés. Le premier pour une culture continue d'algues. Le trop plein du premier réacteur sert à alimenter le deuxième qui contient les éponges (d'après Osinga et al., 1999)

Techniques de bouturage en spongiculture

a) Traitement avant la mise en place des boutures

Ce traitement est de la plus grande importance. Il est évident que la bouture doit avoir subi un minimum de traumatismes. Or l'éponge est assez fragile et craint beaucoup les pressions et le manque d'oxygénation. Certains échecs sont imputables au manque de soins durant la récolte, le transport et le découpage. Lorsqu'elle est écrasée, même faiblement, au cours de la récolte, une éponge émet par les oscules un liquide blanchâtre (le lait) composé de cellules vivantes et cette émission est le signe d'une certaine désorganisation des tissus (Vacelet, 1985). Ainsi les expérimentateurs recommandent une récolte en plongée avec le minimum d'écrasement possible, le rejet des spécimens ayant subi une pression et le découpage avec un instrument bien aiguisé.

Pour le transport vers les lieux de plantation, les essais, en particulier ceux d'Allemand-Martin en Tunisie (1906), ont montré qu'il fallait éviter de le faire à température élevée. L'optimum pour *Hippospongia communis* serait de 15 °C. En revanche, le séjour de quelques heures en eau non renouvelée a des conséquences néfastes sur la survie ultérieure et sur la reprise des boutures. Pour le transport, on peut utiliser des bassins à eau de mer renouvelée placés sur le bord du bateau et protégés du soleil. Le découpage doit se faire sans écrasement des tissus et donc avec un instrument très tranchant. L'aiguisage ou le changement de lame doit être fréquent, en raison des organismes calcifiés présents dans beaucoup de spécimens.

b) Supports

Un système de fixation des éponges est indispensable. Des éponges arrivent parfois à vivre en étant libres sur le fond mais leur survie n'a lieu que dans des conditions

particulières et peu fréquentes. On peut distinguer deux grands types de systèmes de fixation : supports placés sur le fond et fils en pleine mer.

Le premier type qui correspond au mode de vie normal de l'éponge a beaucoup été employé par les chercheurs. Le système le plus au point est celui de Moore (1910a) : le support est un disque de ciment de 25 cm de diamètre et de 3 cm d'épaisseur, sur lequel la bouture est attachée par un fil passant par deux trous (figure IV.2).

La spongiculture sur fil, que l'on peut appeler « spongiculture suspendue », a été moins proche que la précédente du succès commercial, mais ceci pour des raisons techniques surmontables à l'heure actuelle. Cette méthode permet néanmoins une meilleure exposition aux courants et l'éponge peut absorber l'eau par toute sa surface. Elle permet aussi de s'affranchir de la nature du fond et d'éviter l'envasement.

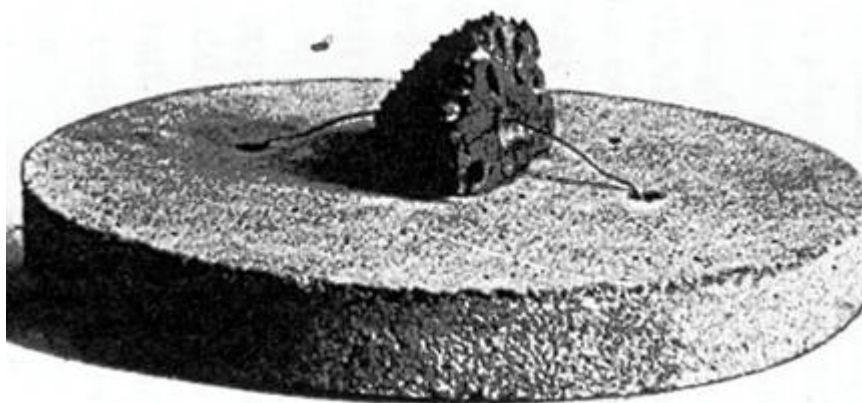


Fig. IV.2 : Support pour transplant d'éponge. Le morceau est fixé sur le support par un fil qui passe par deux trous (d'après Moore, 1908)

c) Conditions écologiques

Les expérimentateurs ont opéré presque toujours au voisinage de fonds spongifères. Ils n'ont généralement pas donné beaucoup de renseignements sur les conditions du milieu, mais ont signalé parfois les facteurs qui leur sont apparus favorables ou défavorables.

Pour la température, on a vu qu'il fallait éviter les opérations de mise en culture à température élevée. La température optimale de culture n'a pas été déterminée ni en Méditerranée ni le long des côtes américaines.

Plusieurs échecs sont dus en partie à des dessalures accidentelles. Dans quelques cas, les cultures ont été entreprises dans des zones semi-fermées qui se sont révélées défavorables : la croissance est plus rapide ou même n'a eu lieu qu'en présence de courants. Toutefois les installations doivent être protégées de fortes houles.

Les profondeurs où ont eu lieu les expériences ont été faibles, généralement inférieures à celles des éponges sauvages qui sont exploitées. Quand elles sont précisées, elles vont de 2.5 à 7 m en Méditerranée. L'influence de la profondeur sur le succès de la culture n'a pas été étudiée.

La nature du fond a évidemment plus d'importance en spongiculture de fond qu'en spongiculture suspendue. Moore (1910b) a constaté que le voisinage d'un herbier de phanérogames marines était favorable à la culture, peut être pour des questions de nourriture.

d) Cicatrisation et régénération

Dans une première phase après la mise en place, la bouture forme en 2 ou 3 jours un nouvel ectosome sur les surfaces découpées (Vacelet, 1985). La nouvelle surface prend en une quinzaine de jours la pigmentation en fonction de l'éclairement qu'elle reçoit. L'attachement de la bouture au support s'effectue en une quinzaine de jours, l'occlusion des grands canaux mis à nu par les sections est complète après un mois. La cicatrisation s'effectue dans les meilleures conditions si les boutures ne sont pas en contact direct avec le fond (Grawshay, 1939). Dans un deuxième stade, un nouveau système aquifère se met en place. Cette phase s'accompagne d'une régularisation de la forme avec arrondissement des angles. Une forme arrondie est en place au bout de 3 à 6 mois et c'est à partir de ce moment qu'une croissance importante commence.

1.1.4. Espèce choisie : Hippospongia communis (Lamarck, 1814): Classe des Demospongiae, Ordre des Dictyoceratida et Famille des Spongiidae

Eponge massive, à surface pourvue de conules très irrégulièrement dispersées. Un ectosome mince et généralement lisse recouvre les lacunes superficielles (figure IV.3). L'éponge est parcourue de grandes lacunes méandriiformes. Sa coloration varie du gris noirâtre au blanc jaunâtre en surface et souvent brun orangé à l'intérieur. Sa taille peut dépasser les 30 cm de diamètre. Elle est commune entre 0,5 et 30 m de profondeur et descendrait jusqu'à 80 m en Libye (www.fao.org). C'est la principale espèce exploitée actuellement. L'essentiel de la production provient de Tunisie ; ce pays a produit en 1984, 80.5 tonnes d'éponges, pour la plupart des *Hippospongia communis*.

Les études expérimentales sur les éponges s'accordent à considérer les éponges comme bioindicateurs potentiels de la contamination par les métaux traces pour les raisons suivantes:

- ce sont des organismes filtreurs très simples;
- leur distribution dans toutes les mers du globe et à différentes profondeurs ;
- ce sont des organismes sédentaires ou mêmes sessiles, alors représentatifs de la région à étudier ;
- les études ont démontré que les éponges accumulent le cuivre, le zinc et le cadmium et éventuellement d'autres métaux traces et ceci à cause du passage de larges volumes d'eau à travers leur corps ;
- les éponges sont tolérantes des niveaux de contamination assez élevés et offrent un matériel abondant pour les analyses.



Fig. IV.3 : *Hippospongia communis* (Lamarck 1814)

Récemment, quelques études sur la contamination du milieu marin ont été faites en utilisant les éponges comme échantillons à analyser. La nature sessile des éponges (le terme sessile implique que ces organismes sont fixés à la surface du substrat (Pérès, 1961)), leur répartition dans toutes les mers et pratiquement jusqu'à 5000 mètres de profondeur, ont incité les chercheurs à explorer la possibilité d'utiliser ces animaux comme bioindicateurs de la contamination chimique.

Une étude originale, réalisée par Batel et al. en 1993, a mis en évidence l'induction d'apoptose cellulaire par le méthylmercure (MeHg) et le TBT. L'expérience utilise des lymphoblastoïdes T humain et une éponge méditerranéenne, la *Geodia cydonium*. Les résultats obtenus sont similaires, chez les cellules humaines et les éponges: la fragmentation de l'ADN commence après 2 heures d'incubation à 5 μ M de MeHg.

En 1985, Patel et al. proposent de lancer un programme "Sponge Watch" en complément au "Mussel Watch" déjà existant. Dans sa proposition Patel s'appuie sur plusieurs arguments comme la capacité énorme des éponges à pomper l'eau. Cette capacité se situe entre 100 et 1200 ml/h.g (Vogel, 1977; Riisgard et al., 1993). Ce large volume passant à travers le corps d'une éponge implique que la plupart des cellules sont en contact direct avec le milieu externe. Ce qui explique encore la capacité de plusieurs espèces d'éponges à accumuler les métaux traces (Bowen et Sutton, 1951).

L'éponge *Halichondria panicea* utilisée par Olesen et Weeks (1994) a conduit à des résultats satisfaisants; la mortalité des éponges au laboratoire est inférieure à 1%. La corrélation entre la bioaccumulation du cadmium dans le corps et celle dans l'eau est significative ($p < 0.01$). Cette étude a confirmé que l'éponge *H. panicea* est capable d'accumuler le cadmium de l'eau de mer proportionnellement à sa concentration dans le milieu (figure IV.4).

Les travaux de Hansen et al. (1995) viennent appuyer les résultats précédents. En plus du cadmium, l'éponge a accumulé le cuivre. D'autres espèces comme la *Scypha ciliata* sont utilisées en Angleterre pour surveiller le largage de métaux traces par des récifs artificiels constitués par les déchets de stations thermoélectriques. Cette espèce est capable d'accumuler ces métaux traces et surtout le cadmium (Collins et al., 1994). En Croatie, l'éponge *Suberites domuncula* est utilisée comme bioindicateur de la pollution par le cadmium et les chercheurs suggèrent de l'utiliser pour d'autres métaux traces (Mueller et al., 1998). N'oublions pas qu'une exposition à de fortes concentrations en cadmium (5 µg/l) provoque une apoptose cellulaire chez les éponges (Wagner et al., 1998).

D'après nos relevés bibliographiques, *Hippospongia communis* n'a pas été utilisée comme bioindicateur quantitatif de la pollution par les métaux traces bien qu'elle soit présente dans tout le bassin méditerranéen et qu'elle remplisse la plupart des conditions pour être considéré comme bioindicateur. Nous avons décidé alors d'explorer dans une partie de cette thèse la possibilité de l'utilisation de cette espèce comme bioindicateur actif de la contamination.

1.1.5. Problématiques entourant le choix de l'éponge comme bioindicateur

Au cours des temps géologiques, et ceci depuis au moins le cambrien inférieur, les spongiaires ont eu une extension considérable dans les écosystèmes marins (Vacelet, 1979). Cette réussite persistante tient en grande partie à une organisation de base qui, malgré sa simplicité, leur a donné une place de choix dans la compétition alimentaire avec les animaux plus évolués et leur a permis de s'adapter aux changements des conditions trophiques. Dans les mers actuelles, l'importance quantitative souvent remarquable des éponges laisse présumer un rôle non négligeable dans les

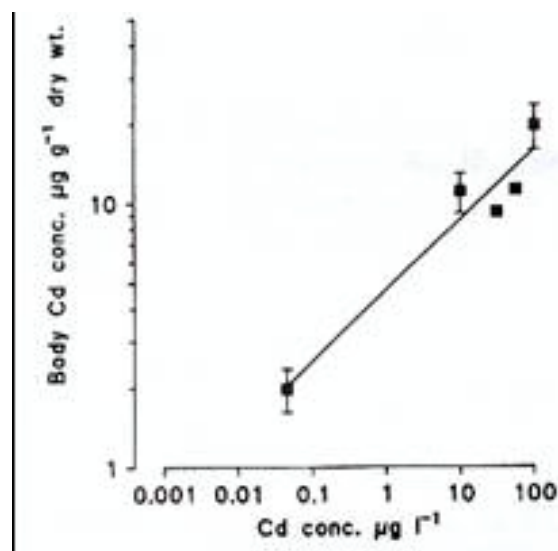
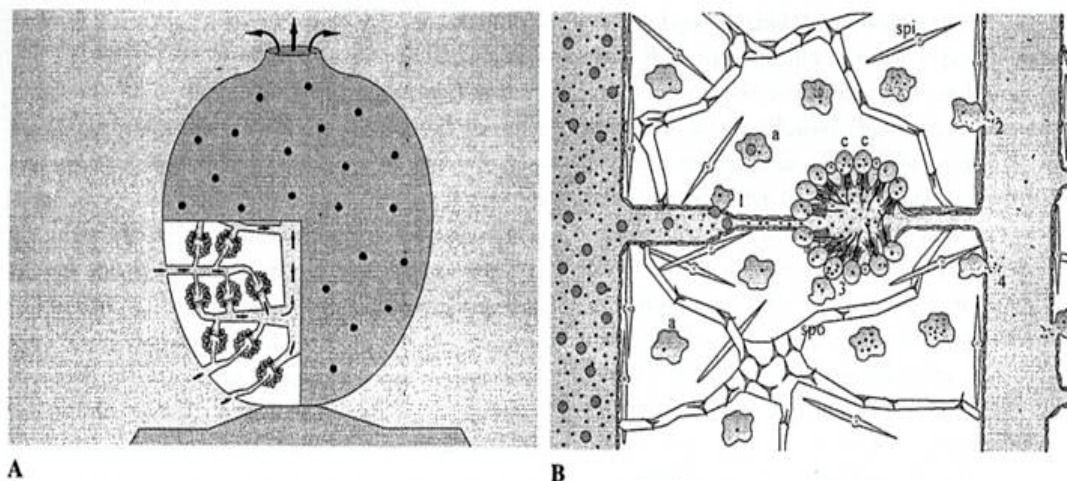


Fig. IV.4 : Teneur en Cd dans *H. panicea* exposée durant 14 jours à différentes concentrations de Cd dissous (d'après Olesen et Weeks, 1994)

peuplements benthiques. La biomasse des éponges est très variable suivant les milieux. Il existe de vastes étendus, principalement de fonds sableux ou vaseux, à peu près dépourvus de spongiaire. A l'inverse, dans certains types de peuplements favorables qui couvrent des surfaces plus grandes, les éponges représentent le groupe dominant et atteignent des biomasses très élevées, grâce à leurs avantages dans la concurrence pour la place disponible sur les substrats durs (Jackson, 1977). Ils sont ainsi très bien représentés en milieu littoral et peuvent devenir majoritaires dans des conditions de vie extrêmes, en profondeur, dans des endroits très oligotrophes (e.g. les grottes sous-marines) ou au contraire eutrophes.

Dans le faciès à *Corallium rubrum* des grottes semi obscures de la Méditerranée, les éponges constituent 48% de la biomasse totale, soit 236 g/m² en poids sec, dans le faciès à *Corallium rubrum* des grottes semi-obscures (True, 1970). Dans les grottes superficielles, les éponges recouvrent parfois la totalité du substrat et même constituent plusieurs strates (Sara, 1970).

Fig. IV.5 : Morphologie et physiologie de l'alimentation chez l'éponge. (A) Apparence globale en forme de vase avec plusieurs petits orifices (ostia) inhalants et un grand orifice de



sortie (osculum). En microscopie (B) une couche de cellules plates, les pinacocytes couvre la face interne des canaux. Des cellules flagellées (c) les choanocytes génèrent un courant à l'intérieur de l'éponge. Les grosses particules sont phagocytées (1) par les archaeocytes (a) et les parties indigestes sont larguées dans les canaux (2). Les petites particules sont piégées par les choanocytes. Elles sont digérées puis transférées vers les archaeocytes (3) qui continuent leur digestion et libèrent les parties indigestes dans les canaux (4)

Ces animaux sessiles sont des filtreurs actifs très puissants qui présentent une organisation très originale (figure IV.5). L'eau est aspirée à travers une multitude d'orifices de petite taille, les pores inhalants, et circule ensuite dans un réseau de canaux jusqu'à des cavités tapissées de cellules appelées choanocytes et spécialisées dans la création de courants et la rétention des particules. Après son passage dans ces chambres choanocytaires, l'eau est rejetée dans un réseau collecteur de canaux exhalants aboutissant à des ouvertures de plusieurs millimètres de diamètre, les oscules. Ce système aquifère très perfectionné leur confère la capacité de filtrer un volume d'eau égal à leur propre volume en 10 à 20 secondes.

Les phénomènes de nutrition chez les éponges reposent sur la filtration d'une importante quantité d'eau et la rétention des aliments qu'elle contient. Les résultats de Reisswig (1974) obtenus par enregistrements *in situ* chez trois espèces des récifs de la Jamaïque, *Mycale sp.*, *Tethya crypta* et *Verongia gigantea*, montrent que la quantité d'eau filtrée varie suivant l'espèce entre 0.053 et 0.21 ml/sec et par /ml d'éponge. L'efficacité de rétention des divers types de matériaux nutritifs contenus dans l'eau de mer a été étudiée, chez ces 3 espèces. Elles retiennent 80 % des particules de 0.3 à 50µm. L'efficacité de rétention est particulièrement bonne (96 %) pour les bactéries, elle tombe à 35 % pour les particules de très petite taille. Ces petites particules et les bactéries sont retenues par les choanocytes, tandis que les particules trop grandes pour passer dans ces dernières sont capturées par les pinacocytes des canaux inhalants. La question se pose sur l'utilisation par les éponges des matières organiques dissoutes. L'ensemble des matières organiques dissoutes et des colloïdes représente plus de 95

% de la matière organique totale des océans, et la possibilité de les utiliser est donc extrêmement importante (Vacelet, 1979). On a montré que la plupart des invertébrés marins, y compris les éponges, pouvaient se comporter comme des osmotrophes et non pas seulement comme des phagotrophes, mais la part réelle prise par les matières organiques dissoutes est encore mal connue. Par contre, les bactéries sont des osmotrophes exclusives, et transforment les matières organiques dissoutes en matériel vivant particulaire avec un très bon rendement. On estime maintenant que ce rôle d'intermédiaire entre matériel dissous et organismes bactériovores est une des principales fonctions de ces bactéries. Les bactéries sont ainsi consommées soit directement par les invertébrés à filtre assez fin, soit après adhésion sur des particules détritiques de plus grande taille.

Compte tenu de leur mode de vie, ces organismes sont des candidats naturels pour une participation à l'élaboration de grilles de qualité. Plusieurs études ont déjà montré le potentiel de certains représentants de ce phylum à accumuler divers xénobiotiques ou à exprimer des réponses biologiques à une perturbation anthropique. Pour l'étude de la biodisponibilité des contaminants dans l'environnement marin, ces organismes offrent plusieurs avantages qui peuvent les rendre complémentaires des organismes sentinelles qui sont aujourd'hui les plus utilisés. Leur capacité à capter des particules de toutes tailles et même des matières dissoutes leur confère la possibilité d'accumuler tous les types de polluants/contaminants issus de différentes sources, proches ou lointaines. Contrairement à celle des métazoaires supérieurs, la différenciation tissulaire des spongiaires est peu élaborée. Ces organismes ne présentent ni organes ni vrais tissus. De ce fait, l'accumulation de xénobiotiques et les réponses biologiques que leur toxicité génère doivent être mesurables de la même manière dans tout le corps de l'animal. On ne connaît pas chez ces organismes de variations importantes de la charge pondérale en fonction de la saison de reproduction. Enfin, leur organisation très simple et leur capacité de régénération après bouturage en font des organismes particulièrement bien appropriés pour les expérimentations en aquarium ou *in situ*.

Dans ce chapitre on traite de l'utilisation du brachidonte et de la patelle, en tant que bioindicateurs quantitatifs passifs de la contamination par le Cd, Pb et Hg au sein d'un réseau national d'observation. Cette étude comprend, outre les mesures quantitatives 4 fois par ans et durant 2 années consécutives, le traitement de données conduisant à élucider les variations des teneurs en relation avec la taille, la saison et l'emplacement géographique.

Le chapitre IV sera consacré aux travaux sur les éponges en tant que bioindicateurs actifs dans les zones où les deux premières espèces ne sont pas disponibles. Ce genre d'utilisation fait appel à la technique de transplantation qui sera décrite.

II. MATERIEL ET METHODES

Après les épidémies de 1986 et de 1996 qui ont ravagé les exploitations spongifères dans le bassin méditerranéen, les stocks ont commencé à se reconstituer de nouveau. Le site SR dans la région de Hannouch au nord de la ville de Batroun est historiquement connu par sa richesse en éponges. Ceci nous a poussé à explorer les fonds marins en quête de l'espèce *Hippospongia communis*. Nous avons alors constaté une reprise massive de la croissance de la population à partir de 2 mètres de profondeur (figure IV.6). D'autres espèces sont aussi observées comme *Axinella damicornis*, *Chondrilla nucula*, *Petrosia piciformis* et *Ircinia* sp. (figure IV.7). Nous avons choisi l' *Hippospongia communis* comme matériel expérimental vu sa résistance au stress de l'implantation (expériences déjà réalisées avec succès par Allemand-Martin), son abondance dans le site et sa taille capable de fournir une quantité suffisante pour les analyses. De plus, le site SR est déjà bien documenté en ce qui concerne la teneur en métaux dans les brachidontes et patelles mais aussi dans l'eau durant les sorties littorales.



Fig. IV.6 : Repeuplement du fond marin dans la station SR, par les éponges (*Hippospongia communis*)

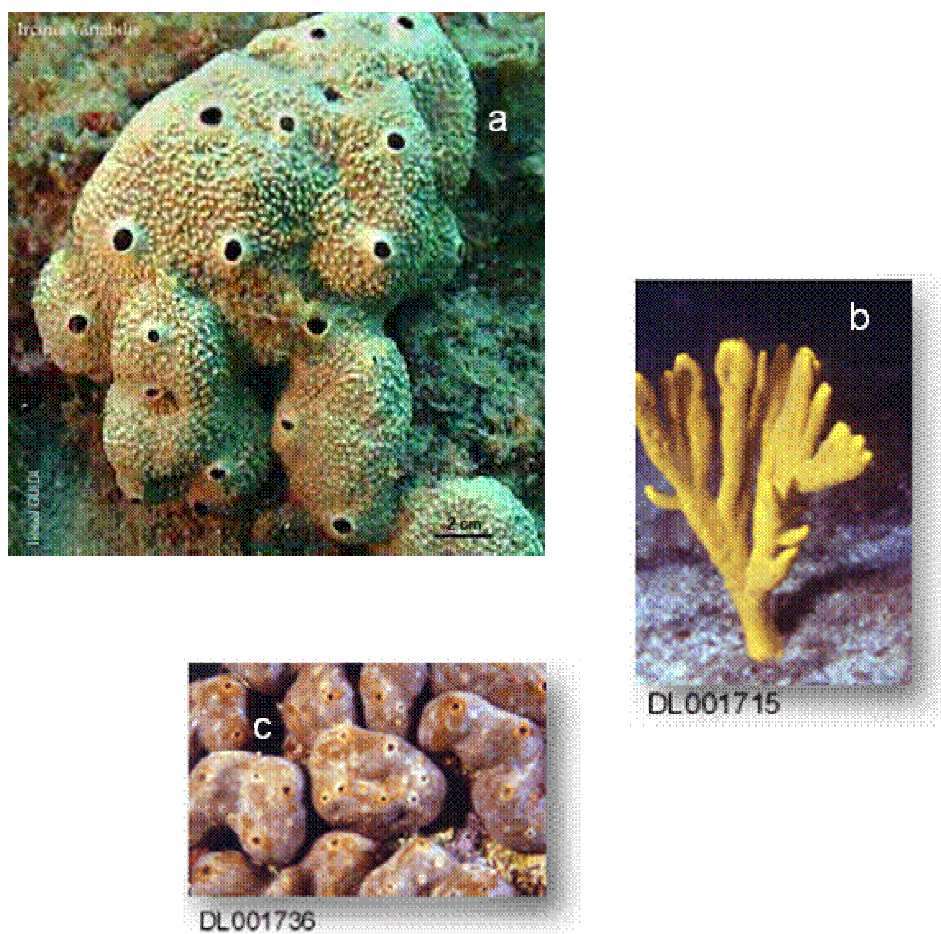


Fig. IV.7 : Photographies de différentes espèces d'éponge rencontrées dans la station SR ; (a) *Ircinia variabilis*, (b) *Axinella damicornis*, (c) *Chondrilla nucula*

L'expérience de transplantation s'est déroulée de la façon suivante :

II.1. D'un site moins pollué vers un site plus pollué (de la station SR à U)

Les spécimens entiers d'*Hippospongia communis* sont prélevés en plongée à une profondeur allant de 4 à 12 mètres à l'aide d'un scalpel. Nous avons pris soin de pratiquer la coupure le plus proche possible de la base de l'éponge tout en enlevant parfois des morceaux de la roche afin de diminuer au maximum la surface de cicatrisation. Nous avons évité aussi l'écrasement des spécimens suite à des pressions au moment de la coupure. Les échantillons sont mis dans un filet à gros trous et de grande taille afin d'éviter l'entassement. Une fois cette opération est achevée, le sac est transféré directement dans une mare, suffisamment large et profonde où l'eau est continuellement renouvelée par l'action des vagues, localisée tout près du bord (figure IV.8).



Fig. IV.8 : Petite mare qui sert pour le travail de bouturage et d'accrochage au fil de suspension. Elle est assez large et profonde et continuellement renouvelée par l'eau de mer

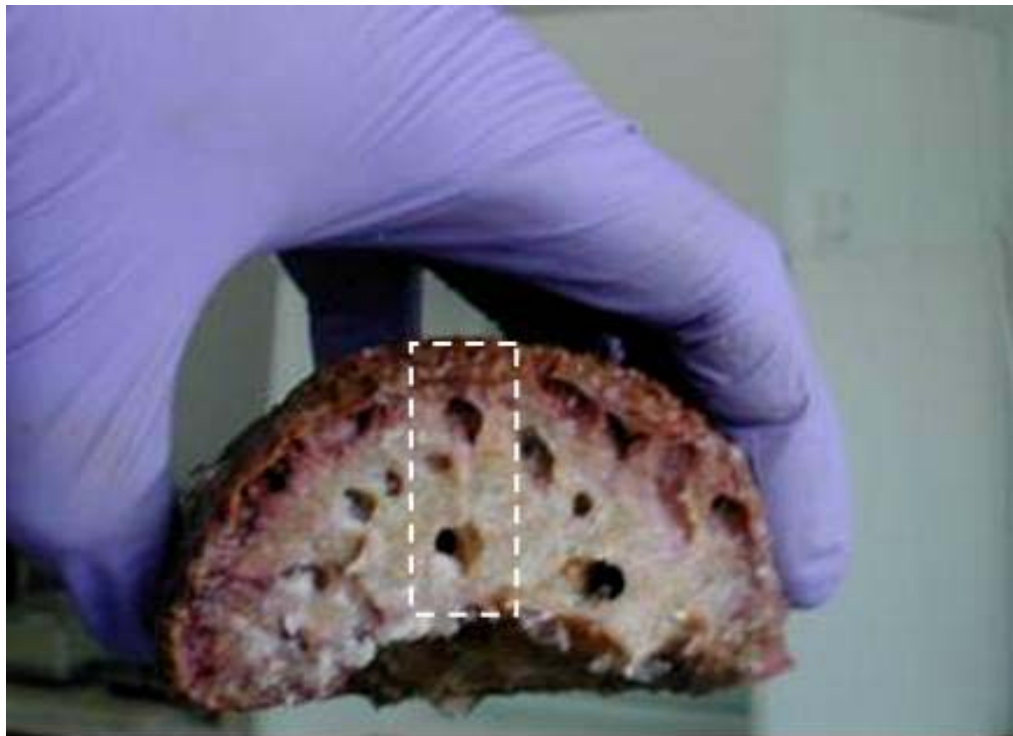


Fig. IV.9 : Plan de coupure de morceaux destinés aux analyses des métaux

Le temps de transfert du sac n'a pas dépassé une seconde. Une fois dans la mare, on a pu couper, sous l'eau et grâce au scalpel dont on change fréquemment la lame, un petit morceau de tissu suivant un axe allant de la périphérie vers la base en passant par le centre de l'animal (figure IV.9). Ce morceau, coupé bien sûr sans exercer une pression sur l'animal, est mis dans un sac en plastique bien lavé et numéroté et transmis dans une boîte frigorifiée, il sera utilisé pour déterminer la teneur initiale en métaux.

Chaque spécimen coupé est mis dans un petit filet en plastique numéroté à larges trous et suffisamment robuste pour résister aux vagues, au poids de l'animal et à la déposition des matières en suspension durant le temps de transplantation (figure IV.10).



Fig. IV.10 : Filet de suspension numéroté avec possibilité de fixer les DGT en parallèle.

L'utilisation des ces filets (pour la première fois) présente deux avantages sur les fils métalliques utilisés auparavant : i) elle supprime le danger de déchirures incomplètes des tissus de l'animal qui provoquent aux meilleurs des cas une nécrose qui conduit à la mort ou des déchirures complètes qui mènent à sa perte, ii) elle élimine la possibilité de contamination des tissus par les métaux provenant du fil métallique. On prépare ainsi 10 échantillons qu'on attache sur une corde en plastique avec un intervalle de 30 cm. Cette corde est fixée au sol à l'aide d'un poids, le premier animal se trouvant à 70 cm du fond marin. De l'autre bout de la corde une bouée, dont le volume est étudié de façon à ne pas soulever le poids, est fixée à un mètre du dernier spécimen. La corde, le poids et la bouée sont transférés dans l'eau ; le poids est posé à 15 mètres de profondeur, la bouée se trouve ainsi à 4.70 m en dessus donc à 10.30 m de la surface (figure IV.11).



Fig. IV.11 : Les transplants in situ ; on remarque les DGT fixés au même niveau que les filets contenant les éponges

Après 3 jours passés dans la station SR, donc au niveau de l'emplacement initial, la corde est détachée du lest et le système est transféré dans un bassin rempli d'eau de mer à bord d'un bateau. Cette eau est constamment renouvelée durant le transfert vers le site de Selaata qui n'a pas duré plus qu'une heure. Durant ce transfert on a pu remarquer un début de cicatrisation au niveau de l'ectoderme incisé, la majorité des spécimens se comportait bien. Une fois sur le site on fixe la corde sur un nouveau lest posé sur un fond de 9 mètres ; la bouée se trouve ainsi à 4.30 m de la surface de l'eau. Après 15 jours, le dispositif est sorti de l'eau et les spécimens sont stockés dans une boîte frigorifiée. De retour au laboratoire, on constate la mort de 2 éponges, soit un taux de réussite des transplants de 80 %. Les éponges saines présentent un haut degré de cicatrisation démontré par le développement de plusieurs couches d'ectoderme et un début de régénération marqué par l'occlusion des grands canaux aquifères (figure IV.12). On découpe, comme précédemment, des morceaux destinés aux différentes analyses pour les mettre au congélateur. Dorénavant ces échantillons seront traités et analysés suivant les méthodes d'analyses des organismes marins décrites précédemment (Annexe II).



Fig. IV 12 : Coupe transversale d'une éponge fraîchement coupée (à gauche) et sa cicatrisation après 15 jours (à droite)

II.2. D'un site plus pollué vers un site moins pollué (de la station SR à M)

Malgré la distance séparant la station SR de celle de Selaata, l'effet des usines reste considérable comme on a pu démontrer dans le chapitre précédent. Les organismes prélevés dans SR présentent, eux aussi, des teneurs élevées en métaux traces. Cette station peut alors être considérée comme plus contaminée que celle de Madfoun (M) à 7 km au sud de Selaata. Cette petite baie a été choisie à cause de l'absence présumée de sources de contamination, comme les usines, les zones urbaines et les égouts. La proximité de cette station de la station d'origine, SR (quelques km) est un avantage en raison de la diminution du temps de transfert. Le processus de prélèvement et de transplantation est le même que le cas précédent. La durée de l'expérience est aussi la même. La seule différence est l'utilisation de « DGTs eau » en parallèle avec les éponges afin de comparer les teneurs enregistrées par les DGTs à celles trouvées dans les éponges. Les DGTs sont fixés sur le filet abritant chaque éponge. Après 3 jours à la station SR tout le dispositif est transféré à Madfoun ; les morceaux d'éponges sont prélevés et les DGTs sont enlevés, rincés et stockés suivant la méthode de Davison (1995). Dix (10) nouveaux DGTs sont fixés sur les filets. Les 2 dispositifs supplémentaires seront prélevés après 3 jours à Madfoun et ceci pour laisser les nouveaux DGTs pendant la même durée que les 8 DGTs utilisés en SR. Les 8 autres resteront fixés sur les filets durant la durée de l'expérience (15 jours). On pourra, d'un côté comparer les sites entre eux à l'aide des DGTs déployés 3 jours dans chaque site et de l'autre comparer la réponse des DGTs à celle des éponges. Le schéma de la figure IV.13 résume les différentes opérations des deux expériences.

Dans toutes les expériences on a pris soin de noter le pH, la température et la salinité des milieux utilisés pour réaliser le travail. Pour le deuxième cas on a analysé aussi la concentration en phosphate dans l'eau, qu'on a considéré comme indicateur de la propagation de l'effet de l'usine de Selaata.

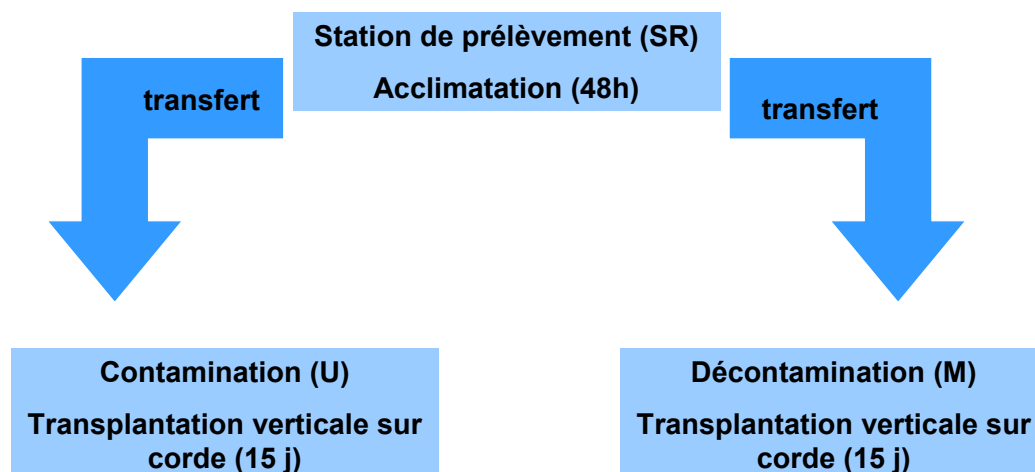


Fig. IV 13 : Représentation schématique de l'expérience de transplantation d'éponges

III. RESULTATS

Avant d'utiliser les éponges comme espèces bioindicatrices quantitatives actives de la contamination par le cadmium, le plomb et le mercure le long des côtes libanaises nous avons voulu étudier deux types de variabilité inhérente à l'organisme que l'on peut rencontrer dans les tissus des espèces sauvages: l'effet de la taille des organismes et l'effet de la position de l'échantillon de tissu utilisé au sein de l'animal. Nous exposons d'abord les résultats de cette pré-étude avant de présenter les informations obtenues grâce aux transplants.

III.1. Variabilité intra-espèce

III.1.1. Matériel et méthodes

Effet de la position ou effet de « couche »

Deux éponges provenant de la station SR, appartenant à l'espèce *Hippospongia communis*, ont été utilisées pour rechercher les variations qui peuvent exister dans les concentrations en métaux traces métaux (Cd, Pb et Hg) entre les différentes couches des éponges (âge des tissus). La première éponge a été prélevée en 2001 et la deuxième en 2002. Après nettoyage externe avec l'eau de mer provenant du même endroit on procède au découpage au moyen d'une lame en acier inoxydable bien nettoyée (figure IV.14a). La découpe se fait suivant un axe AB. Une autre section est pratiquée à un intervalle de 5 mm dans un axe parallèle à AB donnant ainsi une tranche de 5 mm d'épaisseur représentant les parties superficielle, médiane et basale. On découpe cette tranche suivant des directions radiales donnant ainsi 10 segments de 5 mm de large et passant par les 3 parties principales (figure IV.14b) (5 segments destinés à l'analyse du Cd et du Pb et 5 à l'analyse du Hg). Chaque segment a été ensuite découpé en 3 morceaux représentant chacun une partie de l'éponge. Ces échantillons sont numérotés et traités et analysés comme les échantillons de patelles et de brachidontes (Annexe II).

Effet de la taille

Cinq (5) spécimens sont prélevés dans la station SR où l'on a observé une abondance en *Hippospongia communis*. Les tailles respectives sont mesurées au laboratoire :

longueur, largeur et épaisseur ou hauteur. Les prélèvements d'échantillons sont pratiqués suivant la méthode décrite ci-dessus, et les analyses de métaux suivant celle utilisée pour les organismes marins.

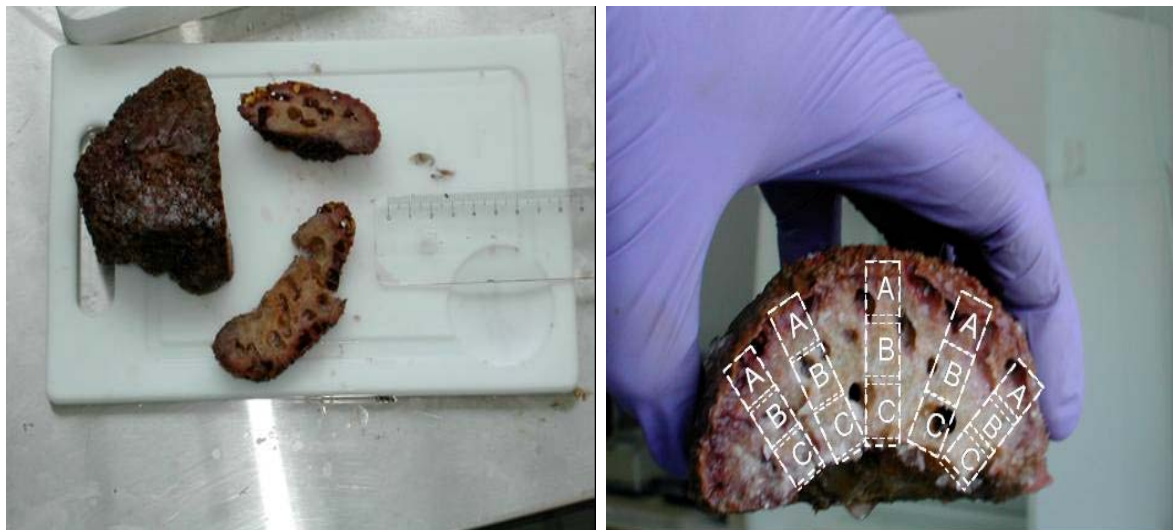


Fig. IV.14 : (a) Coupure d'une tranche d'éponge à gauche et (b) à droite un plan de coupe transversale de 5 répliquats destinés aux analyses des métaux dans les différentes couches

III.1.2. Résultats et discussion

Effet de « couche »

L'analyse des morceaux provenant des différentes couches de la même éponge montre que la concentration en Hg et Cd est pratiquement constante quel que soit la partie considérée (tableau IV.3). Cependant, on constate une différence de concentration en plomb qui va en augmentant de la couche superficielle vers la partie basale de l'éponge (figure IV.15). Sachant que les tissus les plus profonds de l'éponge sont les plus anciens, cette accumulation pourrait être en relation avec l'âge.

Echantillon	2001			2002		
	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Hg (mg/kg)	Cd (mg/kg)	Pb (mg/kg)	Hg (mg/kg)
PERIPHERIE						
Périphérie	3.13	1.09	0.39	1.96	1.41	0.36
	2.80	0.56	0.37	2.22	1.32	0.43
	2.33	0.69	0.38	2.20	1.44	0.37
	2.82	0.53	0.40	2.23	1.60	0.33
	3.26	0.65	0.46	2.71	2.10	0.28
Moyenne	<u>2.87</u>	<u>0.70</u>	<u>0.40</u>	<u>2.26</u>	<u>1.57</u>	<u>0.35</u>
Ecart-type	<u>0.36</u>	<u>0.23</u>	<u>0.04</u>	<u>0.27</u>	<u>0.31</u>	<u>0.05</u>
MILIEU						
Milieu	2.76	1.59	0.46	1.74	3.30	0.33
	2.68	1.76	0.38	2.47	3.68	0.26
	2.42	3.83	0.42	2.75	5.73	0.52
	2.79	2.16	0.43	2.98	5.06	0.44
	2.90	1.55	0.44	3.01	7.51	0.51
Moyenne	<u>2.71</u>	<u>2.18</u>	<u>0.43</u>	<u>2.59</u>	<u>5.05</u>	<u>0.41</u>
Ecart-type	<u>0.18</u>	<u>0.95</u>	<u>0.03</u>	<u>0.52</u>	<u>1.69</u>	<u>0.11</u>
BASE						
Base	3.00	5.28	0.40	2.15	10.80	0.46
	3.29	6.11	0.46	2.45	14.23	0.39
	3.05	7.79	0.43	2.28	17.93	0.41
	2.58	4.85	0.45	2.75	14.69	0.44
	2.90	4.37	0.39	2.67	14.82	0.41
Moyenne	<u>2.96</u>	<u>5.68</u>	<u>0.43</u>	<u>2.46</u>	<u>14.49</u>	<u>0.42</u>
Ecart-type	<u>0.26</u>	<u>1.34</u>	<u>0.03</u>	<u>0.25</u>	<u>2.54</u>	<u>0.03</u>

Tableau IV.3 : Distribution des métaux dans les tissus de l'éponge en fonction de leur distance à la base

Effet de taille

Quoique l'on observe une variation d'un facteur deux dans les teneurs en Cd suivant les échantillons, ces variations ne sont pas liées à la taille de l'animal et ceci dans les trois parties tissulaires. Le Hg ne varie pas non plus par rapport à la taille ni par rapport aux différentes parties du corps de l'éponge. Les différences de concentration en mercure entre les éponges sont très minimales (tableau IV.4).

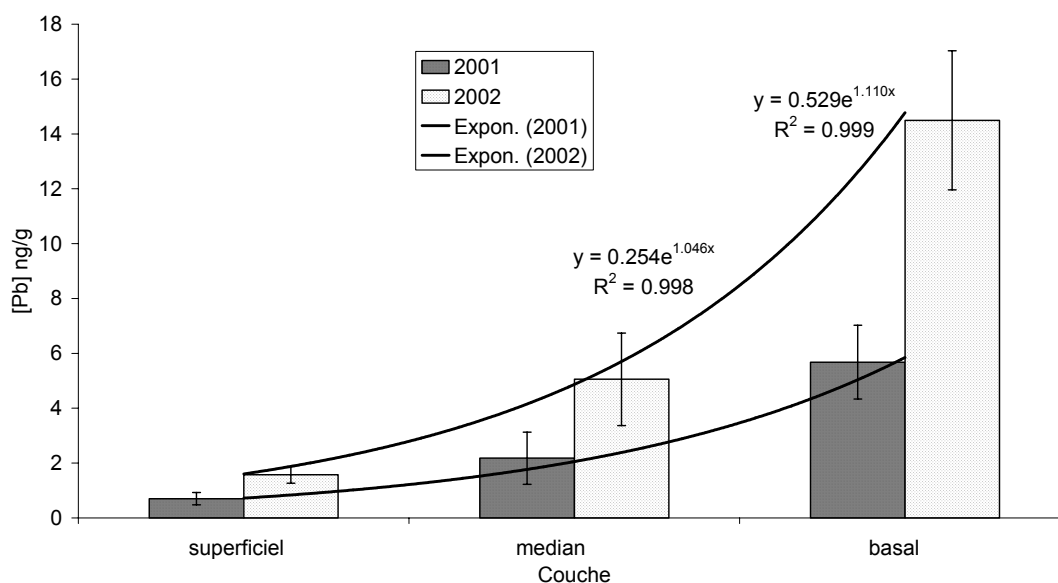


Fig. IV.15 : Evolution de la concentration en Pb dans les différentes couches d'éponges prélevées en 2001 et 2002)

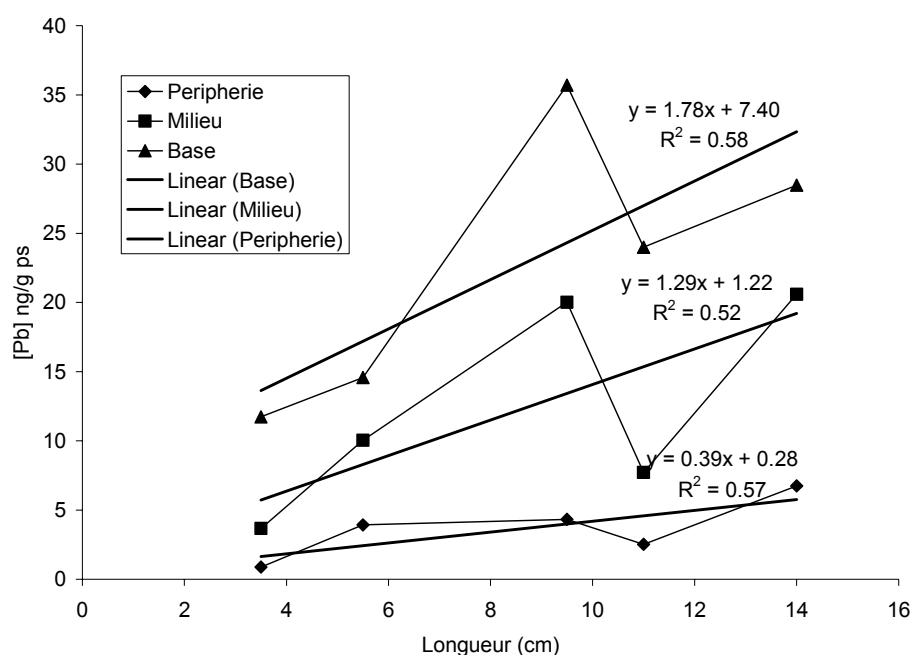


Fig. IV.16 : Concentration en Pb dans différentes couches de 5 éponges de taille croissante ; On remarque l'augmentation de la pente des droites en passant de la couche superficielle à la couche basale

Par contre dans le cas du Pb, outre la variation, déjà démontrée, existant entre les teneurs dans les différentes couches de tissus, les concentrations augmentent avec l'augmentation de la taille des individus sauf pour l'échantillon 3 qui présente une concentration très élevée en Pb (figure IV.16). On remarque aussi un effet combiné des deux sources de variation. L'augmentation de concentration de la périphérie vers la partie basale est d'autant plus marquée que l'on a affaire à des éponges plus

grandes (figure IV.16). Cela suggère que l'accumulation dans les tissus basaux est de plus en plus importante avec l'âge de l'éponge.

	Echantillon	L	I	H	Cd	Pb	Hg
		cm	cm	cm	ng/g	ng/g	ng/g
PERIPHERIE							
Périphérie	1A	3.5	3	1.3	2.11	0.88	0.42
	2A	5.5	5.5	2.5	1.21	3.93	0.34
	3A	9.5	7	3.2	1.36	4.33	0.45
	4A	11	9	4	1.69	2.52	0.45
	5A	14	11	7	2.19	6.74	0.39
MILIEU							
Milieu	1B	3.5	3	1.3	2.17	3.67	0.46
	2B	5.5	5.5	2.5	1.37	10.04	0.47
	3B	9.5	7	3.2	1.92	20.02	0.53
	4B	11	9	4	1.94	7.72	0.51
	5B	14	11	7	2.41	20.58	0.42
BASE							
Base	1C	3.5	3	1.3	1.63	11.74	0.42
	2C	5.5	5.5	2.5	1.16	14.57	0.47
	3C	9.5	7	3.2	1.69	35.71	0.45
	4C	11	9	4	1.69	23.99	0.49
	5C	14	11	7	1.68	28.48	0.41

Tableau IV.4. Variation de la teneur en métaux dans les tissus des éponges en fonction de leur taille et de la position des tissus dans l'animal

En comparant les teneurs en métaux dans l'éponge avec celles trouvées chez le brachidonte et la patelle prélevés à la même station on trouve que les tissus des mollusques sont plus riches en Cd que les tissus de l'éponge. Les concentrations sont de l'ordre de 4 ng/mg pour les brachidontes, de 7.74 ng/mg pour les patelles alors qu'elles ont une moyenne de 1.75 ng/mg pour les éponges. Ainsi l'affinité des tissus de l'éponge au Cd et la bioaccumulation de ce métal sont inférieures à celles trouvées chez les deux mollusques étudiés. L'origine de ces différentes affinités peut être recherchée au niveau de la nature des tissus mais aussi de taux d'assimilation et d'excrétion du cadmium.

Pour le plomb, on constate le phénomène inverse. En comparant les couches périphériques relativement jeunes, on remarque qu'elles sont beaucoup plus concentrées en Pb que les patelles surtout chez les gros individus. Cependant, la couche périphérique de la plus petite éponge est moins enrichie en Pb que les brachidontes (0.88 ng/mg et 1.8 ng/mg); cette couche cellulaire est jeune comparativement aux brachidontes et patelles prélevés. Même si l'affinité des tissus de l'éponge pour le Pb n'est pas différente de celle chez les deux autres animaux, sa bioaccumulation avec l'âge y est beaucoup plus importante.

La concentration en Hg est très proche de celles trouvées chez les brachidontes (moyennes : 0.45 ng/mg pour l'éponge et 0.55 ng/mg pour les brachidontes). Elle n'est pas loin non plus des valeurs enregistrées chez les patelles (0.23 ng/mg). Ces résultats suggèrent que l'utilisation simultanée de ces différents organismes puisse être utile pour la comparaison des niveaux de contamination en Hg entre différents étages du littoral représentés par leurs habitats.

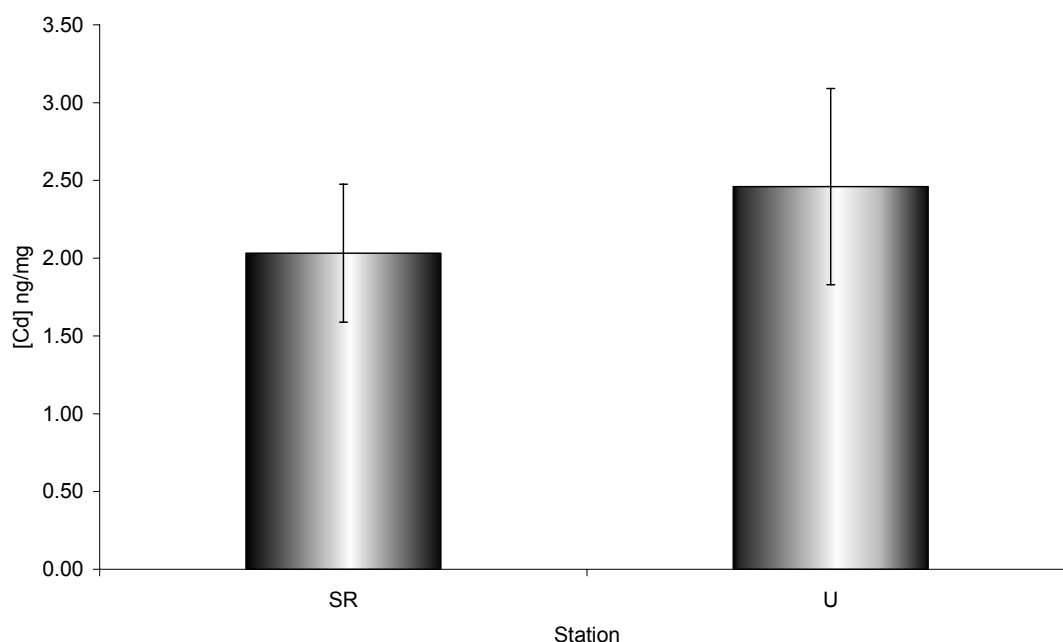
III.2. Résultats des transplants

On a divisé l'étude des transplants en deux parties, la première concernant le transfert d'un milieu faiblement contaminé vers un milieu plus contaminé et la deuxième l'inverse. En comparant les concentrations moyennes et les valeurs individuelles, on pourra distinguer l'ampleur et la significativité des changements de ces teneurs, selon le mode d'expression des résultats : comparaison de concentrations moyennes ou bien comparaison des changements observés chez le même individu. En d'autres termes il s'agira de tester si la variabilité entre individus n'est pas plus forte que les changements induits par la transplantation.

III.2.1 Transfert d'un milieu moins contaminé vers un milieu plus contaminé (tableau IV.5)

Cas du cadmium: En comparant les moyennes des concentrations trouvées dans les 8 éponges on remarque une légère hausse des concentrations en Cd après 15 jours d'exposition en face de l'usine de Selaata (station U) (tableau IV.5 ; figure IV.17). La moyenne des concentrations passe de 2.03 ± 0.44 à 2.46 ± 0.63 ng/mg. Cette différence est statistiquement significative à un niveau de probabilité de 93 % (t de Student = 1,57 pour 14 degrés de liberté, $P = 0.069$). Si on compare l'évolution de la concentration en Cd entre chaque éponge prise individuellement, l'augmentation de concentration est évidente (figure IV.18).

Fig. IV.17 : Concentration en Cd avant (station SR) et après transplantation (station U)



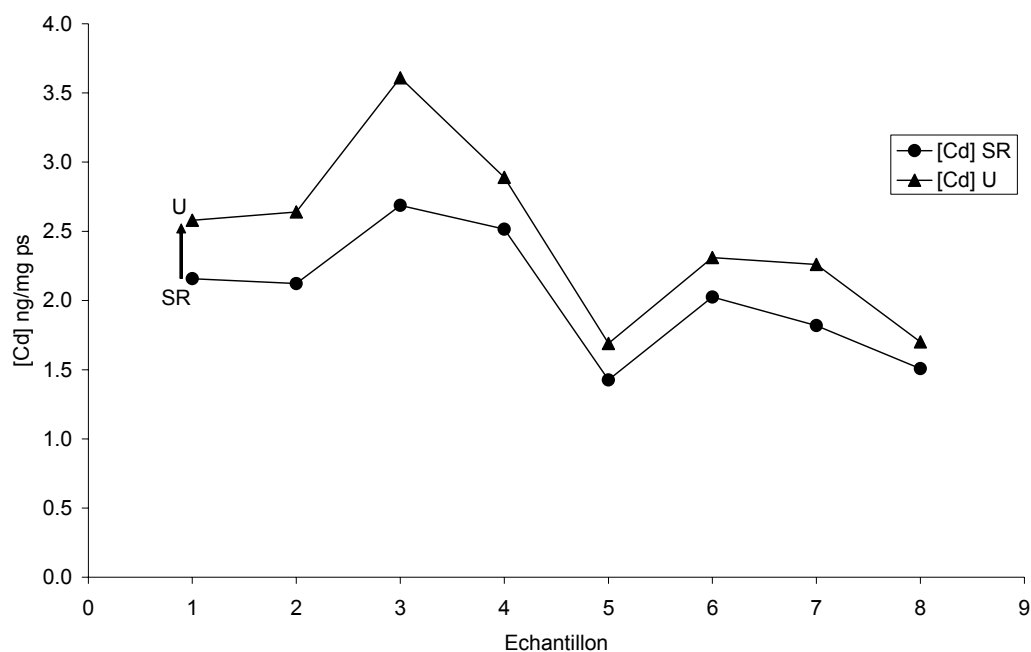


Fig. IV.18 : Comparaison individuelle entre les teneurs en Cd dans les éponges avant et après transplantation

Cas du plomb : Les résultats obtenus pour le plomb sont très différents (tableau IV.5). Ils montrent de très fortes valeurs des écarts-types (avec des coefficients de variation de 60 et 66%). Ceci est très probablement dû à la variabilité des concentrations en Pb observée chez un même individu (tableau IV.3 et figure IV.15). En effet, la première expérience de transplantation ayant précédé l'obtention des résultats qui ont mis en évidence la variabilité interne des teneurs en Pb chez les éponges, nous n'avions alors pas pris soin de prélever seulement la partie périphérique de l'animal pour réaliser les transplants. Le test de différence de moyennes indique que l'hypothèse nulle (l'identité des moyennes) ne peut être rejetée (t de Student = 0.32 pour 14 degrés de liberté, $P = 0,38$).

Cas du mercure: La teneur en Hg (tableau IV.5) passe de 0.25 ± 0.05 ng/mg dans la station SR à 0.30 ± 0.06 ng/mg dans la station U. La différence de concentration avant et après transplant est significative au seuil de 95% ; l'hypothèse nulle est rejetée (t de Student = 1.76, dl = 14, $P = 0.05$). Si on procède à une comparaison individuelle comme pour le cas du Cd, on remarque que la concentration du HgT a augmenté systématiquement dans toutes les éponges (figure IV.19).

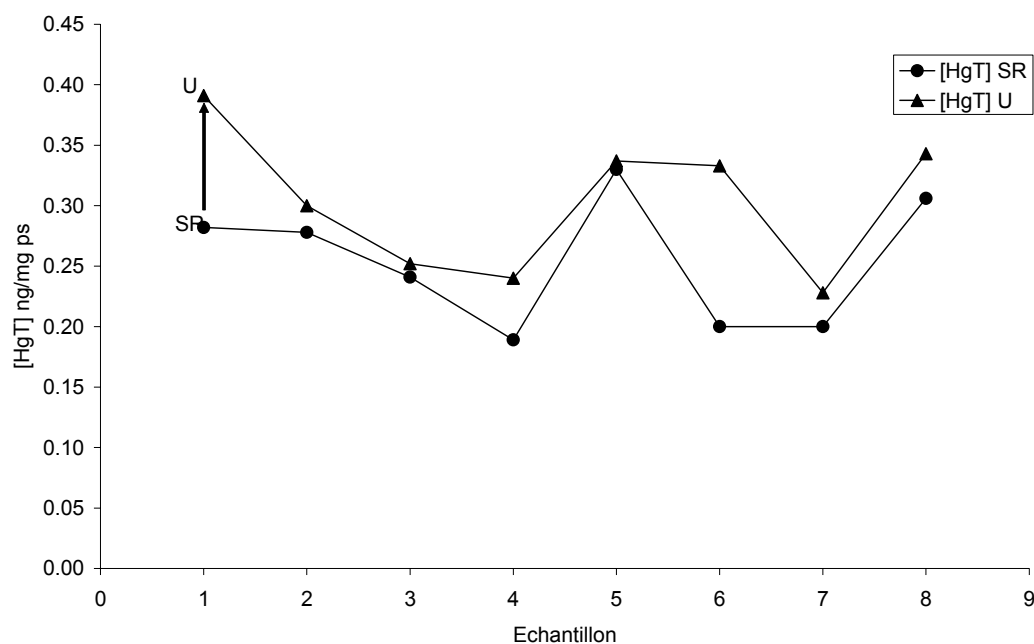


Fig. IV.19 : Comparaison individuelle entre les teneurs en Hg dans les éponges avant et après transplantation

N° d'échantillon	Station	Prof d'immersion (m)	Cd (ng/mg)	Pb (ng/mg)	Hg (ng/mg)
1	SR	14.3	2.16	5.73	0.28
2	SR	13.9	2.12	4.34	0.28
3	SR	13.5	2.69	2.04	0.24
4	SR	13.1	2.51	1.51	0.19
5	SR	12.7	1.43	2.64	0.33
6	SR	12.3	2.02	4.39	0.20
7	SR	11.9	1.82	1.30	0.20
8	SR	11.5	1.51	1.07	0.31
1	U	11.3	2.58	7.73	0.39
2	U	10.9	2.64	3.30	0.30
3	U	9.5	3.61	3.02	0.25
4	U	9.1	2.89	1.35	0.24
5	U	8.7	1.69	3.42	0.34
6	U	8.3	2.31	3.75	0.33
7	U	7.9	2.26	0.95	0.23
8	U	7.5	1.70	1.96	0.34

Tableau IV.5 : Concentrations en métaux dans les éponges avant et après transplantation de la station SR à la station U

III.2.2 Transfert d'un milieu plus contaminé (station SR) vers un milieu moins contaminé (station M)

Cas du cadmium : Le transfert des 7 éponges de la station SR à la station M située à quelques km de l'usine de Selaata a entraîné une tendance à la baisse de la concentration en Cd au bout de 15 jours). La moyenne des teneurs en Cd dans les 7 éponges est passée de 1.86 ± 0.51 ng/mg en SR, à 1.65 ± 0.39 en M (tableau IV.6 et

figure IV.20). Cependant la significativité de la différence est faible (t de Student = 0.88, $dl = 12$, $P = 0.20$). Les teneurs en ions phosphate dissous dans l'eau étaient de 1.64 à SR et de 0.07 $\mu\text{atg/l}$ à M ce qui indique que, contrairement à SR, la station M est hors de l'influence directe de l'usine de phosphogypse de Selaata qui est la source principale de PO_4^- dans la région (Marie Abi-Saab, communication personnelle). Comme pour le cas précédant le recours à la comparaison individuelle confirme cette tendance (figure IV.21).

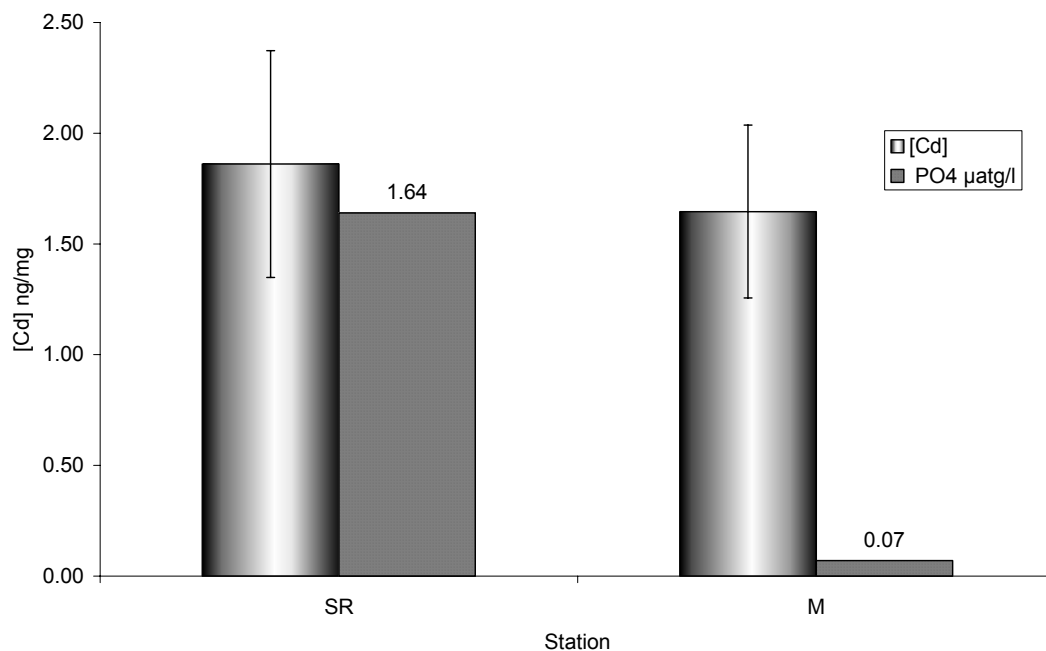
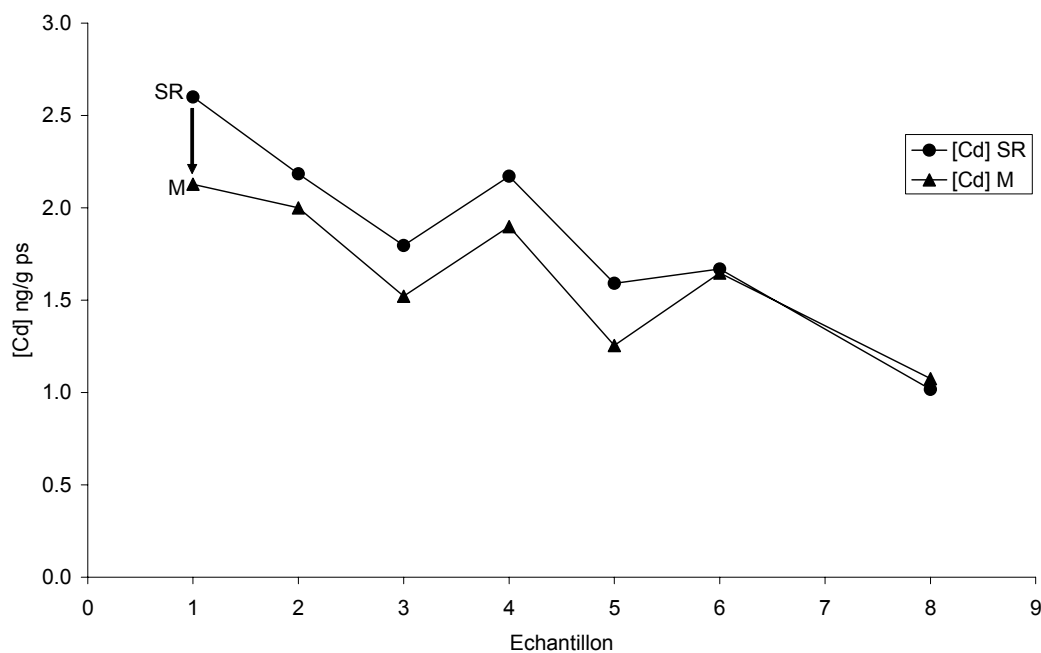


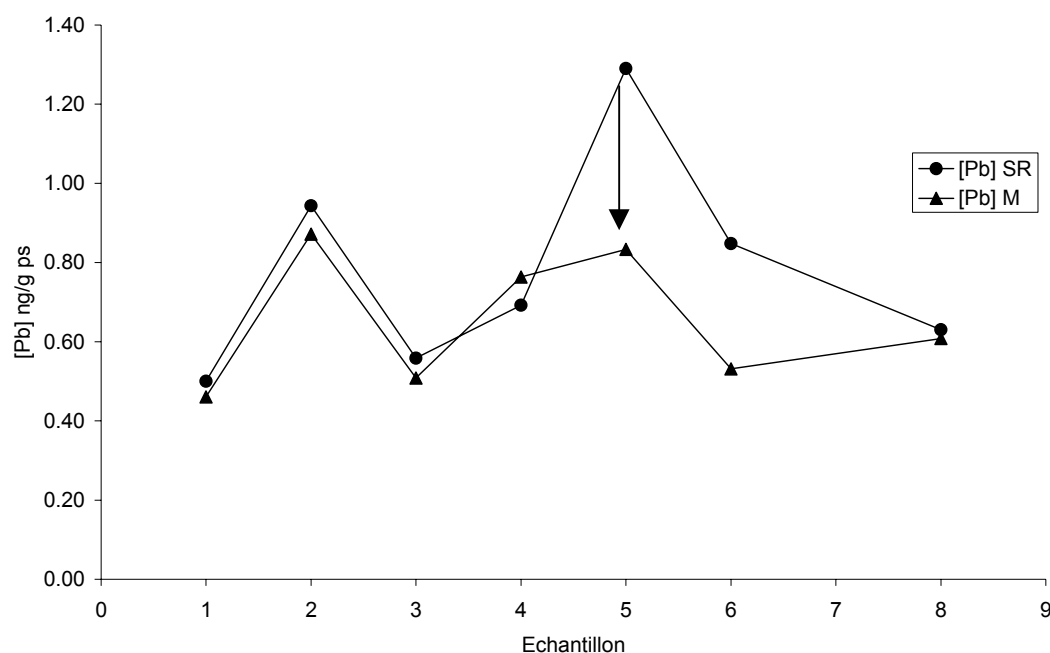
Fig. IV.20 : Concentration en Cd avant (station SR) et après transplantation (station M). La



concentration en ion phosphate sert comme marqueur de l'influence de l'usine de Selaata

Fig. IV.21 : Comparaison individuelle entre les teneurs en Cd dans les éponges avant et après transplantation de SR vers M

Cas du plomb : Lors de cette expérience, seuls des fragments des parties externes des éponges ont été mis en expérience. Les soins pris dans le prélèvement des morceaux à analyser ont porté leur fruit. Les écart-types se sont réduits par rapport à l'expérience précédente. On observe, comme dans le cas du cadmium, une tendance à la diminution des concentrations en Pb chez les éponges transplantées (station M) par



rapport à leur teneur d'origine (station SR). La baisse est surtout perceptible par la comparaison individuelle (tableau IV.6 et figure IV.22). En effet, la comparaison des moyennes ne permet pas de mettre en évidence des différences très significative (t Student=1.04, $dl=12$, $P=0.16$).

Fig. IV.22 : Comparaison individuelle entre les teneurs en Pb dans les éponges avant et après transplantation de SR vers M

Cas du mercure : On remarque une légère hausse des teneurs après stabulation au niveau de la station M par rapport aux variations initiales de la SR (tableau IV.6 et figure IV.23). La différence de concentration est peu significative (t de Student=1.14, $dl=12$, $P=0.14$). Cette hausse est peut être due aux fortes concentrations qu'on a déjà trouvées dans les sources karstiques au niveau de la station M, à 100 mètres du lieu de transplantation. Les valeurs individuelles marquent une hausse quasi systématique sauf pour la même éponge (éponge N°4, tableau IV.6) qui a aussi fait exception dans le cas du Pb (figure IV.24).

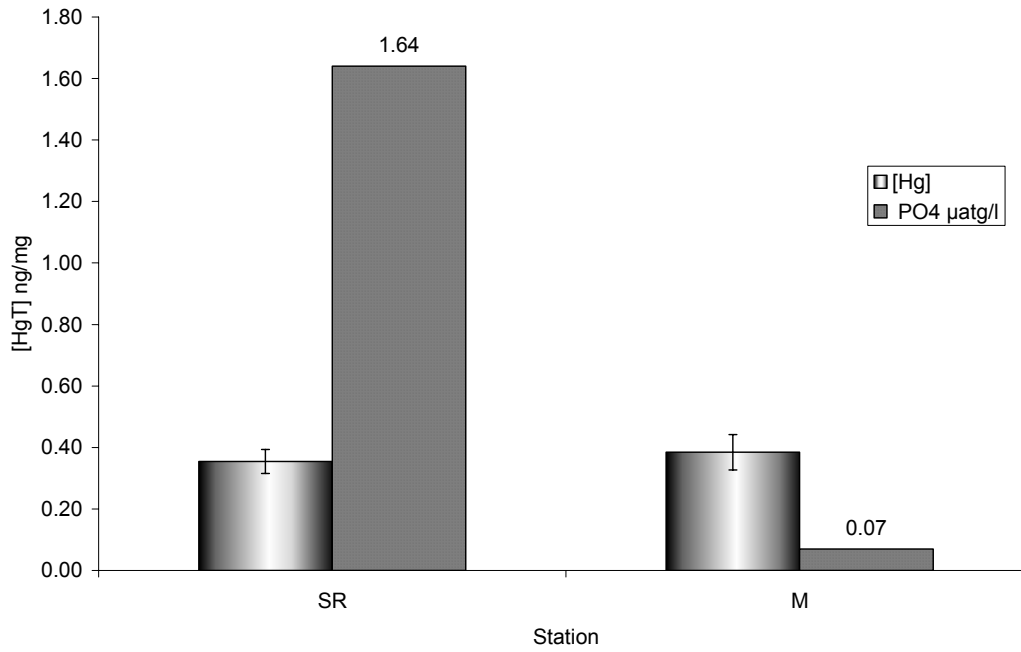


Fig. IV.23 : Concentration en HgT avant (station SR) et après transplantation (station M). La concentration en ion phosphate sert marqueur de l'influence de l'usine de Selaata

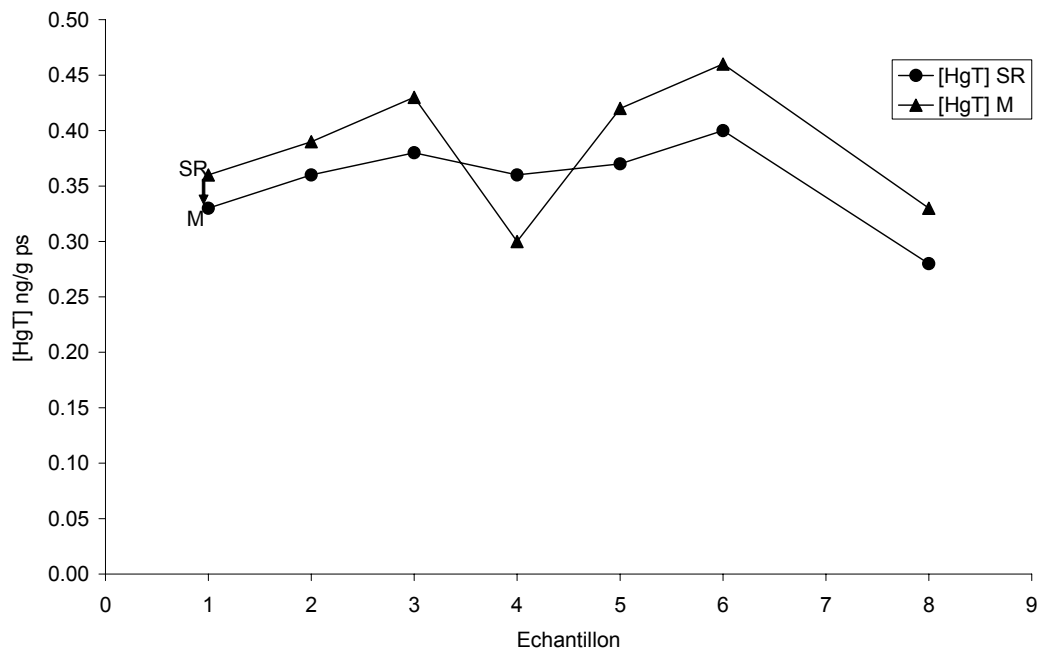


Fig. IV.24 : Comparaison individuelle entre les teneurs en HgT dans les éponges avant et après transplantation

N° d'échantillon	Station	Prof. d'immersion	Cd (ng/mg)	Pb (ng/mg)	Hg (ng/mg)
1	SR	14.3	2.60	0.50	0.33
2	SR	13.9	2.18	0.94	0.36
3	SR	13.5	1.80	0.56	0.38
4	SR	13.1	2.17	0.69	0.36
5	SR	12.7	1.59	1.29	0.37
6	SR	12.3	1.67	0.85	0.40
8	SR	11.5	1.02	0.63	0.28
1	M	9.4	2.13	0.46	0.36
2	M	9	2.00	0.87	0.39
3	M	8.6	1.52	0.51	0.43
4	M	8.2	1.90	0.76	0.30
5	M	7.8	1.25	0.83	0.42
6	M	7.4	1.65	0.53	0.46
8	M	6.6	1.07	0.61	0.33

Tableau IV.6. : Concentrations en métaux dans les éponges avant et après transplantation de la station SR à la station M

III.2.3. Discussion

Nous pouvons conclure que les réactions des éponges aux transplantations semblent aller dans la direction attendue en raison des informations obtenues sur les niveaux de contamination respectifs des sites SR, U et M. Cependant, les résultats du transplant d'un milieu sensé plus contaminé à un milieu moins contaminé sont peu significatifs d'un point de vue statistique. Cela dépend probablement de la cinétique plus lente de l'excrétion que celle de l'absorption des métaux chez les éponges, comme c'est habituellement le cas pour les organismes aquatiques (Philips et Rainbow, 1993). Le temps d'immersion semble un peu court ce qui empêche l'éponge d'avoir le temps de sortir de l'état de stress (après les différentes incisions subies) et d'entamer un métabolisme normal. Nos expériences ne présentent qu'une série de résultats après 15 jours d'immersion, ils ne permettent pas de connaître les cinétiques d'accumulation et de dépuration, ainsi que le temps requis pour atteindre un pseudo équilibre entre l'eau et l'organisme. Il sera intéressant de réaliser d'autres expériences de transplantation de plusieurs mois avec des prélèvements de morceaux d'éponges tous les 15 jours. On pourra ainsi observer l'évolution des concentrations en métaux par rapport à la durée de l'immersion. Ceci est réalisable vu le taux de réussite dans la cicatrisation et la faible mortalité des éponges (< 20 % dans toutes les expériences).

III.3. Comparaison entre les DGTs eau et les éponges

III.3.1. Contexte et objectifs

Depuis 1970, les moules et autres bioindicateurs ont été utilisés dans l'évaluation de la contamination des eaux naturelles (Philips et Rainbow, 1993). Cependant cette technique a ses défauts. Les problèmes identifiés durant les 30 ans d'utilisation des bioindicateurs ont inclus d'une part les effets biotiques comme l'âge, la taille, le sexe, l'activité alimentaire et le cycle de reproduction, et d'autre part les effets abiotiques comme le niveau du carbone organique, la température, le pH, l'oxygène dissous et l'hydrologie. Les DGTs eau sont des dispositifs de concentration chimique, utilisés pour mesurer les concentrations en métaux divalents sur une courte durée d'exposition (Zang et Davison, 1995) ; leur utilisation a même été suggérée comme une méthode alternative aux bioindicateurs quantitatifs dans l'évaluation de la contamination métallique. Cette technique a les mêmes avantages que les bioindicateurs mais peut aussi en posséder des supplémentaires du fait de l'absence des effets biotiques sur l'assimilation du métal. Cependant, l'avantage que possède les bioindicateurs sur les DGTs c'est qu'ils assimilent uniquement les formes biodisponibles du métal tandis que les DGTs concentrent toutes les formes ioniques se trouvant dans le milieu.

Webb et Keough (2002) ont mené une expérience de comparaison entre les teneurs en Cd, Cu, Pb et Zn mesurées dans les DGTs eau et des transplants de moules (*Mytilus galloprovincialis*). La comparaison était difficile à réaliser car les déploiements ont eu lieu dans deux années différentes. En plus, les DGTs ont été déployés en deux périodes d'un mois durant les saisons chaudes et froides tandis que les transplants de moules ont été laissés 3 mois à partir de la fin de septembre. Un autre problème auquel les auteurs se sont heurtés a été l'obstruction de la membrane filtrante des DGTs après un temps de déploiement relativement long (1 mois).

III.3.2. Méthodologie

Dans notre travail, on a pris soin d'éliminer la plupart des facteurs qui peuvent interférer dans la comparaison entre les DGTs-eau et les éponges, à savoir :

- le facteur spatial : fixation des DGTs sur le même dispositif que les éponges et sur le même niveau dans la colonne d'eau,
- le facteur temporel : on a déployé des DGTs et des éponges en même temps et pour une même durée. Dans la pratique la seule différence est l'utilisation de « DGTs eau » en parallèle avec les éponges afin de comparer les teneurs enregistrées par les DGTs à celles trouvées dans les éponges (figure IV.11).
- le facteur « salissures » (« fouling ») : après 15 jours de déploiement dans la station M on n'a pas remarqué des signes importants d'obstruction de la membrane. L'eau est caractéristique du bassin méditerranéen levantin ; elle est très limpide du fait de sa pauvreté en matière en suspension.
- la variabilité interne chez les éponges : on a pris soin d'analyser la couche superficielle des morceaux prélevés afin d'utiliser le même type de tissu et diminuer la variabilité intra-individuelle, telle qu'observée dans le cas du plomb.

A titre de comparaison, des analyses chimiques de l'eau dans les deux stations SR et M ont été faites durant la période de déploiement. Ces données doivent permettre de

quantifier la proportion des formes métalliques biodisponibles pour les éponges et de quantifier la proportion des formes ioniques fixées sur les DGTs.

Les données sur les teneurs en Hg dans les DGTs n'ont pas été exploitées à cause des fortes concentrations trouvées dans les blancs (c'est-à-dire les dispositifs DGTs commercialisés par la société Research Ltd, à Lancaster, UK). Le processus de fabrication n'a pas probablement utilisé les techniques de nettoyage des gels, des supports et des membranes pour éliminer la contamination par le mercure.

Il faut encore signaler que le déploiement des DGTs a été réalisé durant la deuxième expérience de transplantation donc de la station SR vers la station M.

Le temps de déploiement des DGTs et des éponges dans la station SR est de 48 heures. Cette durée est selon Davison et Zhang (1995) suffisante pour que la concentration dans le gel réponde à la teneur environnante en métaux. Les transplants d'éponges ont été prélevés au même endroit dans un rayon qui ne dépasse pas les 50 mètres.

Le calcul des concentrations dans l'eau à partir des quantités de métaux accumulées dans les résines des gels est donné en annexe selon la méthodologie proposée par Davison et Zhang (1995).

III.3.3. Analyses des DGT et contrôle de qualité (Annexe II)

Après avoir cassé le dispositif DGT eau les gels sont séparés des deux autres couches et mis dans des tubes de 1.5 ml en PP avec 0.5 ml HNO₃ 1M. Après 24 heures, on complète le volume à 1.5 ml par de l'eau MilliQ et on procède à l'analyse de l'éluât par spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) pour y déterminer la quantité de Cd et de Pb. Le Hg n'est pas analysé vu les fortes concentrations et la variabilité au niveau des blancs.

Le contrôle de qualité utilisé dans le dosage des métaux dissous est applicable dans le cas des DGT eau (voir chapitre II paragraphe I.2.2).

III.3.4. Résultats et discussion

Station SR

Les teneurs en Cd dissous et en Pb dissous dans l'eau déterminées par la méthode classique d'extraction sur des échantillons prélevés au premier jour de l'expérience (voir annexe II) sont de 13.4 et 23.3 ng/l respectivement. La moyenne des concentrations obtenues au moyen des 7 DGTs est de 15.6 ± 3.2 ng/l pour le cadmium et de 16.9 ± 4.0 ng/l pour le plomb. La moyenne des concentrations en Cd dans les tissus des éponges est de 1.86 ± 0.51 ng/mg et celle du Pb dans les tissus périphériques est égale à 0.78 ± 0.27 ng/mg. D'après les résultats du tableau IV.7 et la figure IV.25, on constate que les concentrations en Cd et Pb par DGTs et dans l'eau sont semblables après les premières 48 h de déploiement.

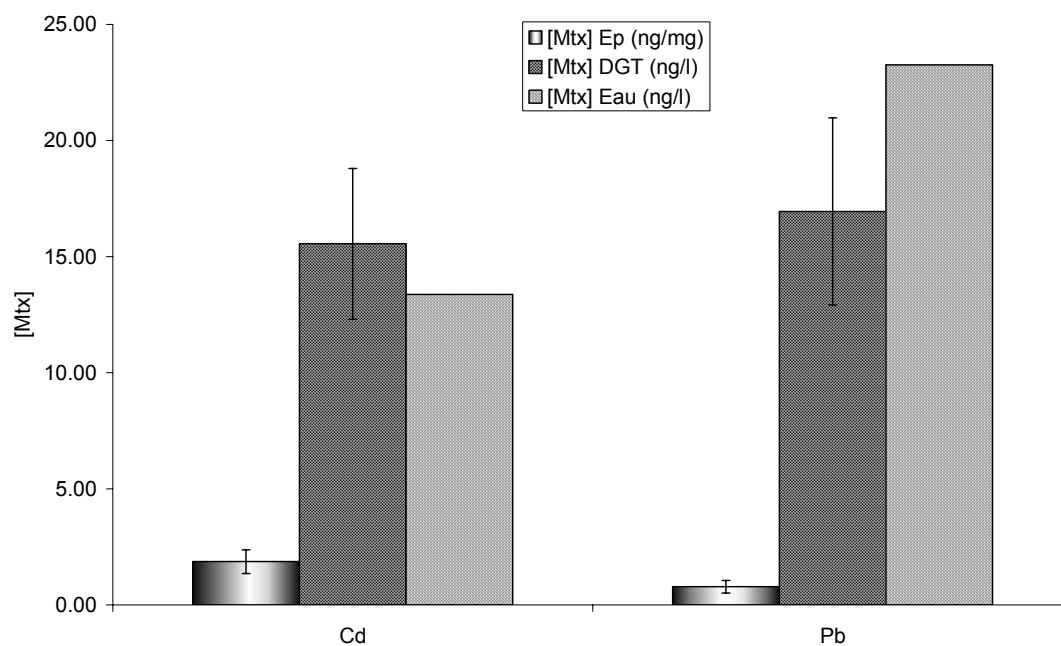


Fig. IV.25 : Comparaison, à la station SR entre les concentrations de Cd et de Pb obtenues par analyse des éponges (ng/mg), des DGT après 48 h. (ng/l) et de l'eau (ng/l)

Station M

En comparant les teneurs en Cd mesurées directement sur un échantillon d'eau à celles trouvées par les DGTs après un temps de déploiement de 48h et 15 jours, on remarque que les différences sont négligeables (tableau IV.7 et figure IV.26).

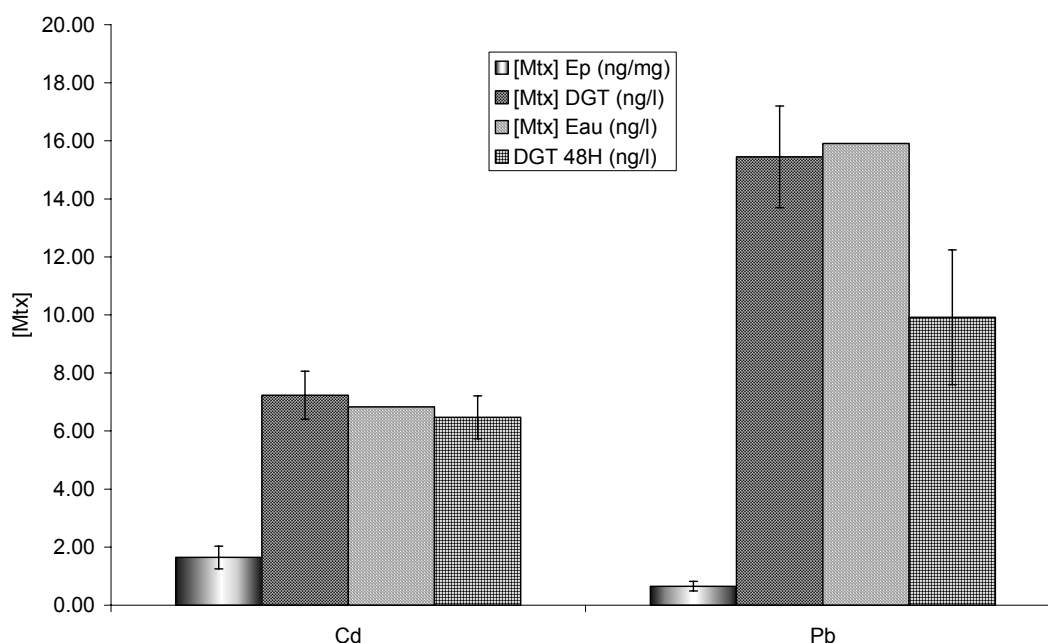


Fig. IV.26 : Comparaison, à la station M entre les concentrations de Cd et de Pb obtenues par analyse des éponges (ng/mg), des DGT après 48 h. (ng/l), des DGT après 15 Jours (ng/l) et de l'eau (ng/l)

Comparaison SR et M

Les teneurs en Cd dissous dans l'eau mesurées par la méthode classique semblent traduire l'influence de l'usine de phosphogypse ; elles sont en effet de 13.4 ng/l à la station SR et de 6.8 ng/l à station M (tableau IV.7); cette dernière concentration correspond au niveau de base qu'on a enregistrée durant nos sorties littorales (chapitre 2, Station H). La concentration en ions phosphate, véritable traceur de l'influence de l'usine de Selaata, est aussi plus élevée en SR qu'en M : 1.64 µatg/l à SR, et 0.07 µatg/l à la station M.

Dans le cas du Pb les concentrations mesurées dans l'eau par les deux méthodes sont semblables (tableau IV.7). Les concentrations en Hg mesurées « classiquement » sont aussi similaires entre SR et M (tableau IV.7).

En résumé les deux environnements où ont été expérimentés les transplants d'éponges ne semblent différer à la vue des résultats des dosages classiques et des DGT que par le plus fort niveau de concentration en cadmium. Les concentrations en Pb et Hg ne montrent pas de variations très amples entre les deux milieux considérés.

Station	SR			M		
	Cd	Pb	HgT	Cd	Pb	HgT
METAL						
Eau (ng/l)	13.4	23.3	2.3	6.8	15.9	2.4
DGT (ng/l) 15 j				7.2 ± 0.8	15.5 ± 1.8	
DGT (ng/l) 48 h	15.6 ± 3.2	16.9 ± 4.0		6.5 ± 0.7	9.9 ± 2.3	
Eponges (ng/mg) 15 j	1.86± 0.51	0.78± 0.27	0.35± 0.04	1.65± 0.39	0.65± 0.17	0.38± 0.06

Tableau IV.7. Comparaison des concentrations en métaux entre l'eau, les DGT et les éponges avant (SR) et après transplantation (M).

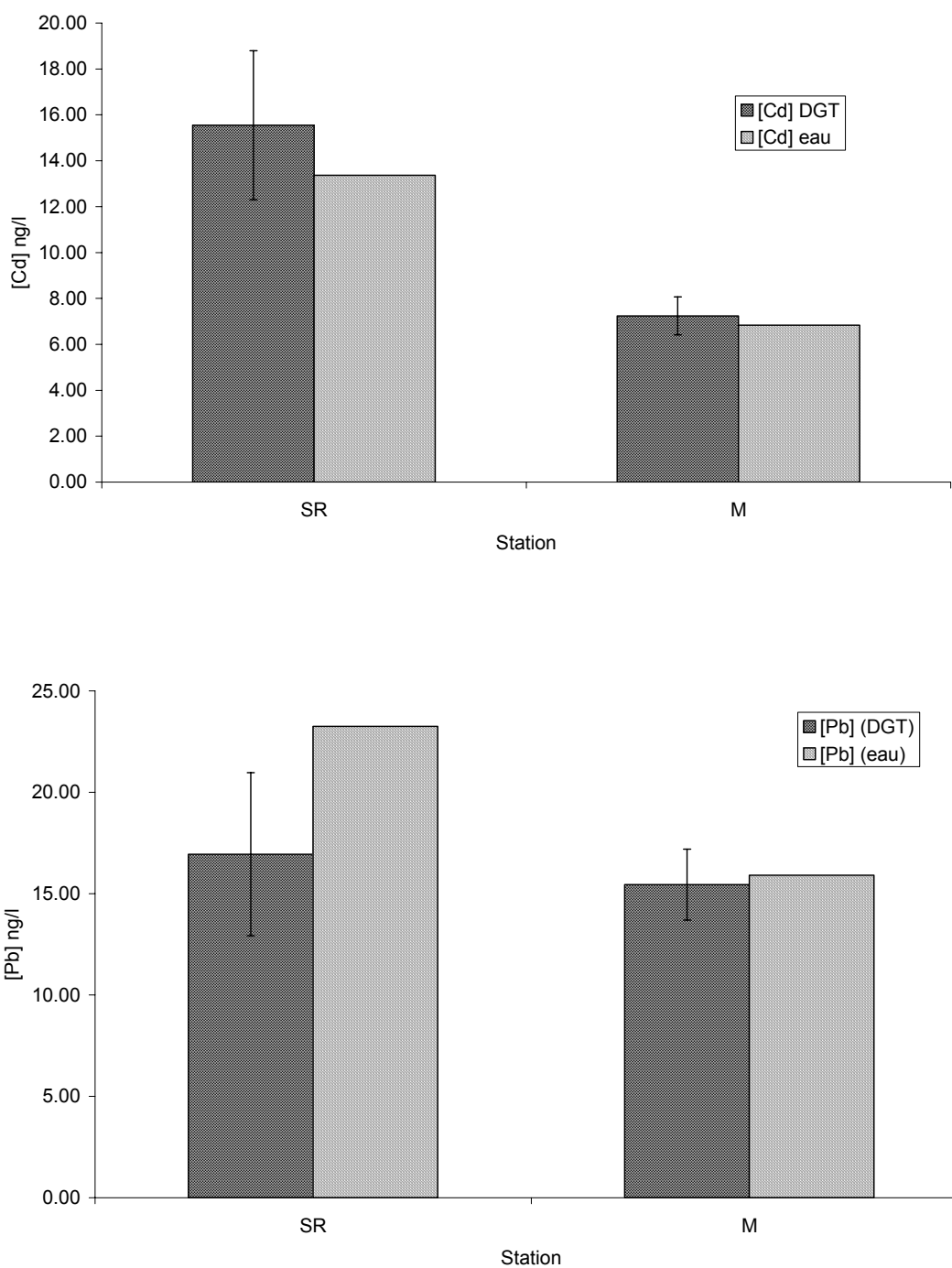


Fig. IV.27 : Comparaison entre la concentration en Cd et Pb dans les DGT et dans l'eau en passant de SR (plus contaminée) à M (moins contaminée)

Comparaison entre DGT et éponges

L'évolution des concentrations en Cd et Pb par DGTs entre la station SR et la station M va dans le même sens que celle de la concentration de ces métaux dans l'eau (figure IV.27). La concentration du Cd dissous dans l'eau diminue de la moitié en passant de SR à M, cette même tendance est observée chez les moyennes des concentrations dans les DGTs. Si on compare l'évolution des concentrations en Cd dans chaque DGT on remarque que celles-ci diminuent sensiblement d'une station à l'autre et dans tous les DGTs. La diminution est plus frappante que celle observée chez les éponges (figure IV.28).

III.3.5. Facteurs de bioconcentration (FB)

Sur la base des résultats obtenus aux stations SR et M, les facteurs de bioconcentration *in situ* entre l'eau et l'éponge (en poids sec) varient de 1.2 à $2.3 \cdot 10^5$ pour le cadmium, 3.0 à $4.6 \cdot 10^4$ pour le plomb, et 1.5 à $1.6 \cdot 10^5$ pour le mercure. La forte variabilité enregistrée dans le cas du cadmium provient du fait que 15 jours ne suffisent probablement pas aux éponges pour s'épurer du cadmium accumulé et atteindre un nouveau pseudo-équilibre avec le milieu. En effet, le FB de $2.3 \cdot 10^5$ correspond aux données de la station M, soit un milieu moins contaminé que le site d'origine (SR) pour lequel avec un FB de $2.3 \cdot 10^5$ l'équilibre éponge milieu est vraisemblablement atteint. On constate que ces FB *in situ* pour le Cd sont plus élevés que ceux obtenus en aquarium chez *Halichondria panicea* (de 200 à 1100 selon Olesen et Weeks, 1994). Notons que selon les mêmes auteurs, la même espèce présente dans son habitat naturel, la mer Baltique, un FB de l'ordre de $4,2 \cdot 10^4$ pour ce même élément.

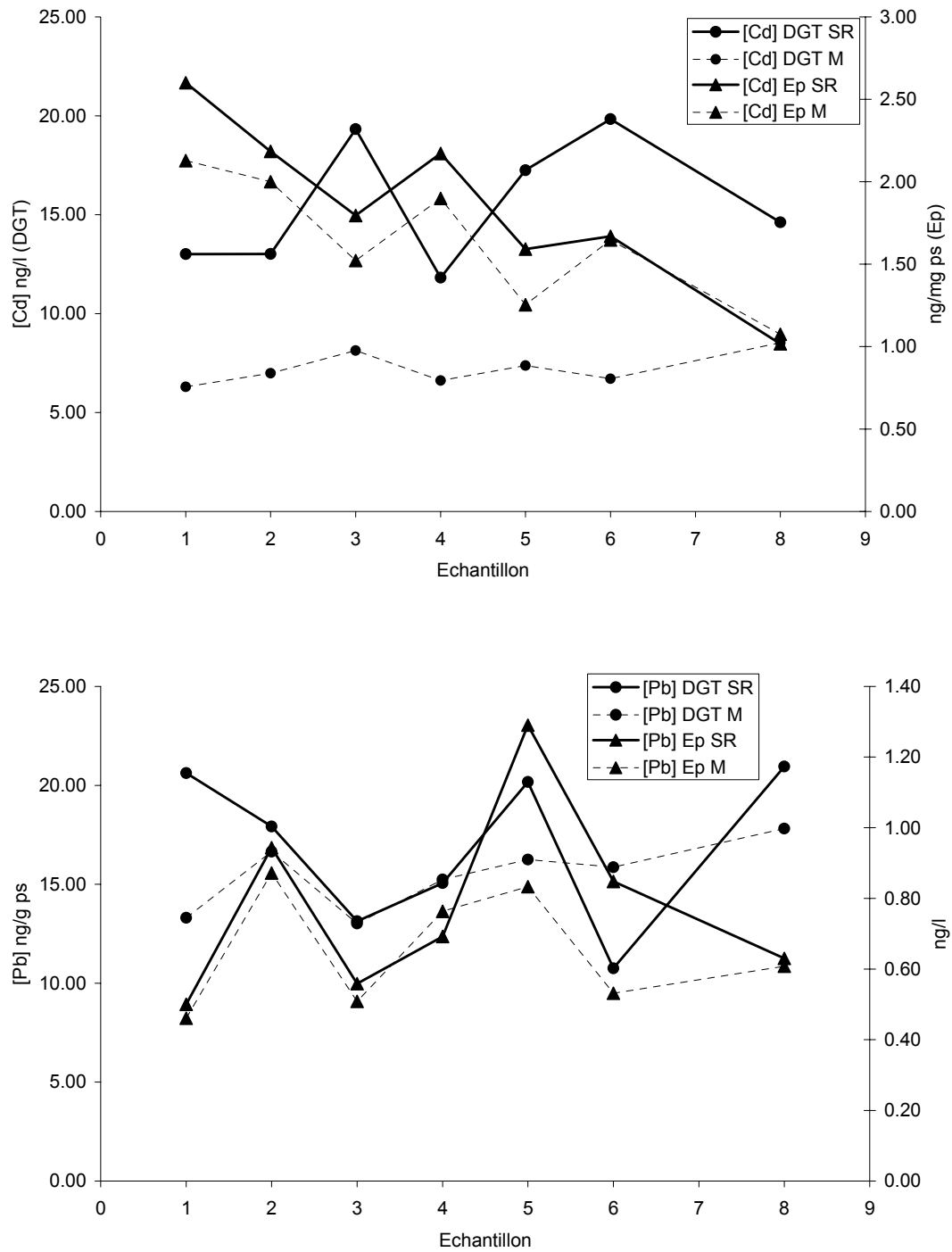


Fig. IV.28 : Comparaison entre l'évolution des teneurs en Cd et Pb dans les tissus de chaque éponge et le DGT adjacent en passant de SR vers M

III.3.6. Conclusions sur l'utilisation des DGT et des transplants d'éponges

Nous pouvons conclure qu'il existe des points forts et des points faibles dans l'utilisation des éponges et des DGTs.

- Les DGTs, qui théoriquement dosent les ions métalliques en solution donnent une mesure proche de la concentration en Cd et Pb total présents dans les eaux étudiées ;
- La réaction des DGTs au changement des teneurs en métaux est très rapide (quelques jours) surtout quand la différence entre ces teneurs est sensible (cas du Cd), alors que ce changement est moins senti chez les éponges après 15 jours d'immersion ;
- L'utilisation des DGTs du commerce ne permet pas leur application à la mesure du mercure ; des développements méthodologiques sont nécessaires ;
- L'utilisation des éponges permet un temps de déploiement plus long, de l'ordre des mois, chose pratiquement impossible pour les DGTs à cause du problème d'obstruction des membranes (fouling).
- Le déploiement à longue durée des éponges permet d'atténuer les variations ponctuelles des teneurs en contaminants chimiques dans le milieu, et permet ainsi une estimation probablement plus représentative de la moyenne des concentrations en métaux ; rappelons qu'elle permet aussi l'obtention des espèces chimiques biologiquement disponibles ;
- Les expériences de transplantation demandent beaucoup de travail de terrain ; plongée, culture d'éponges. Si l'on tient compte du coût de la main d'œuvre, le déploiement de transplants d'éponge est probablement relativement dispendieux. Cette technique dépend du taux de mortalité des éponges et risque d'épuiser les populations spongiques déjà en baisse.
- Les facteurs de bioconcentration des trois métaux étudiés entre l'eau et l'éponge sont de l'ordre de 10^4 à 10^5 .

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'ambition de ce travail de recherche est de servir de base à l'établissement d'un programme de suivi de la contamination chimique du littoral libanais. Il constitue une étude pilote sur le choix et l'optimisation de bioindicateurs quantitatifs (ou bioindicateurs de niveau de contamination) susceptibles d'être utilisés dans le cas de la contamination par les trois métaux réputés les plus toxiques, le cadmium, le plomb et le mercure.

Cette étude sur les bioindicateurs s'accompagne d'une étude sur les masses d'eau littorales conçue pour, d'une part, estimer les niveaux de contamination et l'importance relative des différentes sources d'apports et, d'autre part, valider le choix des bioindicateurs.

La **démarche scientifique** consiste : (i) à constater l'état de la contamination du littoral libanais par le Cd, le Pb et le Hg, par des mesures dans les eaux de surface et par des inventaires, (ii) à choisir des bioindicateurs quantitatifs à partir des espèces candidates présentes sur le littoral, (iii) à valider leurs choix et (iv) à optimiser leur utilisation. Les espèces ont été sélectionnées sur la base de leur abondance, de leur habitat, de leur physiologie, et de certains aspects de la dynamique des métaux dans leurs tissus.

L'**objectif** de validation a été poursuivi par comparaison des résultats obtenus sur les bioindicateurs et ceux obtenus par l'analyse des eaux; l'objectif d'optimisation par l'étude des relations entre les teneurs en métaux dans les organismes et des indicateurs de leur croissance allostérique et de leur état physiologique.

Deux **stratégies** ont été adoptées : l'utilisation des espèces sauvages, prélevées dans leur habitat et utilisées sans autre traitement, technique dite des « bioindicateurs passifs », et celle d'espèces transplantées, dite des « bioindicateurs actifs ». Dans ce dernier cas, un objectif préalable a été de mettre au point une technique biologique des transplants avant de valider l'outil ; pour cela, une technique de concentration purement chimique des métaux a été utilisée (Diffusif Gradients in Thin-film, dite technique des DGT).

L'étude sur la **distribution du Cd, Pb et Hg dans les eaux de surface** de la bande littorale Beyrouth-Selaata a apporté les résultats suivants :

- Les concentrations en métaux traces y varient assez largement. Ces hétérogénéités sont susceptibles d'être générées par des apports continentaux locaux (eaux douces), des courants littoraux, des upwellings côtiers et des apports résultant des interactions avec le fond.
- Les plus basses concentrations rencontrées, en particulier dans le secteur de Halate, se situent dans la gamme de concentrations du milieu océanique. Ceci prouve qu'il n'y a pas d'enrichissement général permanent et significatif des eaux littorales libanaises en Cd, Pb et Hg.
- Les concentrations en Cd autour du complexe industriel de Selaata montrent une contamination notable s'étendant au moins jusqu'à 1000 m du rivage.
- Aux alentours du dépotier de Dora le problème de la contamination concerne surtout le Pb.

- Les conditions climatiques et météorologiques semblent expliquer plusieurs des variations de teneurs en métaux traces rencontrées dans les eaux. En particulier, dans les régions relativement non perturbées comme à Halate, les teneurs en Cd et Hg dans les eaux surface sont plus élevées en hiver qu'en été alors que le contraire est observé pour le Pb. Au niveau de l'usine de Selaata, la contamination se propage essentiellement en relation avec la direction du vent.

Les concentrations des formes dissoutes et particulières de Cd, Pb et Hg ont été mesurées mensuellement durant une année dans les quatre **fleuves** principaux de la zone d'étude. Parallèlement aux métaux traces, des paramètres d'accompagnement ont été mesurés afin de caractériser les eaux (température, pH, phosphate, nitrite, nitrate et matière en suspension). Des résultats se dégagent les éléments suivants.

- Le Nahr Antélias est un cours d'eau eutrophisé avec de forts apports caractéristiques des rejets urbains. Il draine en effet une partie des banlieues Nord de Beyrouth. L'enrichissement en Cd, Pb et Hg y est visible dans la phase solide. Les niveaux de concentration en Pb dans la phase dissoute suggèrent un effet de la combustion de carburants d'automobiles.
- Les teneurs en Cd dissous dans les 4 fleuves, sont parmi les plus faibles jamais observées dans des cours d'eau.
- Tous les fleuves présentent des pics de concentration suite aux premières pluies provoquant ainsi une décharge rapide d'une grande partie des contaminants chimiques accumulés durant la saison sèche.
- Les métaux particuliers, particulièrement le Hg, montrent une tendance à l'établissement de concentrations minimales lors des fortes charges turbides provenant de l'érosion des sols. L'évolution des concentrations en Hg dissous au cours des saisons suggère une relation positive avec les débits hydriques, qui pourrait traduire l'effet du ruissellement lors des crues.
- En terme d'apport à la mer côtière, le Nahr Ibrahim est le fleuve qui contribue le plus aux apports en Pb et Hg, alors que le Nahr el Kalb présente le flux en Cd dissous le plus élevé.

Le long du littoral libanais les émergences de sources **d'eau douce karstique** sont importantes. Quelques mesures ponctuelles sur les teneurs en métaux de ces eaux ont permis d'émettre l'hypothèse que leurs apports en Cd, Pb et Hg sont du même ordre de grandeur que ceux des fleuves sous forme dissoute.

L'analyse de l'**effluent** de l'usine de Selaata, qui produit des engrais chimiques et des acides, a permis d'estimer sa contribution en métaux traces. Pour le Cd, cet apport représente à lui seul 11 fois les flux cumulés des quatre fleuves étudiés. Il est la principale source de contamination par le Cd dans la zone.

Les apports atmosphériques à la zone côtière, calculés sur la base de résultats de la littérature, semblent majeurs. L'estimation de leur importance est toutefois liée au choix, quelque peu arbitraire, de la superficie de référence prise pour la zone côtière.

En résumé, les distributions hétérogènes des concentrations en Cd, Pb et Hg des eaux de surface entre Beyrouth au Sud et Selaata au Nord, semblent être au moins partiellement le résultat de l'ajout à la source méditerranéenne de métaux apportés d'abord par l'atmosphère, puis par les fleuves et à un plus faible degré par les émergences karstiques. A ces apports se surajoutent localement pour certains éléments

des apports de sources anthropiques ponctuelles. C'est le cas du Cd à Selaata. Nous avons aussi montré, par l'étude des eaux interstitielles sédimentaires, qu'aux alentours du dépotoir de Dora et de l'usine de Selaata il existe une mobilité post-sédimentaire du Cd et du Pb.

Les espèces sélectionnées pour le **biomonitorage dit « passif »** sont deux mollusques, un filtreur et un brouteur, respectivement *Brachidontes variabilis* et la *Patella sp.* Nous avons montré que pour pouvoir les utiliser comme espèces bioindicatrices de la contamination métallique, il faut minimiser l'effet introduit par les différences dans leur **taille**. En effet, au cours du cycle vital on assiste généralement à une diminution de la concentration en métal chez l'animal avec la diminution du turn-over métabolique. C'est le cas du Cd et du Pb chez les brachidontes et du Pb chez les patelles. L'accroissement du poids des tissus aura un effet de dilution sur la concentration en métaux si leur augmentation est plus rapide que la bioassimilation du métal. A l'opposé, on observe, à la suite d'autres auteurs, une bioaccumulation nette du Cd chez les patelles qui indique que le phénomène inverse existe dans certains cas. Par ailleurs, il n'y a pas de relation significative entre les concentrations en Hg et la taille des deux mollusques. L'effet constaté de la taille sur les concentrations en métaux chez les deux mollusques a été minimisé, sinon éliminé, en sélectionnant des individus de tailles quasi identiques à tous les sites et lors de toutes les périodes de prélèvement.

L'analyse de variances a montré l'importance de la station et de l'état physiologique des mollusques sur leurs teneurs en métaux. La significativité de l'effet « station » est la condition de l'utilisation des bioindicateurs. Ce résultat montre donc **l'adéquation des espèces à la détection de variations géographiques**. Cependant, l'état physiologique, représenté par un indice de condition, est aussi significatif. Cet effet est corrigé en utilisant des modèles de régression simples.

Les réponses des deux bioindicateurs, bien qu'elles soient différentes quantitativement en relation avec le métabolisme propre à chacune des espèces, restent qualitativement semblables. **Les teneurs en métaux dans les tissus des brachidontes et des patelles reflètent les valeurs déjà trouvées dans l'eau de mer**. Ceci est bien illustré aux stations S et SR où la contamination par le Cd engendrée par les effluents de l'usine de Selaata est mise en évidence par une augmentation sensible de la teneur en Cd dans les tissus. Chez la patelle, les teneurs sont plus élevées que celles trouvées chez le brachidonte, mais elles diminuent dans les deux organismes au fur et à mesure qu'on s'éloigne de la source de contamination.

Les niveaux de concentration en mercure dans les patelles et brachidontes s'accordent avec les faibles concentrations en Hg dissous enregistrées dans l'eau. Les mollusques des stations Kfarkeddé et Halate sont les moins riches en Hg. La contamination en Pb se fait sentir à proximité des agglomérations urbaines privées de stations d'épuration des eaux usées et de ruissellement des rues (baie de Jounieh et au nord de Beyrouth).

Le brachidonte est un bioindicateur quantitatif qui se rapproche le plus des bivalves utilisés dans les programmes de surveillance partout dans le monde et traduit bien la contamination du milieu. La patelle est un bioindicateur très « sensible » au Cd. Les facteurs de bioconcentration entre les deux bioindicateurs et l'eau environnante varient de 10^3 à 10^5 suivant le métal et l'animal.

L'éponge *Hippospongia communis* a été choisie comme bioindicateur « quantitatif actif » (bioindicateur de niveau de contamination par transplantations) en raison, tout

d'abord, de sa très grande capacité de filtration et aussi de son abondance, de sa taille et de sa résistance au stress. Avant la mise au point des transplantations, une première exploration des variations des concentrations en Cd, Pb et Hg dans les tissus de l'animal a été réalisée, ainsi qu'une étude de l'effet de taille. L'analyse de différentes couches du même organisme a mis en évidence une augmentation des concentrations en Pb de la couche superficielle vers la partie basale de l'éponge, alors que les concentrations en Cd et Hg restaient invariables. Les tissus basaux étant les plus anciens, cette variation semble être le résultat d'une bioaccumulation avec l'âge. Ce résultat indique la nécessité de prendre des précautions dans la sélection des tissus lors des transplants ou des analyses.

La comparaison des concentrations des métaux dans les éponges à celle de l'eau environnante a permis de calculer un facteur de concentration variant de 10^4 et 10^5 .

Les expériences de transplantation de tissus d'éponges nous ont permis d'améliorer la technique de prélèvement et de fixation sur les supports. Le taux de réussite a dépassé les 80 % dans les conditions optimales. Le déploiement des transplants d'un milieu moins contaminé à un milieu plus contaminé et *vice versa*, nous a permis de conclure que **les réactions des éponges aux transplantations vont dans la direction attendue en raison des informations obtenues sur les niveaux de contamination déterminés par ailleurs aux sites d'origine et de transplantation.** Cependant, les résultats du transplant vers un milieu moins contaminé que celui d'origine sont peu significatifs, probablement en raison de la lenteur du processus d'excrétion.

Les dispositifs de concentration chimique (DGT pour Diffusive Gradient in Thin-Film) déployés en parallèle avec les tissus d'*Hippospongia communis* ont réagi de la même façon que celles-ci mais plus rapidement et avec un taux d'accumulation plus élevé. Le parallélisme des informations perçues entre les trois « techniques » (eau, éponges et DGT) permet les conclusions suivantes:

- L'utilisation des DGTs du commerce ne permet pas leur application à la mesure du mercure ; des développements méthodologiques sont nécessaires pour y parvenir ;
- L'utilisation des éponges nécessite et permet un temps de déploiement plus long, de l'ordre de mois, chose pratiquement impossible pour les DGTs à cause du problème d'obstruction des membranes (fouling). Avec les DGT la réponse est plus rapide, mais moins intégrative dans le temps.
- Le déploiement de longue durée des éponges permet d'atténuer les variations ponctuelles des teneurs en contaminants chimiques dans le milieu, et permet ainsi une estimation probablement plus représentative de la moyenne des concentrations en métaux ; rappelons qu'elle permet aussi l'obtention de l'estimation de la présence d'espèces chimiques biologiquement disponibles.
- Les expériences de transplantation demandent beaucoup de travail de terrain : plongée, culture d'éponges, etc. Si l'on tient compte du coût de la main d'œuvre, le déploiement de transplants d'éponge est probablement relativement coûteux. Cette technique présente aussi l'inconvénient d'un taux de mortalité des éponges non négligeable, si l'on ne suit pas des conditions très précises et un risque d'épuisement des populations spongiques déjà en baisse.

Ces conclusions nous permettent de tirer des **enseignements pratiques en matière de stratégie de suivi de la contamination côtière du littoral libanais.**

- L'espèce *Brachidontes variabilis* peut être utilisée comme bioindicateur de référence de la contamination par le Cd, le Pb et le Hg.
- *Patella sp.* est considérée comme espèce accessoire pour le Hg et le Pb mais prioritaire pour le Cd étant très sensible aux faibles variations de ce métal dans l'eau. Elle est aussi utilisable dans les régions où les brachidontes sont absents.
- L'utilisation des éponges, *Hippospongia communis*, est limitée aux endroits où les patelles ou brachidontes font défaut et aux études de « panache », tels la dispersion et le suivi à long terme d'un effluent en mer.
- Les DGTs sont des outils pertinents pour un contrôle rapide des décharges distribuées tout le long du littoral. Ces dispositifs sont aussi utiles pour évaluer rapidement l'impact de déversements accidentels. Accessoirement, ils pourront accompagner le déploiement des éponges pour aider aux études de spéciation et de biodisponibilité.

Ce travail a aussi permis de faire des **recommandations pour des études complémentaires.**

- Ce travail pilote de monitoring au moyen de bioindicateurs quantitatifs a pour suite logique son extension à l'ensemble du littoral libanais.
- Le comportement des bioindicateurs choisis devrait évidemment être étudié vis-à-vis des autres contaminants chimiques incluant d'autres éléments traces et substances organiques.
- Le suivi des quatre fleuves de la région de l'étude mériterait d'être étendu aux autres fleuves libanais et à d'autres contaminants chimiques.
- La réalisation de ces trois premières recommandations permettrait à terme l'obtention d'une base de données fiables (acquises suivant des méthodes normalisées admises par les conventions internationales, notamment européennes) et qui pourra servir de références aux surveillances futures.
- L'analyse des teneurs en métaux traces dans l'atmosphère et la retombée paraît nécessaire vue l'importance potentielle des apports atmosphériques par rapport aux autres sources.
- L'étude qualitative et quantitative des effluents de l'usine de Selaata doit être réalisée afin de pouvoir suggérer une solution raisonnable et définitive pour le traitement des décharges en mer.
- Une étude plus exhaustive sur les niveaux de contamination en métaux traces dans les émergences karstiques tout le long de la côte libanaise devrait permettre de mieux comprendre leur cycle géochimique dans ces karsts.
- L'étude de la mobilité post-sédimentaire et le calcul des flux à l'interface eau-sédiment d'autres métaux toxiques sur les sites contaminés identifiés le long de la côte libanaise pourraient être effectués au moyen de DGT. Ces études plus complexes doivent s'accompagner d'analyses de la phase particulaire (incluant la géochronologie) et de validation par d'autres méthodes d'analyse de l'eau interstitielle (peepers à loge, prélèvement à partir de carottes).

En résumé et pour conclure cette thèse se veut le point de départ vers la création d'un **Réseau National d'Observation de la qualité des eaux littorales Libanaises (RNOL)**. La phase suivante sera d'élargir (1) la région de prélèvement afin d'englober la totalité de la côte libanaise sur la base des conclusions tirées ci-dessus, et de prendre en compte (2) d'autres contaminants, en particulier d'autres métaux et des contaminants organiques persistants (voir les listes normatives en particulier la Directive Cadre sur l'Eau de l'Union Européenne, dans le cadre d'un partenariat).

A partir des résultats obtenues dans ce travail et en prenant comme référence les protocoles du RNO en France et de la Convention OSPAR, nous pouvons avancer les propositions suivantes pour la montage d'un Réseau National d'Observation de la qualité des eaux littorales libanaises (RNOL) :

- Il est indispensable de s'en tenir à une même espèce pour un même point. L'alternance d'espèces différentes rend impossible l'interprétation des résultats du fait des différences de bioaccumulation entre espèces. La coexistence en certaines station de plusieurs espèces présente l'avantage d'une comparaison interspécifique.
- La période idéale de prélèvement se situe au milieu des mois de février, mai, août et novembre. Ces dates sont fixées dans le cadre du RNO français pour couvrir le cycle biologique des animaux afin d'interpréter les fluctuations dues aux variations saisonnières.
- Afin de « lisser » les variations individuelles, un échantillon doit se composer de 30 moules ou patelles $\pm 10\%$.
- L'échantillonnage doit se faire avant le frai de l'espèce concernée.
- Les échantillons doivent être prélevés à partir d'autant d'endroits que possible pour une couverture optimale des secteurs à risques et des secteurs de référence.

Le propos du contrôle et de la surveillance continus, effectué en utilisant le bioindicateurs quantitatifs, est de parvenir aux buts énumérés ci-dessous :

- L'évaluation du niveau de la contamination marine existant.
- L'évaluation du risque possible pour la santé humaine.
- L'évaluation de la nocivité pour les ressources vivantes et la vie marine (écosystèmes).
- L'évaluation de l'efficacité des mesures prises dans le cadre des conventions en vue de la diminution des apports au milieu marin.

**ACQUISITIONS PERSONNELLES ET
AVANTAGES SOCIO-ECONOMIQUES DE LA
THESE**

Ce travail tout au long des 3 années de recherche et lors de la rédaction de cette thèse m'a permis d'élargir mes connaissances dans plusieurs domaines scientifiques. En biologie, qui est ma formation de base, j'ai étudié en détail plusieurs espèces marines afin de pouvoir choisir celles qui répondent aux critères des bioindicateurs quantitatifs. J'ai approfondi, au moyen de recherche bibliographique, la connaissance de la biologie, la physiologie, l'histologie et l'écologie des trois espèces choisies.

Les expériences de transplantation d'éponges ont été enrichissantes en matière d'exploration des fonds marins et de biotechnologie. L'élaboration d'une technique de transplant simple et peu coûteuse pourrait être aussi utile dans d'autres domaines que celui du suivi de la contamination, pour des expériences de recolonisation des fonds marins par exemple.

Les recherches bibliographiques et de documentation administrative m'ont permis de synthétiser les connaissances sur les stressés chimiques subis par le littoral libanais. J'espère que cette synthèse sera d'utilité publique, pour les gestionnaires et les associations de défense de l'environnement, et le public en général.

Du point de vue biogéochimique, qui n'est pas ma formation de base, j'ai beaucoup appris en particulier sur la diagénèse précoce des métaux à l'interface eau-sédiment par les expériences des DGT. L'interprétation des résultats a amélioré mes connaissances des tests de biostatistique et surtout m'a aidé à comprendre les cycles biogéochimiques des métaux traces. J'en tire la leçon que la connaissance de la contamination littorale par les métaux traces passe par la connaissance de leurs cycles naturels.

La partie analytique m'a offert l'occasion d'utiliser différents appareils du fait de la multitude des analyses chimiques demandées, que ce soit dans l'eau, les MES ou la matière vivante. Ceci englobe, entre autre, la spectrométrie atomique pour le Cd, Pb et Hg et la fluorescence atomique pour le Hg dissous. Du point de vue analytique, j'ai aussi acquis des savoirs sur les dosages de trace et ultra-trace dans les eaux, incluant l'utilisation des salles blanches.

Du côté personnel, cette thèse m'a permis de nouer des liens d'amitiés dans les deux pays. En France où j'ai travaillé avec les techniciens et chercheurs de l'Ifremer qui se sont mis à ma disposition pour réaliser une grande quantité d'analyses dans des délais très courts et au Liban où le personnel du CNRS et surtout du CNSM m'a aidé à produire un travail de qualité avec des moyens relativement modestes. J'ai aussi acquis, à cette occasion, une méthodologie de travail en matière de gestion des contraintes et du temps.

Sur le plan national, au Liban, la thèse peut être considérée comme un premier pas dans la création d'un Réseau national d'observation de la contamination chimique côtière, nécessité vitale pour un pays ayant des ambitions touristiques. Ce réseau de surveillance permettrait de suivre l'évolution spatio-temporelle de l'état de la contamination la côte libanaise. La constitution d'une banque de données pourrait à terme être utilisée pour le contrôle de dépassement de normes. Par exemple, le réseau pourrait servir à classer le littoral (plages, etc.) en terme de salubrité environnementale. Il permettrait au Liban de répondre aux exigences des accords déjà signés et surtout de remplir une des conditions du volet environnement du partenariat avec l'Europe, en particulier dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau. Dans ce contexte, les liens tissés dans le cadre de ce travail avec des laboratoires français sont

à conserver (et formaliser) et d'autres même à développer vers d'autres pays européens ou associés.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

Abboud M., 1985. Contribution à l'étude des populations microplanctoniques des eaux côtières libanaises (Méditerranée orientale). Thèse à l'université D'Aix-Marseille II. 281p.

Abboud M., Lakkis S. et Zeidane R., 1981. Contribution hydrologique et plancton dans le secteur libanais en 1979-1980. *Rapp. Comm. Int. mer médit.* (27). pp. 115-116.

Abboud M., Slim K. et Andary R., 2002. Contribution à l'étude physico-chimique et biologique du fleuve Nahr el Jawz et son apport nutritive au milieu marin. *Hannon.* (25). pp. 105-125.

Abdel-Moati A.R. et Atta M., 1991. *Patella vulgata*, *Mytilus minimus* and *Hayle prevosti* as bioindicators for Pb and Se enrichment in Alexandria coastal waters. *Mar. Pollut. Bull.* (22). pp. 148-150.

Aboul-Dahab O., 1985. Chemical cycle of inorganique pollutants in the ecosystem west of Alexandria between Anfoushy and Agamy. PhD Thesis, Alexandria University.

A.C.E., 1963. Preliminary study for Beirut and suburb sewage system. Report to the Conseil Executif des Grands Projets de la Ville de Beyrouth. 53 p.

Ahdy H.H., 1999. Dynamics of Cd and Pb in Abu Kir Bay and their effect on marine organisms. PhD Thesis, Alexandria University.

Ahmad M.I., 1972. Marine pollution by oil and municipal wastes along the coast of Lebanon. M.S. Thesis, AUB.

Al Hajjar Z., 1997. Lebanese Waters and Peace in the Middle East (Arabic). Edit. *Dar Al Ilm lil Malayeen*.

Al-Hajj Z. et Muscat C., 2000. From Europe to the Mediterranean. A Greenpeace report focusing on pollution by the fertiliser industry and the shift of such dirty technologies from Europe to developing countries in the Mediterranean. Edit. *Greenpeace*. 28 p.

Allemand-Martin A., 1906. Etude de physiologie appliquée à la spongiculture sur les côtes de Tunisie. Thèse Fac. Sci., Lyon. 195 p.

Al-Masri M.H., 2002. Marine environment studies on the Syrian coast: biomonitors. *CIESM workshops series.* (15). 136p.

Amiard J.C., Amiard-Triquet C., Berthet B. et Métayer C., 1986. Contribution to ecotoxicological study of cadmium, lead, copper and zinc in the mussel *Mytilus edulis*. *Mar. Biol.* (90). pp. 425-431.

Andary R., 1998. Possibilité d'occurrence de *Tilapia* à Nahr el Jaouz. Mémoire de fin d'étude. Univ. Saint Esprit. pp. 39-41.

Anton M.P., Gasco C. et Benedicto J.M., 2002. Biomonitoring in the Mediterranean coast of Spain. *CIESM workshops series.* (15). 136p

- Ayoub G., Ghannam J., Khoury R., Acra A. et Hamdar B., 2000.** The submarine springs in the Chekka Bay, Lebanon: Delineation of salient features. Technical report submitted to the International Development Research Center (IDRC), Ottawa, Canada.
- Batley G.E. et Florence T.M., 1976.** Determination of the chemical forms of Dissolved cadmium, lead and copper in seawater. *Mar. Chem.* (4). pp. 347-363.
- Bayne B., 1976.** Marine mussels: their ecology and physiology. Cambridge Univ. Press. 506 p.
- Bitar G. et Bitar-Kouli S., 1995.** Aperçu de bionomie benthique et répartition des différents faciès de la roche littorale à Hannouch (Liban-méditerranée orientale). *Rapp. Comm. Int. Mer Medit.* (34).
- Bologa A., 2002.** Monitoring of ^{137}Cs in mussel *Mytilus galloprovincialis* along the Romanian black sea coast. *CIESM workshops series* (15). 136p
- Bourton, C.F. et Patterson C.C., 1986.** Lead concentration changes in Antarctic ice during the Wisconsin/Holocene transition. *Nature* (323). pp. 222-225.
- Boutier B. et Chiffolleau J-F., 1986.** La contamination par le cadmium en Gironde et son extension sur le plateau continental. Rapport Ifremer N°-86.12-MR. 28 p.
- Bowen B. et Sutton D., 1951.** Comparative studies of mineral constituents of marine sponges. *Mar. Res.* (10). pp. 153-167.
- Boyden C.R., 1974.** Trace elements content and body size in molluscs. *Nature* (251). pp. 311-314.
- Boyden C.R., 1977.** Effect of size upon metal content of shellfish. *J. Mar. Biol. Ass.* (57). pp. 675-714.
- Boyle E.A., Chapnick S.D., Bai X.X. et Spivak A., 1985.** Trace elements enrichments in the mediterranean sea. *Earth Planet. Sci. Lett.* (74). pp. 405-413.
- Branch G.M., 1981.** The biology of limpets: physical factors, energy flow and ecological interactions. *Oceanogr. Mar. Ann. Rev.* (19). pp. 235-380
- Buat-Menard P., 1986.** Air to sea transfert of anthropogenic trace metals. *The role of air-sea exchange in geochemical cycling*. Buat-Menard. P. Ed., Reidel Publ. Co. 325 p.
- Buat-Menard P. et Duce R.A., 1986.** Metal transfer across the air-sea interface : Myths and mysteries. Occurrence and Pathways of lead, mercury cadmium and arsenic in the environment. Buat-Menard. P. Ed., Reidel Publ. Co. 345 p.
- Burton J.D. et Statham P.J., 1990.** Trace metals in sea water. *Heavy metals in the marine environment*. Ed. R.W. Furness and P.S. Rainbow, CRC Press : pp.5-25.
- Butler P.A., Andren L., Bonde G.J., Jernelov A. et Reisch D.J., 1971.** Monitoring organisms. FAO conférence on marine pollution and its effect on living ressources and fishing, Rome. *FAO fisheries reports.* (99). pp.101-112.
- Cahn A.H., 1948.** Japanese sponge culture experiments in the south Pacific Islands. Fishery Leaflet 309, USDI, Fish and Wildlife service, Washington.

Calabrese E.J., 1981. Pollutants and high risk groups. *Environ. Sci. Technol. Serie.* Wiley Interscience.

Campanella, L., Conti M.E., Cubadda F. et Sucapane C., 2000. Trace metals in seagrass, algae and molluscs from an uncontaminated area in the Mediterranean. *Environmental Pollution*, (111). pp. 117-126.

Carbiener R., 1978. Etude écologique de la pollution par le mercure du bassin du Rhin en Alsace et de son évolution, 1973-1977. Etablissement public régional, université Louis Pasteur : 149 p.

CAS Bulletin, 2000. Central Administration of Statistics. Statistical Bulletin. (01). Republic of Lebanon.

CAS Study/No. 9, 1998. Central Administration of Statistics. Survey of Living Conditions in 1997. Republic of Lebanon.

CDR/ECODIT-IAURIF,1997. Council for Development and Reconstruction. Regional Environmental Assessment Report on the Coastal Zone of Lebanon. *Final Report.* Prepared by ECODIT/IAURIF.

CDR/LACECO, 2000c. Council for Development and Reconstruction. Coastal Pollution and Water Supply Project: Preparation of an Environmental Monitoring Plan. Volume 1/3: *Main Report.* Prepared by LACECO & SAFEGE.

Cheggour M., Chafik A. et Benbrahim S. 2002. Biomonitoring of the moroccan coasts : outlook of the Mediterranean mussel watch in Morocco. *CIESM workshops series.* (15). 136p.

Chiffolleau, J. F. 2001. La contamination métallique. Fasicule 8, Programme Seine-Aval, Editions Ifremer, Brest, France. 39 p.

Chiffolleau J-F., Auger D., Chartier E. et Grouhel A., 2003. Dosage de certains métaux traces (Cd, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Zn) dissous dans l'eau de mer par absorption atomique après extraction liquide-liquide. Editions Ifremer, Brest, France. 39 p.

ChronisG., Lykousis V., Georgopoulous D., Zervakis, V., Stavrakakis S. et Poulos S., 2000. Suspended particulate matte rand nepheloid layer over the southern margin of the Cretan sea. *Progress in Oceanography*, (46). pp. 163-185.

CIESM, 2002. Mediterranean mussel watch-designing a regional program for detecting radionuclides and trace contaminants. *CIESM workshops series.* (15). 136p.

Collins K.J., Jensen A.C., Lockwood A.P.M. et Turnpenny A.W.H., 1994. Evaluation of stabilized coal-fire power station waste for artificial reef construction. *Bull. Mar. Sci.* (55). pp. 1251-1262.

Comair F., 1997. Water map of Lebanon. Seminary on water and waste water management in industry. 19 p.

Cossa D. et Bourget E., 1980. Trace element in *Mytilus edulis* L. from the estuary and gulf of St Laurence, Canada: lead and cadmium concentrations. *Environ. Pollut. Ser. A.* (23). pp. 1-8.

- Cossa, D., Bourget, E. et Piuze, J., 1979.** Sexual maturation as a source of variation in the relationship between cadmium concentration and body weight of *Mytilus edulis*, L. *Mar.Pollut. Bull.* (10). pp. 174-176.
- Cossa D., Bourget E., Pouliot D., Piuze J. et Chanut J.P., 1980.** Geographical and seasonal variations in the relationship between trace metal content and body weight in *Mytilus edulis*. *Mar.Biol.* (58). pp. 7-14.
- Cossa D. et Rondeau J-G., 1985.** Seasonal, geographical and size-induced variability in mercury content of *Mytilus edulis* in an estuarine environment: a reassessment of mercury pollution level in the estuary and gulf of St Laurent. *Mar. Biol.* (88). pp. 43-49.
- Cossa, 1989.** A review of the use of *Mytilus sp.* As a quantitative indicators of cadmium and mercury contamination in coastal waters. *Oceanol. Acta* (12). pp. 417-432.
- Cossa D., Lassus, P. 1989.** Le cadmium en milieu marin, biogéochimie et écotoxicologie. Etudes en soutien à la définition des normes. Editions Ifremer, Brest, France. 111 p.
- Cossa D., Thibaud, Y., Roméo, M. et Gnassia-Barelli, M. 1990.** Le mercure en milieu marin, biogéochimie et écotoxicologie. Etudes en soutien à la définition des normes. Editions Ifremer, Brest, France. 130 p.
- Cossa D., Elbaz-Poulnichet F., Gnassia-Barelli M. et Roméo M., 1993.** Le plomb en milieu marin, biogéochimie et écotoxicologie. Editions Ifremer, Brest, France. (3)-1993. 76 p.
- Cossa D., 1994.** Le mercure en milieu marin. *Equinoxe* (48). pp.48-52.
- Cossa D., Meybeck M., Idlafkih Z. et Bombled B., 1994.** Etude pilote des apports en contaminants par la Seine. Editions Ifremer, Nantes, France. 151 p.
- Quémerais B. et Cossa D., 1997.** Procedures for sampling and analysis of mercury in natural waters. Rapport scientifique et technique-31E. Centre St Laurent. 36 p.
- Cossa D., 1999.** La dynamique du mercure. Editions Ifremer. 24 p.
- Cossa, D., Martin, J.-M., Takayanagi, K. et Sanjuan, J. 1997.** The distribution and cycling of mercury species in the western Mediterranean. *Deep-Sea Res. II* (44). pp. 721-740.
- Cossa D., Coquery M., K. Nakhlé K. et Claisse D., 2002.** Dosage du mercure total et du monométhylmercure dans les organismes et les sédiments marins. Editions IFREMER, 28 p.
- Cubadda F, Conti M.E. et Campanella, 2001.** Size-dependant concentrations of trace metals in four Mediterranean gastropods. *Chemosphere* (45). pp. 561-569.
- Darwiche T., Gradousov B. Sfeir S. et Abdelnour L., 1988.** Particularités régionales de la pédogenèse en méditerranée orientale. *Leb. Sci. Bull.* (4). pp. 65-74.
- Davidson C.I., 1980.** Dry deposition of cadmium from the atmosphere. Cadmium in the environment. 835 p.
- Davies M.S. et Cliffe E.J., 2000.** Adsorption of metals in seawater to limpet *Patella vulgata* Pedal mucus. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* (64). pp. 228-234.

- Davison W. et Zhang H., 1994a.** High resolution trace metal gradients at the sediment-water interface. *Abstracts of papers of the American Chemical Society*. 207, 100-Geoc.
- Davison W. et Zhang H., 1994b.** In-situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature* (265). pp. 546-548.
- Davison W. et Zhang H., 1995.** New in situ procedures for measuring trace metals in pore waters. *ASTM, STP* (1293). pp. 170-181.
- Davison W., Fones G. et Grime G.W., 1997.** Dissolved metals in surface sediments and a microbial mat at 100 µm resolution. *Nature* (387). pp. 885-888.
- El-Fadel M., Zeinati M. and Jamali D., 2000a.** Water resources in Lebanon: Characterization, Water Balance, and Constraints. *J. of Water Res. Devel.* (16). pp. 619-642.
- El-Fadel M., Khoury R., Abou Ibrahim A., Zeinati M., Sbayti H. et Bou Zeid E., 2000c.** Preliminary Characterization of Lebanese Coastal Waters. Analysis conducted at Water Resource Center (AUB). Report submitted to USAID.
- El-Fadel M., Massoud M. et Sadek S. 2001a.** Screening Impact Assessment of Waste Disposal on River Quality in Lebanon. Analysis conducted at Water Resource Center (AUB). Report submitted to USAID.
- El Khawly H. et Makhlouf W., 2003.** Caractérisation spatio-temporelle des diatomées du Nahr el Kalb et leur importance dans l'indication de la qualité des eaux. Mémoire de fin d'études. Univ. Libanaise. 33 p.
- El-Rayis O., Aboul-Dahab, Halim Y. et Riley J., 1997.** Metal accumulation in Mex Bay. 7th International Conference "Environmental Protection is a must", May 1997, Alexandria, Egypt. pp. 53-59.
- Emery K.O., George C.J., 1963.** The shores of Lebanon. *Amer. Univ. Beirut. Misc Pap. Nat. Sci.* (1). pp. 1-10.
- Emery K.O., Heezen B.C. et Allan T.O., 1966.** Bathymetry of the eastern Mediterranean sea. *Deep-Sea Res.* (13). 173-192.
- EPA, 1973.** Compilation of air pollutant emission factors. US EPA publication No. Ap-42, 2nd ed.
- FAO, 1972.** Projet de développement hydro-agricole du Liban. Thermometric aéroportée par infrarouge. Report 16/72. 89 p.
- Fassett D.W., 1975.** Cadmium : biological effects and occurrence in the environment. *Envir. and ind. Toxicol.*, Maine : pp.425-435.
- Fawaz, M., 1992.** Water Resources. In: Proceedings of the Conference on the Status of Waters in Lebanon. UNICEF. Beirut, 27-28. November 1992.
- Fisher W., Bauchot M.L. et Schneider M., 1987.** Fiches Fao d'identification des espèces pour les besoins de la pêche. Méditerranée et mer Noire. Zone de pêche 37. Vol.1. Végétaux et Invertébrés. Publication FAO et commission de communautés européennes. Rome, FAO, Vol.1. 760 p.

- Folsom T.R., Young D.R., Johnson J.N. et Pillai K.C., 1963.** Manganese-54 and Zinc-65 in coastal organisms of California. *Nature* (20). pp. 327-329.
- Fowler B.A., 1992.** Mecanisms of kidney cell injury from metals. *Environ. Health perspect.* (100). pp.57-63.
- Fowler B.A., Jones H.S., Brown H.W. et Haseman J.K., 1975.** The morphologic effects of chronic administration on the renal vasculature of rats given low and normal calcium diets. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* (34). pp.233-252.
- Gagnon C. et Fisher N.S., 1997.** Bioavailability of sediment bound methylmercury and inorganic mercury to a marine bivalve. *Environ. Sci. Technol.* (31). pp. 993-998.
- George C.J., Athanassiou V.A. et Boulos I., 1964.** The fishes of the coastal waters of Lebanon. *Amer. Univ. Beirut. Misc. Papers Nat. Sci.* (4). pp. 1-27.
- Georges E.A., 1976.** A guide to algal keys. *Br. Phycol. J.* (11). pp. 49-55.
- Ghannam, J., Ayoub, G., and Acra, A., 1998.** A profile of the submarine springs in Lebanon as a potential water resource. *Water Inter.* (23). pp. 278-286.
- Ghorra F., 1983.** La pollution des eaux côtières du Liban. Thèse à l'université Paris-Sud. 288 p.
- Gobeil C., Silverberg N., Sundby B. et Cossa D., 1987.** Cadmium diagenesis in Laurentian trough sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* (51). pp. 589-595.
- Gobeil, C. et Silverberg, N. 1989.** Early diagenesis of lead in the Laurentian Trough sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* (53). pp. 1889-1895.
- Goedicke T.R., 1972.** Submarine canyons on the central continental shelf of Lebanon. The Mediterranean sea a natural sedimentation laboratory. Stanley ed. 765 p.
- Goldberg E., 1976.** The health of the oceans. The Unesco Press. pp. 165-170.
- Grashoff K., Ehrhardt M. et Kremling K., 1985.** Methods of seawater analysis. *Verlag Chemie.* 419 p.
- Gruvel A., 1930.** De quelques sources marines observées sur les côtes libano-syriennes. *C.R. Acad. Sci. Paris.* (191). pp. 66-67.
- Gruvel A., 1931.** Les états de Syrie. Richesses marines et fluviales. Exploitation actuelle. Avenir. *Soc. Edit. Geogr. Marit. Colon.* Paris. 433 p.
- 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). pp. 176-183.
- Hakim B. et Karkabi S., 1988.** Colorations du gouffre de Fouar Dara et de la grotte de Kassarat (Casa du Metn Nord- Liban). *Al Ouat Ouate* (3). pp. 18-31
- Hansen I.V., Weeks J.M. & Depledge M.H., 1995.** Accumulation of copper, zinc, cadmium and chromium by the marine sponge *Halichondria*. *Mar. Pollut. Bull.* (31). pp. 133-138.
- Harper M.P., Davison W., Tych W. et Zhang H., 1998.** Kinetics of metal exchange between solids and solutions in sediments and soils interpreted from DGT measured fluxes. *Geochim. Cosmochim. Acta* (62). pp. 2757-2770.

Harper M.P., Davison W. et Tych W., 1999. One dimensional views of three dimensional sediments. *Thèse de doctorat*. Université de Lancaster.

Hashisho and El-Fadel, 2001a. *Impacts of Traffic-Induced Lead Emissions on Air, Soil, and Blood Lead Levels in Beirut*. Paper submitted for possible publication in "Air, Soil and Water Pollution". August 2001.

Heldt H., 1951. La spongiculture d'après J. Cotte. *Bull. Sta. Océanogr. Salambo* (46). pp. 13-135.

Herut B., 2002. Present use of molluscs as bioindicators in monitoring Israel's Mediterranean coastal waters. *CIESM workshops series* (15). 136p

Herut B., Kress N. et Hornung H., 1999. Trace element levels in molluscs from clean and polluted coastal marine sites in the Mediterranean, Red and North seas. *Helgol. Mar. Res.* (53). pp. 154-162.

Horvat, M, Kotnik, J., Logar, M., Fajon, V., Zvonaric, T. et Pirrone, N. 2003. Speciation of mercury in surface and deep-sea waters in the Mediterranean Sea. *Atmos. Environ.*(37). pp. 93-108.

Huerta-Diaz M., Tessier A., et Carrigan R., 1996. Geochemistry of trace metals associated with iron monosulphides and pyrite in organic freshwater sediment. *Environ. Sci. Technol.* (72). pp. 2367-2372.

Jaber, B., 1999. Global Water Supply & Sanitation Status: Country Assessment Report. Prepared for the World Health Organization.

Jackson J.B.C., 1977. Competition on marine hard substrata: the adaptative significance of solitary and colonial strategies. *American Naturalist* (111). pp. 743-767.

Jenkins S.R. et Hartnoll R., 2001. Food supply, Grazing activity and growth rate in the limpet *Patella vulgata* L.: a comparaison between exposed and sheltered shores. *J. of Exp. Mar. Biol. Ecol.* (258). pp. 123-139.

Journal officiel de la Communauté Européenne, 16/6/93. Determining analysis methods, sampling plans and maximum limits for mercury in fishery products. N° L 144/23 : pp. 49-50.

Kassis G., 1967. Marine sponges of Lebanon. M.S. Thesis, American University of Beyrouth.

Kayal S.I., 1981. Cadmium levels in seawater, sediments, limpets and shrimps, along the coast of Lebanon. M.S. Thesis, AUB.

Khalaf G. et Lahoud M., 1983. Contribution à l'étude écologique des fleuves côtiers du Liban.1-Le Nahr el Kalb. *Bull. mens. Soc. Linn. Lyon* (52). pp. 21-32.

Khalaf G., 1984. Contribution à l'étude écologique des fleuves côtiers du Liban.2-cours moyen et inférieur du Nahr Ibrahim. *Bull. Mens. Soc. Linn. Lyon* (53). pp. 9-20.

Khalaf G., 1986. Contribution à l'étude physico-chimique des eaux du fleuve Nahr el Kalb, Liban. *Leb. Sc. Bull.* (2). pp. 73-80.

Khalaf G., 1997. Etude physico-chimique et biocénétique du cours d'eau Antélias (Liban). *Leb. Sc. Res. Rep.* (2). pp. 3-14

- Khalid A., 1997.** A comparative study for distribution of some heavy metals in aquatic organisms fished from Alexandria region. PhD Thesis, Alexandria University.
- Komarovsky B., 1959.** Contribution to the knowledge of the red sea. The Tintinnina of Beirut coastal waters. *Rev. Intern. Océanogr. Méd.* (26). pp. 5-25.
- Lacombe H. et Tchernia P., 1959.** Stations hydrologiques effectués à bord de la Calipso en 1955 et 1956. *Cah. Océanogr.* (11). pp. 332-458.
- Lacombe H. et Tchernia P., 1972.** Caractères hydrologiques et circulation des eaux en méditerranée. The Mediterranean sea a natural sedimentation laboratory. Stanley ed. 765 p.
- Laurier F., 2001.** Cycle du mercure en estuaire, baie de Seine et pays de Caux: spéciation chimique et biodisponibilité. Thèse de doctorat, Univ. Paris 7. 173 p.
- Le Gall J., 1950.** La culture de l'éponge est possible. *La pêche maritime, La pêche fluviale et la pisciculture*, N° 869.
- Le-Loeuff, P. et Zabi G.S.F., 1994.** Revue des connaissances sur la faune benthique des milieux margino-littoraux d'Afrique de l'Ouest. *Rev. Hydrobiol. Trop.* (26). pp. 127-137.
- Liebman E., 1935.** Oceanographic observations on the Palestine coast. *Rapp. Comm. Int. Mer Médit.* (9). pp. 181-186.
- Liss P.S., Jickels T.D. et Buat-Menard P., 1987.** The water-air interface. Pollution of the north sea: an assessment. Ed Salomons W. et al. 478 p.
- Loaec M, Olier R. et Guezennec J., 1997.** Uptake of lead, cadmium and zinc by a novel bacterial exopolysaccharide. *Wat.Res.* (31). pp. 1171-1179.
- Luksche J. et Wolf J., 1892-1894.** Physicalische untersuchungen im ostlichen mittelmeer. *Denkschr. Akad. Wiss.* (59). 61 p.
- Luoma S.N., 1990.** Processes affecting metal concentrations in estuarine and coastal marine sediments. in R.W. Furness & P.S. Rainbow, eds. *Heavy metals in the marine environment*. CRC Press, Boca Raton. pp. 51-66.
- Mason C.F. et Barak N.A.E., 1990.** A catchment survey for heavy metals in organisms. Krenkel P.A. : *Heavy metals in the aquatic environment*. Pergamon Press, Oxford : p p.155-166.
- Mason R.P., Fitzgerald W.F. et Morel F.M.M., 1994.** The biochemical cycling of elemental mercury: anthropogenic influences. *Geochim., Cosmochim. Acta* (58). pp. 3191-3198.
- Marenzeller E., 1883.** Propagation of sponge by cuttings. *Amer. Naturalist* (22). pp. 202-203.
- McGill D., 1961.** A preliminary study of the oxygen and phosphate distribution in the Mediterranean sea. *Deep-Sea Res.* (8). pp. 259-269.
- Meybeck, M.; Pasco, A. et Ragu, A. 1993.** 4^{ème} Rencontres ARPE-PACA; Toulon, 1993; pp. 55-67. ISSN 1148-0815.

- MoE-CDR/MVM, 2000.** Ministry of Environment and Council for Development and Reconstruction. *Environmental Master Plan for Litani River and Lake Qaraoun Catchment Area*. Prepared by MVM Consult AB.
- MoE/DAR, 1996.** Ministry of Environment. National Industrial Waste Management Plan. Phase II Report: Preparation of the National Industrial Waste management Plan. Volume1: Main Report. Prepared by Dar Al Handasah.
- MoE/Envirotech, 1999.** Ministry of Environment. Free Trade and the Environment in Lebanon: Case Study on the Chemicals and Agro-Food Industries. Prepared by Envirotech. Funded by the UNDP/Capacity 21.
- MoE-UNDP, 1999.** Ministry of Environment. Lebanon's First National Communication Under the United Nations Framework Convention on Climate Change. *Final Report*. Project sponsored by UNDP/GEF.
- MoI, 2000.** Ministry of Industry. A Report on Industry in Lebanon 1998-1999: Statistics and Findings. Sponsored by GTZ.
- 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). pp. 135-148.
- Moore H.F., 1910a.** A practical method of sponge culture. *Bull. Bureau Fish*, (28). pp. 545-585.
- Moore H.F., 1910b.** The commercial sponge and the sponge fisheries. *Bull. Bureau Fish* (28). pp. 399-511.
- Mouneimne N., 1979.** Poisons nouveaux pour les côtes libanaises (méditerranée orientale). *Cybium* (3). pp. 105-110.
- Mueller W.E.G., Batel R., Lacorn M., Steinhart H., Simat T., Lauenroth S., Hassanein H. et Schroeder H.C., 1998.** Accumulation of cadmium and zinc in the marine sponge *suberites domuncula* and its potential consequences an single strand breaks and on expression of heat shock protein: a natural field study. *Mar. ecol. Prog. Ser.* (167). pp. 127-135.
- Mueller W.E.G., Wimmer W., Schatton W., Bohm M., Batel R. et Filic Z., 1999.** Initiation of an aquaculture of sponges for the sustainable production of bioactive metabolites in open systems: example, *Geodia cydonium*. *Mar. Biotech.* (1). pp. 569-579
- Muresan B., 2002.** Géochimie à haute résolution de l'interface eau-sédiment : spéciation du mercure en milieu aquatique. Rapport de thèse. IPGP. 32 p.
- Murozumi M., Chow T.J. et Patterson C.C., 1969.** Chemical concentration of pollutant lead aerosols, terrestrial dust and sea salts in Gorenland and Arctic snow strata. *Geochim., Cosmochim. Acta* (33). pp. 1247-1294.
- Mzoughi N., Stoichev T.L. El abed A., Dachraoui M., Amouroux et Donard O.F.X., 2002.** Speciation of mercury in marine sediments and mussel tissues of Bizerte Lagoon, Tunisia. *Jour. Cstl. Conserv.* (accepted).

Nader N., El Ramy R. et Tannous R., 2001. Contribution à l'étude écologique du Nahr el Jaouz. Mémoire de fin d'études. Univ. Libanaise. 56 p.

Nakhlé, K., 2000. Le flet comme bioindicateur quantitative de la contamination de l'estuaire de la Seine par le cadmium et le mercure. Rapport de stage en DEA. Université Paris 7. 33 p.

Naterrer N., 1892-1894. Chemische untersuchungen im ostlichen mittelmeeer. *Denkschr. Akad. Wiss.* (59). 62 p.

NCRS, 1999. TIR survey for fresh water sources in the marine environment. CNRSL editions. 103 p.

Nicolas, E., Ruiz-Pino, D., Buat-Ménard, P. et Bethoux, J.P. 1994. Abrupt decrease of lead concentration in the Mediterranean sea: A response to antipollution policy. *Geophys. Res. Lett.* (21). pp. 2119-2122.

Nilsen J.N., 1912. Hydrography of the Mediterranean and adjacent waters. *Rep. Dan. Oceanogr. Expedition.* (1). 77-192.

Noureddine A., 2002. Monitoring of radionuclides in Algerian coastal waters. *CIESM workshops series.* (15). 136p.

Nriagu J.O., 1980. Production, uses and properties of cadmium. Cadmium in the environment. Editions Wiley and sons. 682 p.

Nriagu J.O. et Pacyna J., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* (333). pp. 134-139.

Nriagu J.O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature* (338). pp. 44-47.

Obeid L., 1969. Les éponges et le problème de leur culture au Liban. Mémoire de maîtrise à l'université libanaise, Beyrouth. 38 p.

Olesen T.M.E., Weeks J.M., 1994. Accumulation of Cd by the marine sponge *Halichondria panicea* Pallas: effects upon filtration rate and its relevance for biomonitoring. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* (52). pp. 722-728.

Oren O.H., 1952. Some hydrographical features observed off the coast of Israel. *Bull. Inst. Oceanogr. Monaco.* (1017). 9 p.

Oren O.H., 1970. The Suez canal and the Aswan high dam. Their effect on the Mediterranean. *Underwater Sci. Technol. J.* (December). pp. 222-229.

Osinga R, Tramper J. et Wijffels R.H., 1999. Cultivation of marine sponges. *Mar. Biotechn.* (1). pp. 509-532

Pacyna J.M., 1982. Trace element emissions from coal and oil fired power plants in Europe. Methodology of calculations. NILU Report 5/82.

Pacyna J.M., 1984. Emission factors of trace elements, monitoring assessment and research centre. MARC report.

Patel, B., Balani M.C. et Patel S., 1985. Sponge "sentinel" of heavy metals. *Sci. Total Environ.* (41). pp. 143-152.

- Pérès, J.-M., 1961.** Océanographie biologique et biologie marine. Presse universitaire de France. Tome I. 541 p.
- Pérès T., 2001.** Qualité de l'environnement marin littoral : étude des spongiaires pour la bioévaluation des peuplements de substrats durs. Thèse de doctorat. Université de Marseille. 228 p.
- Philips D.J.H., 1980.** Quantitative aquatic biological indicators: Their use to monitor trace metal and organochlorine pollution. Applied Science Publishers, London. 120 p.
- Phillips, D.J.H. et Rainbow P.S. 1993.** Biomonitoring of trace aquatic contaminants. Environmental management series, Alden Press Ltd, Oxford : 371 p.
- Pickett E.E., 1987.** Atmospheric pollution. Arab school on science and technology. Edition Pickett E.E. University of Toronto. 285 p.
- Pirrone N., Costa P., Pacyna J.M. et Ferrara R., 2001.** Mercury emissions to the atmosphere from natural and anthropogenic sources in the Mediterranean region. *Atmo. Envir.* (35). pp. 2997-3006.
- Plannenstiel M., 1960.** Erläuterungen Zu den bathymetrischen karten des ostlichen mittelmeeres. *Bull. Inst. Océanogr. Monaco.* (1192). 60 p.
- Pollak M.J., 1951.** The source of the deep water of the eastern mediterranean sea. *J. Mar. Res.* (10). pp. 219-183.
- Pope, N.D., Langston W.J. et Burt G.R., 1998.** Trace metals in littoral biota from North West England. Plymouth-UK Plymouth Marine Laboratory. 84 p.
- Por F.D., 1978.** Lessepsian migration : the flux of red sea biota into the mediterranean by way of the Suez canal. Springer verlag, New York (ecological studies 23). 228 p.
- Pourriot R. et Meybeck M., 1995.** Limnologie générale. Editions Masson. pp. 144-156.
- Rapport CNRS, 1999.** Detection par infra-rouge des sources sous-marines d'eau douce sur le littoral nord du Liban. 103 p.
- Pronzato, R., Bavestrello G., Cerrano C., Magnino G., Manconi R., Pantelis J., Sara A. et Sidri M. 1998.** Sponge farming in the Mediterranean sea: new perspectives. Fifth International Sponge Symposium 1998-Australia. 5 p.
- Quémerais, B. et Cossa D. 1999.** Sources and Fluxes of Mercury in the St.Lawrence River. *Environ. Sci. Technol.* (33). pp. 840-849.
- Rainbow P.S., 1995a.** Biomonitoring of heavy metal availability in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* (31). pp. 183-192.
- Ramelow G., 1985.** A study of heavy metals in limpets (*Patella sp.*) collected along a section of the southeastern turkish Mediterranean coast. *Mar. Environ. Res.* (16) pp. 243-253.
- Rapport ONU, 1982.** Les eaux souterraines dans l'est de la méditerranée et l'ouest de l'asie. Rapport No 9. 557 p.
- Rapport RNO, 1996.** Surveillance du milieu marin. Travaux du réseau national d'observation de la qualité du milieu marin. Editions Ifremer. 32 p.

- Reiswig H.M., 1974.** Water transport, respiration and energetics of three tropical marine sponges. *J. Exp. Mar. Biol. Ecol.* (14). pp. 231-249.
- Riisgard H.U., Thomassen S., Jakobsen H., Weeks J.M. et Larsen P.S., 1993.** Suspension feeding in marine sponges (*H. panicea* and *H. urceolus*): effects of temperature on filtration rate and energy cost of pumping. *Mar. ecol. Prog. Ser.* (96). pp. 177-188.
- Rondeau, B., Cossa, D., Gagnon, P et Bilodeau, L. 2000.** Budget and sources of suspended sediment transported in the Saint Lawrence River, Canada. *Hydrological Processes* (14). pp. 21-36.
- Rouch J., 1945.** Température et salinité de la mer à Beyrouth. *Bull. Inst. Océanogr. Monaco.* (884). 5 p.
- Sabbagh N., 1964.** Géologie des gisements ferrifères du Liban. Thèse à la faculté des sciences de Grenoble. 137 p.
- Sadiq M., 1992.** Toxic metal chemistry in marine environments. Marcel Dekker. Inc. Ed. 390 p.
- Sanjuan J. et Cossa D., 1993.** Dosage automatique du mercure total dans les organismes marins par fluorescence atomique. Editions Ifremer, Nantes, France.
- Sanlaville P., 1977.** Etude géomorphologique de la région littorale du Liban. Publications de l'Université Libanaise.
- Sara M., 1970.** Competition and cooperation in sponge populations. *Symp. Zool. Soc.* London (25). pp. 273-284.
- Schmidt E.O., 1976.** Die Kunstliche zucht des badeschwammes. *Agronom. Zeitung.* 759 p.
- Seed R., 1968.** Factors influencing shell shape in *Mytilus edulis* L. *J. Mar. Biol. Ass.*, (48). pp. 561-584.
- Seed R., 1973.** Absolute and allometric growth in the mussel, *Mytilus edulis* L. (Mollusca Bivalvia). *Proc. Malac. Soc. Lond.* (40). pp. 343-357.
- Seed R., 1976.** Marine mussels: their ecology and physiology. Cambridge Univ. Press. 506 p.
- Shaban A., Khawlie M. et Abdallah C., 2001.** New water resources for southern Lebanon: thermal infra-red remote sensing of submarine springs. South Lebanon Conference. pp. 181-189.
- Scherrer B., 1984.** Biostatistique. Edit. Gaetan Morin. Canada. 850 p.
- Shiber J., 1977.** Trace metals in two Ras Beirut Shore crabs. *Cercet. Mar. Rech. Mar.* (10). pp. 185-192.
- Shiber J. & Shatila T., 1978.** Lead, cadmium, copper, nickel and iron in limpets, mussels and snails from the coast of Ras Beirut, Lebanon. *Marin. Environ. Res.* (1). pp. 125-134.

- Shiber J., 1981.** Trace metals in certain crustaceans from Lebanon. *Cercet. Mar. Rech. Mar.* (14). pp. 249-257
- S.O.G.R.E.A.H., 1965.** Etude du débouché en mer des égouts de Beyrouth. Campagne de mesure. Conseil exécutif des grands projets de la ville de Beyrouth. Rapport No 9086.
- Soule D.F., 1988.** Marine organisms as indicators: Reality or wishful thinking? in D.F. - Soule & G.S. Kleppel, eds. *Marine organisms as indicators*. Springer Verlag, New York. pp. 1-12.
- Taylor J. K., 1987.** *Quality Assurance of Chemical Measurements*. Lewis Publishers, New York, USA. 237 p.
- TEBODIN, 2000.** Dutch note on BAT for the phosphoric acid industry. RIZA. pp. 16.
- Tessier A., Campbell P.G.C. et Bisson M., 1979.** Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* (51). pp. 844-851.
- Tessier A. & Campbell P.G.C. 1987.** Partitioning of trace metals in sediments: relationships with bioavailability. *Hydrobiologia* (149). pp. 43-52.
- Thévenot D., Meybeck M., Chesterikov M. et Chevreuil M., 1998.** La Seine en son bassin: chap.9: Métaux : sources multiples et accumulation. pp. 391-437. Edit. : Meybeck M., de Massily G. et Fustec E. Elsevier. 749 p.
- Thibaud Y. 1986.** La minéralisation des tissus biologiques en vue de la détermination du mercure. Editions Ifremer, Nantes, France.
- Tohmé G. et Thomé H., 1985.** Ecologie du Liban, faits et exemples. Publications de l'Université Libanaise, département des Sciences Naturelles. (15).
- True M., 1970.** Etude quantitative de quatre peuplements sciaphiles sur substrat rocheux dans la région marseillaise. *Bull. Inst. Océanogr. Monaco* (69). pp. 1-48.
- UNEP-UNIDO-IFA, 1998.** Mineral fertilizer production and the environment. UNEP. pp.7.
- United States Department of the interior bureau of reclamation, 1957.** Water resources investigations for the Nahr Ibrahim Basin. Final report. 212 p.
- US EPA. 2000.** Paper on radiation from phosphoric industry. US EPA Editions. 34 p.
- Vacelet J., 1979.** La place des Spongiaires dans les systèmes trophiques marins. in C. Lévi & N. Boury-Esnault, eds. *Biologie des Spongiaires*. Editions du C.N.R.S., Paris. pp. 259-270.
- Vacelet J., 1985.** Bases historiques et biologiques d'une éventuelle spongiculture. *Océanis* (11). pp. 551-584.
- Verdenal B. et Vacelet J., 1990.** Sponge culture on vertical ropes in the northwestern Mediterranean Sea. in K. Rützler, ed. *New Perspectives in Sponge Biology*. Smithsonian Institution Press, Washington. pp. 416-425.
- Vogel, S., 1977.** Current induced flow through living sponges in nature. *Proc. Nat. Sci. USA*, (74). pp. 2069-2071.

Waldichuk M., 1985. Biological availability of metals to marine organisms. *Mar. Pollut. Bull.* (16). pp.7-11.

Wang W-X., Fisher N.S. et Luoma S.N., 1995. Assimilation of trace elements ingested by the mussel *Mytilus edulis* : Effects of algal food abundance. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* (129). pp. 165-176.

Webb A. et Keough M., 2002. Measurement of environmental trace-metal levels with transplanted mussels and diffusive gradients in thin films (DGT): a comparison of techniques. *Mar. Poll. Bull.* (44). pp. 222-229

Wong C.S., Boyle E., Bruland K.W., Burton J.D. et Goldberg E.D., 1983. *Trace Metals in Sea Water*. Plenum Press, New York.

Wüst G., 1934. Salzgehalt und Wasserbewegung im Suez kanal. *Naturwiss.* (22). pp. 447-450.

Zhang H. et Davison W., 1995. Performance-characteristics of diffusin gradients in thin films for the in-situ measurement of trace metals in aqueous solution. *Anal. Chem.* (67). pp. 3391-3400.

Zhang H., Davison W., Miller S. et Tych W., 1995. In situ high resolution measurements of fluxes of Ni, Cu, Fe, and Mn and concentrations of Zn in porewaters by DGT. *Geochim., Cosmochim. Acta* (59). pp. 4181-4192.

Zhang H., Davison W., Knight B. et McGrath S., 1998. In situ measurement of solution concentrations and fluxes of trace metals in soils using DGT. *Environ. Sci. Technol.* (32). pp. 704-710.

ANNEXE I

LE CADMIUM, LE PLOMB ET LE MERCURE

ANNEXE I

LE CADMIUM, LE PLOMB ET LE MERCURE

Nous avons choisi d'étudier ces trois métaux traces à cause de leur grande toxicité, de l'abondance des études sur leur cycle biogéochimique, en raison de leur présence sur les listes prioritaires de suivi de la contamination dans les cours d'eau et les eaux marines, mais aussi en raison de l'expérience acquise au niveau de la préparation des échantillons et de l'analyse chimique durant la période de stage en DEA (Nakhlé, 2000).

A. Le Cadmium

Le cadmium est un des éléments les plus rares dans la nature (Fassett, 1975). Il se trouve fréquemment associé au minerai de zinc. Le cadmium est utilisé principalement dans l'industrie électronique, mais également dans les produits de consommation tels que les piles, les enduits métalliques ou les plastiques. Dans l'air, le cadmium provient, comme le mercure, de l'incinération du charbon et des produits ménagers. Dans le milieu marin le cadmium est présent sous forme de complexes inorganiques (CdCl^+ , CdCl_2 , etc.). Malgré la rareté des formes organiques, le cadmium a une capacité à s'accumuler dans les tissus vivants à cause de sa similitude chimique d'un oligoélément important pour la vie (le zinc) et de son rayon atomique voisin de celui du calcium (respectivement 0.99\AA et 0.94\AA). Il a de plus une affinité très forte pour les protéines (en particulier les groupes cystéiniques) ce qui permet la bioaccumulation. De par sa bioaccumulation dans les organismes, le cadmium est transféré jusqu'à l'homme par la consommation de produits marins.

La distribution du Cd dans le milieu océanique est caractérisée par de très faibles concentrations en surface et des valeurs plus élevées en dessous de la thermocline permanente. Ce comportement, semblable à celui du phosphate, traduit l'enlèvement du Cd par la production phytoplanctonique dans la zone euphotique et sa remobilisation au niveau de la thermocline lors de la minéralisation de la matière organique. Les teneurs en Cd dans les eaux océaniques occupent une gamme de concentrations qui va de valeurs inférieures à 1 ng/l en surface aux environ de 130 ng/l dans les eaux profondes de l'océan Pacifique. En mer Méditerranée, en raison de son caractère oligotrophe, les variations de concentrations sont faibles avec la profondeur (Boyle et al., 1985). Les concentrations rencontrées dans les eaux du large varient de < 0.5 ng/l jusqu'à 12 ng/l (Cossa et Lassus, 1989).

La bioconcentration du Cd chez les organismes marins se traduit par des facteurs de concentration variant entre 10^2 à 10^5 suivant les espèces ; chez les mollusques ce facteur de concentration atteint communément 10^4 (Cossa et Lassus, 1989).

L'exposition chronique au cadmium, entraîne l'apparition d'une néphropathie irréversible pouvant évoluer vers l'insuffisance rénale chez les mammifères (Fowler, 1992). A très long terme, le cadmium peut entraîner la perturbation du métabolisme du calcium dans le tissu osseux. L'approche épidémiologique n'a pas permis, jusqu'à ce jour, de mettre en évidence une relation entre l'exposition au cadmium et l'hypertension artérielle, les maladies cardio-vasculaires ou celles des cancers des organes cibles (foie, rein, etc.) chez l'homme bien que ce soit démontré chez les animaux (Fowler et al., 1975).

Aux Etats-Unis l'EPA (Environmental Protection Agency) a fixé le taux de cadmium dans l'eau de boisson à 5 µg/L. En France, une proposition d'un maximum de 0.1 mg/kg de poisson frais et de 1 mg/kg de foie frais a été donnée par le Conseil Supérieur de l'Hygiène Publique. Cette dernière concentration constitue la norme européenne pour la mise en marché des produits marins.

B. Le plomb

Le plomb est aussi un élément rare 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⁻¹ (Cossa et Elbaz-Poulichet, 1993). C'est l'addition du 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. 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 300×10^6 kg.a⁻¹ alors que les sources naturelles ne dépassent pas 23×10^6 kg.a⁻¹. Les utilisations du plomb peuvent être classés en cinq secteurs principaux : produits semi-finis (tuyaux, tubes, feuilles, bandes, plomb de chasse), câbles électriques, accumulateurs, alliages, chimie (oxydes, alkyl, etc.).

Les espèces dissoutes dominantes du plomb sont PbCO₃, PbCl₂ 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.

La distribution du Pb en milieu océanique présente un maximum de concentration dans les eaux de surface qui suggère un apport atmosphérique dominant. Les concentrations en Pb dans l'Atlantique Nord sont plus élevées que dans le Pacifique Nord. En Méditerranée, les concentrations sont typiquement de l'ordre de 8 ng/l (Cossa et al., 1993). C'est un métal très réactif qui s'associe aux particules et par là présente un temps de résidence très court. En milieu côtier les concentrations sont sensibles aux apports continentaux.

Le Pb se bioconcentre chez les organismes marins avec un facteur de concentration semblable à celui du Cd. Chez les mollusques filtreurs il se situe, le plus souvent, entre 10⁵ et 10⁶.

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 les 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.

C. Le mercure

Plus encore que le Cd et le Pb, le mercure est un élément très rare dans l'environnement. Sa source, pour l'océan, est essentiellement atmosphérique ; les modèles récents de Mason et al. (2003), montrent que l'apport anthropique est, aujourd'hui, équivalent à l'apport naturel. Le cinabre, sulfure de mercure (HgS), est la principale source d'extraction de ce métal. Le mercure est mobilisé à partir du dégazage naturel de l'écorce terrestre (~2 000 tonnes/an) et à partir de différentes sources anthropiques (~2 600 tonnes/an), les plus importantes étant la combustion des combustibles fossiles et l'incinération des ordures. Il est propagé loin de sa source par les vents, essentiellement sous sa forme élémentaire volatile (Hg⁰), et est transféré dans les eaux de surface océaniques par la pluie soit sous forme Hg⁰, soit oxydé (Hg²⁺). Le mercure a été employé dans l'agriculture (pesticides), dans les industries de fabrication de peintures, de chlore et dans les papeteries. Il sert pour le traitement des minerais d'or et entre dans la fabrication des batteries, des lampes et des instruments électroniques et électriques. Dans le milieu aquatique, le mercure est présent sous forme de complexes inorganiques (Hg(OH)₂, HgCl₂, etc.) et organiques (HgCH₃⁺, Hg(CH₃)₂, etc.).

La distribution du Hg dans les eaux océaniques montre de fortes variabilités dans les eaux de surface qui semblent dépendre des échanges avec l'atmosphère. On observe en profondeur au niveau de la thermocline permanente des maxima qui indiquent l'implication de ce métal dans les cycles de la matière organique. Dans les eaux pacifiques, les concentrations sont de l'ordre de 0.1 à 0.2 ng/l alors qu'elles peuvent atteindre 0.5 ng/l dans les eaux de l'Atlantique Nord. Dans les zones côtières l'influence des estuaires peut se faire sentir par l'augmentation locale des concentrations.

Le Hg, de par sa capacité de bioamplification dans les réseaux trophiques, présente des facteurs de bioconcentration très élevés. Chez les mollusques il est de l'ordre de 10⁶. Chez les poissons, et en particulier ceux du sommet des chaînes alimentaires, il peut atteindre 10⁷. En Méditerranée, une anomalie de distribution du Hg dans les organismes a été détectée. Il s'agit de valeurs très élevées en Hg chez les poissons, en particulier, thon, sardine et anchois (Cossa et al., 1990). Selon les auteurs, l'origine de cette anomalie peut être le fait d'un taux de méthylation élevée du Hg dans les eaux méditerranéennes (Bacci, 1989 ; Cossa et al., 1997) ou de particularités dans la structure des réseaux trophiques de cet environnement (Aston et Fowler, 1985).

Le Hg est le seul élément chimique dont l'introduction dans le milieu marin ait entraîné la mort d'hommes. En effet, c'est après le déversement de 150 t de mercure dans la baie de Minamata et le nombre important de victimes en découlant que les scientifiques se sont penchés avec plus d'attention sur le problème du mercure. Les poissons absorbent le mercure par voie respiratoire, au niveau des branchies, mais surtout par voie digestive (Mason et Barak, 1990). Il s'y accumule surtout au niveau du muscle. La partie la plus importante du mercure dans le muscle de poisson s'y trouve sous forme de monométhylmercure, qui est aussi la forme la plus toxique. Le taux de méthylmercure peut y atteindre 95% (Cossa, 1994).

Chez l'homme, la contamination par le mercure a de nombreuses conséquences :

- détérioration du système nerveux ;
- affaiblissement de l'ouïe, la vue, la parole ;

- troubles psychomoteurs ;
- attaque de la peau et des muqueuses et ;
- paralysie.

L'OMS suggère que la quantité maximale de mercure absorbée par semaine pour un individu de 70 kg ne doit pas dépasser 200 µg. La Communauté Européenne a fixé, en 1993, le taux de mercure total dans la chair humide du poisson à 0.5 et 1 mg/kg (Journal officiel de la C.E., 16/6/93).

ANNEXE II
PROTOCOLES ET PERFORMANCES
ANALYTIQUES

ANNEXE II

METHODE DE DOSAGE DU MERCURE TOTAL DANS LES ORGANISMES ET LES SEDIMENTS

(Protocole utilisé dans le cadre du programme RNO)

INTRODUCTION

L'utilisation du système analytique semi-automatique AMA-254 de la société ALTEC permet le dosage du mercure total présent dans des échantillons solides de tissus d'organismes ou de sédiment avec un rythme analytique élevé. Pour une prise d'essai de quelques dizaines de milligramme la limite de détection et la reproductibilité sont meilleures que $0,002 \text{ ng mg}^{-1}$, et 7 % respectivement. La justesse est évaluée systématiquement au moyen d'échantillons de référence certifiés.

PRINCIPE

On procède à la volatilisation à haute température (550°C) du mercure présent dans un échantillon solide. Le mercure élémentaire formé est entraîné sous forme de vapeur par un courant d'oxygène et amalgamé sur un piège doré. Après chauffage du piège pour dissocier l'amalgame, la vapeur de mercure est quantifiée par spectrométrie d'absorption atomique. L'appareil utilisé est construit par la firme ALTEC sous le nom de AMA-254. Cette technique présente l'avantage d'une grande rapidité, de bonne sensibilité et reproductibilité et un blanc extrêmement bas.

MATERIEL UTILISE

L'appareil AMA-254 (Advanced Mercury Analyser) de la société ALTEC est conçu pour la mesure directe du mercure dans un échantillon solide ou liquide de petit volume sans aucun traitement chimique. Il est piloté par un micro-ordinateur équipé d'un logiciel dédié : AMA software ver.3.0108d.

L'appareil est représenté sur la figure 1 et sa description sur la figure 2.



Fig. 1 : Analyseur de mercure élémentaire mercure AMA-254® (Altec)

SOLUTIONS UTILISEES

Eau déionisée

L'eau déionisée utilisée est obtenue à partir d'un système Milli-Q® (Millipore). Cette eau contient moins de 0,5 ng de mercure par litre.

Solution diluante

Toutes les solutions de mercure sont préparées en utilisant une solution diluante qui permet une stabilisation du mercure. Cette solution, qui constitue en outre le zéro de la gamme d'étalonnage, contient 10 mL d'HNO₃ concentré (Merck, SupraPur) et 4 mL de K₂Cr₂O₇ à 10 % (p/v) et une quantité d'eau déionisée suffisante pour 1 litre.

Solution mère de mercure à 1 g/L

A une solution concentrée commerciale (Merck) contenant $1,000 \pm 0,002$ g de mercure on ajoute une quantité suffisante de solution diluante pour un litre. Dans un flacon en Téflon (FEP) fermé hermétiquement à la pince multiprise, cette solution se conserve plus d'un an à l'abri de la lumière.

Solution de travail

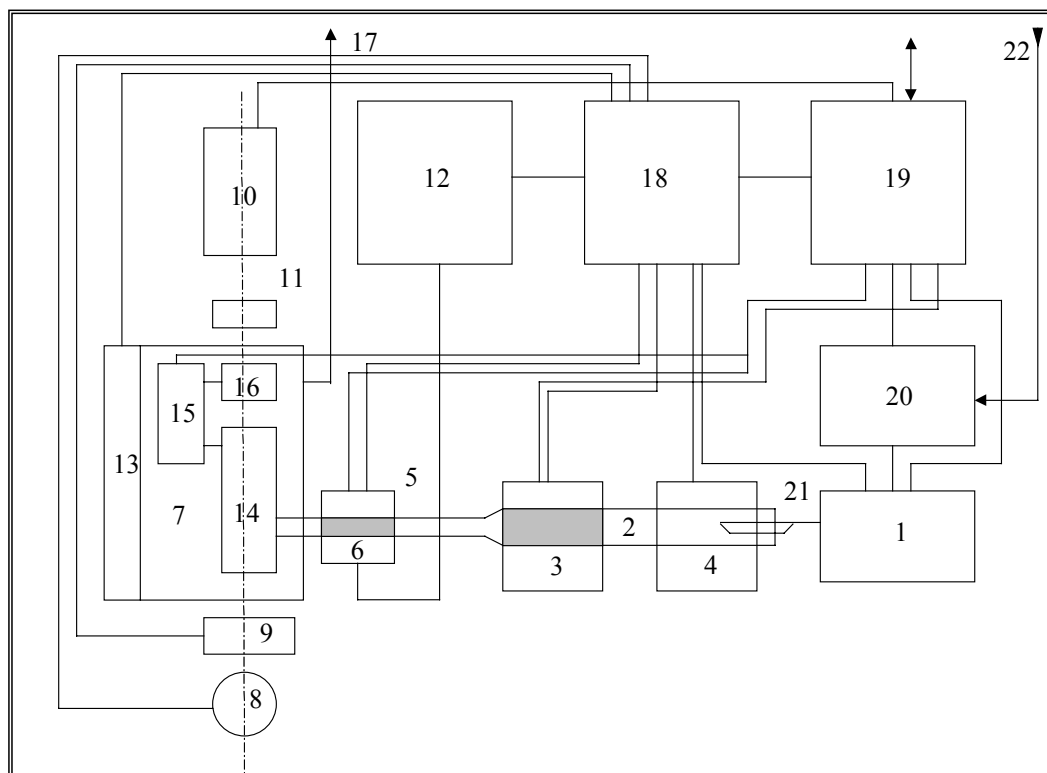
A partir de la solution mère on prépare, par dilutions successives au moyen de la solution de diluante, une solution de travail de concentration 0,5 mg/L, soit 0,5 µg/mL ou 0,5 ng/µL. La gamme étalon comporte six (6) points :

- 1^{er} point : 2,5 ng Hg c'est-à-dire 5 µl de la solution de travail
- 2^{ème} point : 5,0 ng Hg c'est-à-dire 10 µl de la solution de travail
- 3^{ème} point : 7,5 ng Hg c'est-à-dire 15 µl de la solution de travail
- 4^{ème} point : 10,0 ng Hg c'est-à-dire 20 µl de la solution de travail
- 5^{ème} point : 12,5 ng Hg c'est-à-dire 25 µl de la solution de travail
- 6^{ème} point : 15,0 ng Hg c'est-à-dire 30 µl de la solution de travail

De manière générale la partie linéaire de la courbe d'étalonnage correspond à des absorbances inférieures à 0,3 correspondant le plus souvent à des quantités de mercure inférieures à 12,5 ng. La stabilité de calibration du détecteur AMA-245 est grande. La gamme d'étalonnage est valide pour des semaines voire plus. Il est toutefois nécessaire de procéder à une vérification de la pente de la courbe d'étalonnage et d'utiliser des matériaux de références certifiées lors de chaque série de mesures.

PROTOCOLE ANALYTIQUE (FIGURE 2)

Environ 10 à 30 mg d'échantillon lyophilisé sont pesés exactement dans une cuvette en Ni spécialement conçue à cet effet (21, figure 2). La masse nominale en mg est fournie au logiciel qui pilote l'appareil et effectue les calculs. La cuvette a été préalablement chauffée à 600°C pour nettoyage. Déposée sur son portoir, cette cuvette (21) est introduite automatiquement dans le four de l'appareil (1), lors de la mise en marche de la séquence analytique.



- | | |
|---|---------------------------------------|
| 1: Système d'introduction automatique de l'échantillon; | 12: Bock chauffant; |
| 2: Tube catalytique; | 13: Grande cellule de mesure; |
| 3: Four catalytique; | 14: Cuve de transfert; |
| 4: Four de décomposition; | 15: Petite cellule de mesure; |
| 5: Amalgameur (piège de sable doré); | 16: Evacuation de l'oxygène; |
| 6: Chauffage du piège doré; | 17: Circuits électroniques; |
| 7: Block de chauffage; | 18: Micro-ordinateur; |
| 8: Lampe au mercure; | 19: Régulateur de flux d'oxygène; |
| 9: Obturateur; | 20: Cuvette d'échantillon; |
| 10: Filtre interférentiel; | 21: Entrée d'oxygène; |
| 11: Pompe de refroidissement; | 22: Port de communication avec le PC. |

Fig. 2 : Schéma de fonctionnement de l'analyseur AMA-254®

L'appareil procède ensuite automatiquement. Dans le four (4), l'échantillon est porté progressivement à 550°C. Les produits de décomposition, incluant le mercure, sont entraînés par un flux d'oxygène au travers d'un tube « catalytique » (3) contenant produit solide de composition inconnue (breveté). Les oxydes de soufre et d'azote y

sont piégés. Le mercure sous forme élémentaire (Hg°) s'en échappe pour atteindre le piège doré (5) sur lequel il s'amalgame. Les gaz restant continuent leur chemin, entraînés par le flux d'oxygène et sont expulsés de l'appareil après passage sur une cartouche de charbon activé (17). Le piège et la cellule de mesure sont maintenus à 120°C pour éviter une éventuelle condensation d'eau (6 et 7). Le mercure amalgamé est ensuite libéré par brusque chauffage du piège doré (5 et 6) jusqu'à 550°C ; la vapeur de Hg° ainsi libérée est entraînée par le flux d'oxygène vers la cellule de l'absorption atomique (14-16) pour y être quantifiée à 254 nm (10).

ESTIMATION DU BLANC

Il constitue la quantité de mercure mesurée à partir de la cuvette vide. Cette quantité sera retranchée automatiquement des valeurs obtenues dans les échantillons à analyser.

CALCUL DES CONCENTRATIONS

Au cours des analyses l'ordinateur calcule les quantités de mercure présent dans l'échantillon à partir des absorbances en se rapportant à cette courbe d'étalonnage. Les résultats sont rapportés en absorbance, en quantité (ng) et en concentration de mercure par unité de masse d'échantillon (ng mg^{-1}). Bien que le logiciel procède à une correction de linéarité, on s'efforce de choisir les masses d'échantillons permettant de travailler dans la zone de linéarité. L'absorbance du blanc (réponse de l'appareil avec une cuvette de Ni vide) est retranchée systématiquement.

PRECAUTIONS

Il est absolument nécessaire que tout le matériel métallique utilisé durant les analyses (cuvettes en Ni, pinces permettant la saisie des cuvette, etc.) soit calciné à 600°C immédiatement avant usage pour éliminer toute contamination.

PERFORMANCES ANALYTIQUES

Les critères d'évaluation des performances de la méthode sont empruntés à Taylor (1987). Les valeurs utilisés pour les calculs des performances ci-dessous ont été obtenus entre novembre 2000 et avril 2001.

Limite de détection

La limite de détection est définie comme l'écart-type de la concentration d'un échantillon dont la teneur est proche de zéro (dans la pratique du présent dosage il s'agit des blancs) multiplié par 3,29 pour tenir compte des erreurs de types I et II. La détection limite calculée journalièrement varie de 0,0004 à 0,0015 ng mg^{-1} (pour un échantillon de 20mg en poids sec). Elle est en moyenne de 0,0007 ng mg^{-1} .

Reproductibilité

La répétabilité de la méthode exprimée par le coefficient de variation (défini comme le rapport de l'écart-type à la moyenne) varie avec les concentrations moyennes. Elle est de 1 % pour un échantillon concentré (4,36 ng mg^{-1}), le matériau de référence certifié DORM-2 et de 7 % pour un échantillon de plus faible concentration (0,126 ng mg^{-1}), le matériau de référence certifié IAEA-142.

Justesse

La justesse de la méthode a été établie à partir d'échantillons de référence certifiés de tissu d'organismes ou de sédiments marins produits par le Conseil National de Recherches-Canada (DORM-1 et 2, MESS-2) et l'Agence internationale de l'énergie

atomique (IAEA-142). Le DORM est un muscle de poisson, le MESS un sédiment marin et l'IAEA-142 un tissu de moule. Les résultats sont consignés dans le tableau 1.

	MESS-2	IAEA-142	DORM-1	DORM-2
Valeur certifiée	0,092 ± 0,009	0,126 ± 0,016	0,798 ± 0,074	4,36 ± 0,26
Valeur trouvée	0,089 ± 0,001	0,120 ± 0,006	0,854 ± 0,013	4,41 ± 0,04

Tableau 1 : Moyennes et intervalles de confiance à 95 % pour les valeurs trouvées et les valeurs certifiées (ng mg⁻¹, poids sec)

RYTHME ANALYTIQUE

Compte tenu de l'absence de minéralisation des échantillons et du processus d'assurance de qualité, on évalue à 60 le nombre quotidien d'analyses, incluant les échantillons, les blancs et les échantillons de référence certifiés.

PROTOCOLES D'ÉCHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE DU MERCURE DANS LES EAUX NATURELLES

D'après Quémerais et Cossa (1995)

INTRODUCTION

Les systèmes analytiques disponibles sur le marché jusqu'à très récemment n'étaient pas en mesure de détecter de si faibles concentrations, si ce n'est qu'au prix de modifications techniques complexes rendant les analyses extrêmement difficiles et donnant une mauvaise reproductibilité des résultats. Pour pallier ces inconvénients, plusieurs auteurs ont proposé de remplacer l'absorption atomique par la fluorescence atomique. Les premiers appareils conçus à cet effet ont donné d'excellents résultats (e.g. Gill et Fitzgerald, 1985) et ont permis des détections absolues inférieures au picogramme. Au cours des cinq dernières années, des appareils spécialement conçus pour la détection du mercure par fluorescence atomique ont été commercialisés et sont à présent couramment disponibles. Les constructeurs de ces détecteurs proposent des limites de détection absolues comprises entre 0,1 et 2 pg.

La combinaison de techniques ultra-propres de prélèvement, de stockage et de traitement des échantillons avec la technique ultra-sensible de fluorescence atomique a permis de produire des résultats fiables. Ces derniers ont servi de base à la construction de modèles conceptuels du cycle du mercure aussi bien sur des échelles locales qu'à l'échelle globale (Mason *et al.*, 1994).

Les résultats récents obtenus par ces nouvelles techniques ont permis d'acquérir la conviction que les teneurs naturelles en mercure dissous dans la plupart des rivières se situent entre 0,1 et 10 ng/L (Cossa *et al.*, 1995). Dans les zones très contaminées, des concentrations aussi élevées que 100 ng/L ont été détectées (Gill et Bruland, 1990).

Pour obtenir un résultat fiable (c'est-à-dire précis et exact). Il faut notamment:

- Prélever l'eau "proprement" dans des récipients appropriés. Il faut pour cela utiliser obligatoirement des matériaux en téflon pour le prélèvement et le stockage des échantillons, et procéder préalablement au nettoyage acide du matériel d'échantillonnage selon des techniques de lavage spécifiques.
- Choisir des protocoles analytiques compatibles avec le dosage des contaminants à l'état de traces c'est-à-dire en sélectionnant des protocoles requérant un minimum de manipulations de la part des opérateurs et les plus faibles quantités de réactifs chimiques.
- Travailler dans un environnement "propre" incluant l'utilisation d'un "laboratoire propre" (laboratoire où l'air est filtré et renouvelé plusieurs fois par heure) ou d'une hotte à flux laminaire dédiée à chaque opération.
- Disposer d'une méthode analytique suffisamment sensible pour détecter quelques dizaines à une centaine de picogrammes (pg) de mercure dans la phase dissoute.

PRÉPARATION DES RÉACTIFS

Des gants en polyéthylène doivent être utilisés pour toutes les opérations de préparation et d'utilisation des réactifs.

Préparation du BrCl pour la libération du Hg de ses associations organiques

Réaliser toutes les étapes sous une hotte chimique de Classe 100 en faisant très attention car le brome est un produit très réactif. Préparer le réactif dans une bouteille en téflon de 125 mL préalablement lavée.

- Mettre dans la bouteille 20 mL d'eau Milli-Q.
- Ajouter 1,1 g de KBrO_3 puis 1,5 g de KBr .
- Ajouter 80 mL de HCl concentré purifié de type Seastar.

Le BrCl peut être stocké très longtemps au réfrigérateur. Pour éviter toute contamination, il faut fermer le bouchon le mieux possible à l'aide d'une pince multiprise et placer la bouteille dans deux sacs en polyéthylène bien fermés.

Préparation du SnCl_2

Préparer le SnCl_2 sous une hotte chimique de Classe 100. Utiliser un flacon en téflon de 125 mL préalablement lavé.

- Mettre 75 g de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans le flacon.
- Ajouter 12,5 mL d' HCl concentré purifié de type Seastar.
- Chauffer sur une plaque chauffante jusqu'à dissolution sans faire bouillir.
- Après refroidissement, ajouter 65 mL d'eau Milli-Q.
- Avant utilisation dégazer la solution de 12 à 24 h dans le bulleur d'analyse à l'aide d'argon ultrapur. Cette opération se fait sous hotte à flux laminaire de Classe 100.

La solution ainsi préparée se conserve environ un mois au réfrigérateur. Il faut bien visser le bouchon et mettre la bouteille dans deux sacs en polyéthylène.

PROTOCOLES DE LAVAGE

Pour toutes les manipulations, il faut porter des gants en polyéthylène. Tout le lavage se fait sous une hotte chimique dans un environnement propre et dans des bacs en polyéthylène utilisés uniquement pour le lavage du matériel.

Flacons et matériel d'analyse

Matériel neuf

- Laver au détergent de type Contrad.
- Rincer à l'eau du robinet puis à l'eau Milli-Q.
- Immerger dans un bac contenant du HNO_3 50 % (v/v) type ACS pendant 10 jours.
- Rincer à l'eau du robinet puis à l'eau Milli-Q.
- Immerger dans un bac contenant du HNO_3 5 % (v/v) type ACS pendant 10 jours.
- Rincer à l'eau Milli-Q.

Flacons de stockage et d'échantillonnage

- Remplir les flacons d'eau Milli-Q.
- Ajouter du HCl concentré purifié type Seastar pour obtenir une solution à 1 % (v/v).
- Fermer les flacons en utilisant une pince multiprise.
- Mettre les flacons dans deux sacs en polyéthylène fermés.

Les flacons peuvent être conservés tels quels dans une armoire jusqu'à l'emploi. Le reste du matériel est conservé dans des doubles sacs en polyéthylène. Si les échantillons doivent être traités par la méthode au BrCl, ajouter du BrCl (1 mL par 500 mL d'eau) dans les bouteilles avant de les ranger.

PROTOCOLES D'ÉCHANTILLONNAGE ET D'ANALYSE

L'opérateur doit porter des gants en polyéthylène pour toutes les étapes.

Echantillonnage

L'échantillonnage s'effectue, en général, avec une pompe pneumatique en téflon de type PFD-1 (ASTI) à laquelle sont branchés des tubes en téflon. Les échantillons d'eau sont pompés dans des bouteilles en téflon de 250 mL à 5 L selon le volume désiré. Un très grand soin doit être apporté à l'échantillonnage pour éviter de contaminer les échantillons. Dans notre cas on a procédé à des prélèvements à partir du bord d'un bateau de pêche.

- Sortir les extrémités du tube d'échantillonnage de leur sac en polyéthylène.
- Mettre le tube d'échantillonnage fixé à un lest de plomb (recouvert de peinture époxy) dans l'eau et descendre à la profondeur désirée.
- Mettre la pompe en route et rincer le tube d'échantillonnage pendant 2 minutes, ce qui équivaut à un volume pompé de 20 L.
- Vider le flacon d'échantillonnage dans une bouteille de récupération sans le sortir des sacs en polyéthylène.
- Rincer le flacon au moins trois fois avec l'eau de la station d'échantillonnage.
- Pomper l'échantillon dans la bouteille en évitant au maximum le contact avec l'air pour éviter la contamination atmosphérique.
- Fermer la bouteille fermement à l'aide d'une pince multiprise.
- Refermer les deux sacs en polyéthylène à l'aide d'attaches en plastique.

À la station suivante, rincer de nouveau le tube d'échantillonnage et la pompe avec l'eau du milieu avant d'effectuer un nouveau prélèvement. De retour au laboratoire, rincer la pompe et le tube d'échantillonnage à l'eau Milli-Q. Si le matériel ne doit être réutilisé que quelques jours plus tard, il faut rincer la pompe et le tube d'échantillonnage à l'acide nitrique 5 % puis à l'eau Milli-Q jusqu'à pH neutre. Placer la pompe dans deux sacs en polyéthylène. Enfermer les extrémités du tube dans des sacs en polyéthylène et placer le tube dans des sacs en plastique jusqu'à la prochaine utilisation.

Filtration

La filtration des échantillons doit s'effectuer moins de 4 heures après le prélèvement, sous une hotte à flux laminaire de Classe 100 ou dans une salle blanche. On utilise le système fourni par la société Savillex.

- Rincer le dispositif de filtration avec de l'eau MilliQ. Ce système déjà prélavé à l'acide est stocké dans deux sacs en PE remplis d'eau MilliQ.
- Mouiller le filtre à l'eau Milli-Q et bien l'étaler sur le porte-filtre.
- Verser une partie aliquote de l'échantillon préalablement homogénéisé dans l'étage supérieure du système de filtration.
- Bien fermer le couvercle. Pomper l'air pour créer le vide.

- Récouter le produit de rinçage dans une éprouvette graduée afin de calculer ultérieurement le volume général d'eau passé à travers le filtre.
- Récouter le filtrat dans une bouteille en téflon préalablement lavée.
- Rincer la bouteille 3 fois avec les premiers mL du filtrat puis la laisser se remplir.
- Acidifier le filtrat à 1 % (v/v) avec HCl purifié de type Seastar.
- Bien fermer la bouteille à la pince multiprise et la mettre dans deux sacs en polyéthylène.
- Enlever le filtre et le déposer dans une boîte de Pétri, noter le numéro d'échantillon sur la boîte et la mettre dans deux sacs en polyéthylène.
- Rincer le porte-filtre à l'eau Milli-Q.
- Réinstaller le porte-filtre et envelopper tout le système de filtration dans un sac en polyéthylène.

Il faut récupérer les résidus de filtrat utilisés pour le rinçage de la bouteille et noter leur volume pour connaître exactement le volume filtré. Les filtrats (phase dissoute) peuvent être conservés plusieurs mois à l'abri de la lumière et les filtres (phase particulaire) doivent être mis tels quels au congélateur (-20 °C) où ils peuvent être conservés pendant environ deux mois. Avant utilisation, les filtres sont séchés dans une étuve de Classe 100 à 65 °C pendant 12 à 24 heures. Ils sont ensuite pesés sur une balance de précision en notant le nouveau poids dans le cahier de filtration. Cette étape permet la détermination de la quantité exacte de matières en suspension présente sur le filtre. Les filtres sont ensuite conservés dans un dessiccateur jusqu'à la digestion.

Digestion des filtres

La digestion se fait avec des bombes en téflon (Savillex) chauffées à 90 °C pendant 1 heure. La mise en bombe doit être faite sous hotte chimique de Classe 100.

- Mettre le filtre au fond de la bombe, côté particules tourné vers le fond.
- Ajouter 5 mL du mélange HNO₃/HCl purifiés (9 :1) de type Seastar.
- Bien visser le couvercle de la bombe.
- Mettre dans la plaque chauffante à température réglable.
- Mettre la plaque chauffante en marche à 90 °C.
- Dès que le support a atteint la bonne température, laisser les bombes pendant 1 heure.
- Sortir les bombes, les placer sous une hotte chimique de Classe 100 et laisser refroidir les bombes.
- Ajouter 3 mL d'eau Milli-Q dans chaque bombe pour obtenir un volume total de 8 mL.

Analyse de la phase dissoute (filtrat)

Méthode au BrCl

Principe de la méthode

L'analyse du mercure en phase dissoute se fait en deux étapes : préconcentration sur piège de sable doré suivie de l'analyse proprement dite. La ligne de préconcentration utilisée diffère selon qu'on utilise la méthode au BrCl (figure).

Dans les eaux naturelles, le mercure à l'état dissous se présente sous deux formes chimiques : Hg^0 (forme élémentaire) ou Hg(II) . Les formes divalentes peuvent s'associer avec des composés organiques pour former des molécules telles que CH_3Hg^+ (ou monométhylmercure). La forme élémentaire Hg^0 est volatile. En pratique, les formes les plus fréquemment retrouvées sont Hg^0 , Hg^{2+} et ses complexes, CH_3Hg^+ et ses complexes (Fitzgerald, 1989). La préconcentration du mercure sur les pièges de sable doré est basée sur la volatilité de la forme élémentaire. Il est donc nécessaire de transformer en mercure élémentaire toutes les formes de mercure présentes dans l'échantillon afin de le rendre volatile et donc captable sur piège de sable doré.

La première étape est la dissociation du mercure de ses complexes organiques, suivie de la réduction des formes mono et divalentes en Hg^0 . Le BrCl est utilisé pour la dissociation des complexes organiques. L'hydroxylamine n'est utilisée que dans le but de neutraliser le BrCl car les traces de brome interfèrent lors de la fixation du mercure sur l'or. Le mercure est ensuite réduit sous sa forme élémentaire par le SnCl_2 . Le bullage d'argon permet l'entraînement du mercure volatil qui se fixe sur le piège de "collecte".

Sur la ligne analytique, le piège de préconcentration est chauffé à $500\text{ }^\circ\text{C}$ sous un flux d'argon (80 mL/min). Ceci permet de dissocier le mercure du piège de "collecte" et de le transférer sur le piège analytique. Lorsque ce dernier est chauffé, le mercure libéré à l'état de vapeur traverse la cellule d'un spectrophotomètre en fluorescence atomique où il est détecté.

Analyse du mercure

L'analyse du mercure se fait impérativement sous une hotte à flux laminaire de Classe 100 ou dans une salle propre.

- Ajouter 1 mL de la solution de BrCl pour 500 mL de filtrat. On obtient une coloration jaune persistante. Attendre au minimum 15 minutes pour que la réaction soit complète. La quantité de BrCl à ajouter est fonction de la teneur de l'échantillon en matière organique. Pour une eau contenant moins de 10 mg/L de carbone organique dissous, il faut habituellement environ 1 mL de la solution de BrCl . S'assurer que l'on a un excès d'oxydant après l'ajout (c'est-à-dire la persistance d'une certaine coloration jaune).
- Ajouter 0,5 mL de la solution de SnCl_2 . Appuyer sur le flacon de façon à faire monter le niveau du filtrat jusqu'au haut du goulot. Cette étape est nécessaire pour l'élimination des vapeurs de brome dans le flacon.
- Verser la solution dans la cellule de dégazage et bien fermer le bulleur.
- Faire buller l'argon à un débit de 500 mL/min pendant 14 minutes.
- Arrêter le bullage.
- Chauffer le piège de préconcentration à $500\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 30 secondes.
- Le flux d'argon passe alors dans le détecteur et on recueille le résultat sur un enregistreur ou sur l'ordinateur.

Le calcul de la concentration se fait à partir de la hauteur de pic par comparaison avec la hauteur de pic du standard. Le standard est obtenu par injection de $50\text{ }\mu\text{L}$ d'une solution Merck ($1\mu\text{g/L}$). la concentration des échantillons sera déduite de la hauteur du pic comparée à celle du pic standard.

PROTOCOLES D'ANALYSE DU CADMIUM ET DU PLOMB DANS LES ORGANISMES MARINS

Le dosage du cadmium et du plomb est basé sur la mesure par spectrophotométrie d'absorption atomique au four de graphite avec correction Zeeman après minéralisation des tissus selon la méthode décrite par Cossa et Bourget (1980).

REACTIFS

Produits

- Acide nitrique de qualité « PA » Merck.
- Acide phosphorique à 85% de qualité « SUPRAPUR » Merck.
- Amoniaque à 25% de qualité « SUPRAPUR » Merck.
- Nitrate de Magnésium : $Mg(NO_3)_2, 6H_2O$ « SUPRAPUR ».
- Modificateur de matrice :
 - 1.01 g, d' NH_4OH
 - 0.88 g, de H_3PO_4
 - 0.087 g, de $Mg(NO_3)_2, 6H_2O$
 - on complète à 50 ml avec de l'eau MilliQ®.

MATERIEL ET INSTRUMENTS

- Spectrophotomètre d'absorption atomique (SAA) VARIAN Spectr-AA800 à correction Zeeman équipé d'un atomiseur à four graphite (GTA) et d'un passeur d'échantillons programmable (PSD). Le spectrophotomètre est lié à un système informatique qui permet de fixer les différentes variables et de recueillir les résultats sous forme de tableaux imprimables.
- Bloc de minéralisation en aluminium (ROBIN).
- Tubes en polypropylène de 50 mL à bouchon à vis. Ces tubes utilisés pour la minéralisation des échantillons sont nettoyés avant usage de la manière suivante : séjour de trois jours dans l'HCl 50% (v/v) (Normapur, Prolabo) à 50°C, puis rinçage à l'eau MilliQ®, ensuite trois jours dans l' HNO_3 dilué (10% v/v) (Normapur, Prolabo) à 50°C suivi d'un rinçage final à l'eau MilliQ®. Enfin un séchage à l'étuve.
- Godets pour passage au four graphite en polypropylène. Ils sont nettoyés à l' HNO_3 dilué (10% v/v) (Normapur, Prolabo) à 50°C pendant trois jours, puis rincés à l'eau MilliQ et séchés à l'étuve.

MODE OPERATOIRE

Dans les tubes en polypropylène de 50 mL on pèse environ 200 mg de tissu sec broyé et homogénéisé. On ajoute dans le tube 4 mL d' HNO_3 concentré (pour analyse, Merck). Les tubes sont bouchés et laissés à la température ambiante pendant 12 h. Ils sont ensuite chauffés sur un bloc de minéralisation pendant 3 h à 90°C. Après refroidissement on complète à 50 ml avec de l'eau MilliQ®.

Les dosages du cadmium et du Plomb sont effectués à partir des godets en polypropylène remplis de minéralisats et posés dans le passeur d'échantillon programmable. Dès lors les analyses se font automatiquement.

CALIBRATION ET CALCUL DES CONCENTRATIONS

Prenons l'exemple du Cd : La solution-mère utilisée pour l'étalonnage est une solution à 1.000 mg Cd/L (Merck) Elle est diluée de façon à obtenir une solution à 20 µg/L. La gamme étalon est effectuée dans une matrice contenant la même concentration d'acide nitrique que le blanc ; les concentrations utilisées pour la gamme sont les suivantes : 0.2 ; 0.4 ; 0.6 et 0.8 µg/L.

Les concentrations dans le minéralisat sont calculées par comparaison à la gamme étalon. Pour obtenir le taux par rapport au poids sec il suffit de multiplier la concentration dans les minéralisats par le volume de la solution (50 ml) et de diviser par le poids de broyât sec.

JUSTESSE ET REPRODUCTIBILITE

La justesse est évaluée par comparaison des valeurs obtenues sur les échantillons de référence avec les valeurs certifiées. Le standard certifié utilisé provient du Conseil National de Recherches du Canada. Il est constitué par une poudre de foie de poisson (DOLT-1). Sa teneur certifiée Pour le cadmium est de 4.18 ± 0.23 mg/kg.

DOLT-1(4.18±0.23 mg/kg p.s.)	
<hr/>	
4.14	
4.16	
4.18	
4.01	
4.12	
<hr/>	
Moyenne :	4.12
<hr/>	
Ecart-type :	0.045
<hr/>	

La reproductibilité évaluée comme étant le coefficient de variation en pourcentage est de :

$$CV = (0.045/4.12) \times 100 = 11\%.$$

PROTOCOLES D'ANALYSE DU CADMIUM ET DU PLOMB DANS LES EAUX NATURELLES PAR ABSORPTION ATOMIQUE APRÈS EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

d'après Chiffoleau et al. (2002)

PRINCIPE

Dans le cas d'une analyse finale en absorption atomique ou en ICP/MS, une étape d'extraction est nécessaire pour éliminer la matrice saline qui perturbe excessivement le signal. Les concentrations en métaux étant généralement très faible, une étape de préconcentration est aussi nécessaire. Ces deux étapes peuvent se produire simultanément. Le principe est la réalisation de complexes organométallique, leur extraction par une phase organique dans laquelle ils sont très solubles, puis la destruction de ces complexes par acidification de la phase organique récupérée. Les métaux repassent alors en phase aqueuse que l'on récupère (extraction en retour).

PRÉLÈVEMENT

Il s'agit de prélèvements depuis une embarcation pneumatique (au large) ou depuis un ponton au niveau de l'eau (sur la berge d'une rivière, dans un port, sur la côte). Ce type de prélèvement a l'avantage de mettre en œuvre peu de matériel. De plus, le prélèvement s'effectue directement avec un flacon destiné à l'analyse. Dans les deux, les bras de l'opérateur sont protégés par des gants en PE et le prélèvement s'effectue le plus loin possible du support, en plongeant le flacon sous la surface. Depuis l'embarcation, on prélève sous le vent d'un côté du bateau, celui-ci étant orienté à contre-courant et moteur arrêté. A l'état initial, le flacon est rempli d'eau acidulée. Vider le flacon dans un endroit assez éloigné du lieu de prélèvement, puis le refermer. Plonger le flacon sous la surface, puis l'ouvrir. Le refermer sous la surface, le sortir de l'eau, l'agiter et le vider comme précédemment. Recommencer cette procédure de rinçage 2 fois. Remplir le flacon, le refermer, puis l'emballer dès la sortie de l'eau dans 2 sacs en PE fermés individuellement.

FILTRATION

La filtration d'un échantillon d'eau est nécessaire à chaque fois qu'une distinction est faite entre métaux dissous et métaux totaux, et que la teneur en matières en suspension risque de fausser les résultats. La procédure de filtration est la même que pour le mercure avec la seule différence que les échantillons sont acidifiés à l'acide nitrique suprapure et non pas avec l'acide chlorhydrique.

EXTRACTION

Tous les matériels sont rincés abondamment soit à l'eau désionisée (fioles jaugées, ampoule pour la solution d'extraction, petites ampoules à décanter, tubes de récupérations, soit au fréon purifié (ballon de quartz), ou encore avec l'échantillon (grandes ampoules à décanter).

PRÉPARATION DES SOLUTIONS

Solution de chélation

Dans une fiole jaugée A de 100 ml, verser 22.5 ml d'ammoniaque, 11.8 ml d'acide acétique et compléter à 100 ml avec l'eau désionisée (mélange tampon).

Dans une fiole jaugée B, peser 0.5 g d'APDC (ammonium pyrolidine dithiocarbamate), 0.5 g de DDDC (diéthylidiammonium-dithiocarbamate) et compléter à 100 ml avec de l'eau désionisé.

Verser dans une ampoule à décanter de 500 ml le contenu des fioles A et B, agiter puis ajuster le pH à 5.5 avec l'un ou l'autre des deux réactifs constituant le mélange tampon. Verser 20 ml de fréon dans l'ampoule et agiter 3 minutes. Laisser reposer 5 minutes puis éliminer le fréon en dépassant largement le ménisque de séparation des phases. Recommencer ces opérations de lavage au fréon 2 fois, puis ajouter 50 ml de fréon purifié. Ce fréon ne sera plus éliminer jusqu'à la fin des extractions. L'ampoule à décanter sera agitée 3 minutes et laissée au repos 5 minutes avant chaque série de prélèvements de solution de chélation par le col de l'ampoule.

Fréon

Dans une ampoule à décanter de 500 ml, verser 400 ml de fréon et 5 ml d'acide nitrique de grande pureté. Agiter 3 minutes, laisser reposer 10 minutes, rincer le ballon de quartz avec quelques dizaines de ml de fréon purifié puis récupérer le reste du fréon dans le ballon de quartz.

PROCÉDURE D'EXTRACTION

Une série d'extractions est réalisée en sous séries consécutives de 6 ampoules à décanter de 500 ml (AD 500). Chaque sous série comporte un blanc. Chaque série comporte aussi un standard certifié, dont la matrice et la teneur en métaux étudiés sont voisines de la matrice et de la teneur supposée des échantillons à analyser.

Dans chaque AD 500, sauf celle destinée au blanc, peser exactement de 100 à 500 g d'échantillon. Ajouter dans les 6 ampoules 3 ml de solution de chélation. Agiter quelques secondes, puis prélever en surface 10 µl d'échantillon à la micropipette pour contrôler le pH. Ajuster-le le cas échéant dans la fourchette 4.0-5.5. Ajouter à chaque ampoule 20 ml de fréon. Dégazer avec précaution pour ne pas perdre de solution, puis agiter 3 minutes et laisser reposer 5 minutes. Récupérer le fréon dans des ampoules à décanter de 100 ml (AD 100) en abandonnant les derniers millimètres dans l'AD 500. Dans chaque AD 500, ajouter 10 ml de fréon. Agiter 1 minutes, puis laisser reposer 5 minutes. Récupérer le fréon dans les mêmes AD 100 en abandonnant encore une fois les derniers millimètres dans l'AD 500. Dans chaque AD 100, ajouter 0.5 ml d'acide nitrique et agiter 3 minutes. Laisser reposer 10 minutes, puis ajouter 2 ml d'eau désionisée. Agiter quelques secondes puis laisser reposer 5 minutes. Éliminer la phase organique en dépassant le ménisque (les gouttes qui s'échappent à la base de l'AD 100 changent de taille). Récupérer enfin la phase aqueuse dans les tubes de 15 ml.

LE BLANC D'EXTRACTION

Dans une AD 500, verser environ 100 ml d'eau désionisée, puis procéder à l'extraction de la même manière que pour les échantillons. L'extrait final contient la quantité de métaux présents au départ dans l'eau désionisée + dans les réactifs. Il n'est pas conservable. En revanche, conserver l'échantillon dans l'AD 500 de départ (eau désionisée maintenant débarrassée de ses métaux trace). Cette solution sera incluse dans la 2^e sous série d'extraction. L'extrait final de cet échantillon, qui ne contient en effet que les métaux contenus dans les réactifs constituera le premier blanc. Conserver l'échantillon de départ comme précédemment pour l'inclure dans une troisième sous série d'extraction puis éventuellement une quatrième. Les extraits finaux constitueront donc le 2^e puis éventuellement le 3^e blanc.

ANALYSE

Les analyses de Cd et de Pb sont effectuées en absorption atomique. Comme le volume de l'échantillon à analyser est très faible, il n'est pas possible d'utiliser la technique de spectrométrie de flamme. L'absorption atomique électrothermique est donc systématiquement requise. Dans les cas particuliers de Cd et de Pb, l'utilisation d'un modificateur de matrice est souhaitable pour une plus grande précision dans la définition des pics d'absorption et pour pallier la présence fortuite de sel dans l'extrait final.

A consulter Chiffolleau et al. (2002) pour les détails concernant les paramètres analytiques du Cd et du Pb ainsi que les autres métaux.

PROTOCOLES DE DÉPLOIEMENT DES DGT SUIVI PAR L'ANALYSE DU CADMIUM ET DU PLOMB

I. DGT EAU : DÉPLOIEMENT ET RÉCUPÉRATION (ZHANG, 2001)

- Les dispositifs DGT eau sont gardés dans le réfrigérateur à 4 °C. Chacun d'eaux est stocké dans un sac en plastique bien nettoyé avec quelques gouttes de NaNO₃ suprapure 0.01 M. Le tout est mis dans un second sac. Ces deux sacs ne sont jamais ouverts qu'au moment du déploiement.
- Passer un fil en plastique dans le petit trou qui se trouve sur le dispositif afin de pouvoir l'attacher dans la colonne d'eau et ceci directement avant le déploiement.
- S'assurer que le dispositif est déployé dans une eau mouvante mais en évitant une turbulence excessive qui peut engendrer des bulles d'air.
- S'assurer que la face blanche (donc membrane de filtration) est toujours immergée durant la durée du déploiement.
- Noter à la minute près le temps de déploiement, le pH et la température de l'eau.
- Au moment de la récupération, enlever le dispositif le plus rapidement possible en prenant soin de ne pas toucher à la membrane filtrante.
- Rincer le DGT avec l'eau désionisée puis secouer le dispositif pour se débarrasser de l'eau excessive sans le sécher.
- Remettre dans les deux sacs en plastique. Numéroter les sacs et stocker à 4 °C.
- Pour récupérer le Gel insérer un tournevis en acier inoxydable dans la fissure pratiquée au niveau du support plastique du DGT et tourner le. La capsule va se casser au niveau du point faible. Enlever la couverture plastique, la membrane filtrante et la couche de gel diffusif pour dégager la couche de Chelex.
- Mettre la Chelex dans un tube bien lavé de 1.5 ml et ajouter 0.6 ml de HNO₃ suprapure 1M. S'assurer que la résine est complètement immergée dans la solution HNO₃. Laisser 24 heures au moins avant l'analyse.
- Juste avant d'analyser, ajouter 1 ml d'eau MilliQ.

ANALYSE

- L'analyse du Cd et du Pb dans la résine de Chelex se fait par spectrométrie à absorption atomique suivant la même méthode utilisée après l'extraction liquide-liquide des éléments dissous (Chiffoleau et al., 2002).
- Le calcul de la masse (M) du métal accumulée dans la Chelex se fait en utilisant l'équation (1) :

$$M = C_e (V_{\text{HNO}_3} + V_{\text{gel}}) / f_e$$

Où C_e est la concentration du métal dans la solution éluant de HNO₃ 1M (en µg/l), V_{HNO_3} est le volume de HNO₃ ajouté à la résine, V_{gel} est le volume de la résine, typiquement 0.15 ml et f_e est le facteur d'éluion de chaque métal typiquement égal à 0.8.

- La concentration du métal mesurée par le DGT (C_{DGT}) peut être alors calculée en utilisant l'équation (2).

$$C_{DGT} = M\Delta G / DtA$$

Où ΔG est l'épaisseur du gel diffusif (0.8 mm) plus l'épaisseur de la membrane filtrante (0.4 mm), D est le coefficient de diffusion de chaque métal dans le gel fourni sous forme de table, t est le temps de déploiement et A (3.14 cm²) est la surface de contact de la membrane avec l'eau (la fenêtre d'ouverture).

II. DGT SÉDIMENT : DÉPLOIEMENT ET RÉCUPÉRATION (ZHANG, 2000)

- Les « sondes » DGT sont stockées à 4 °C dans 2 sacs en plastique avec quelques gouttes de NaCl suprapur 0.01 M.
- Préparer une bouteille à col large d'un litre afin de pouvoir contenir les sondes et un tube pour introduire le gaz.
- Remplir la bouteille avec du NaCl suprapure.
- Immerger les DGTs dans la solution NaCl et laisser barboter de l'azote ou de l'argon modérément durant 24 h. S'assurer que la bouteille est branchée durant la phase de barbotage.
- Déployer les DGTs directement après l'opération de dégazage.
- Marquer le dispositif par un petit trait 1 à 2 cm en dessous du haut de la fenêtre d'ouverture.
- Pousser le DGT gentiment dans le sédiment jusqu'à ce que la marque sera en ligne avec l'interface sédiment-eau. Laisser le DGT en position verticale durant l'insertion.
- Pour le retirer, tirer le DGT du sédiment et rincer le avec de l'eau MilliQ. S'assurer qu'il ne reste plus de particules surtout au niveau de la membrane filtrante.
- Stocker le DGT dans 2 sacs en plastique à 4 °C.
- Couper la membrane, le gel diffusif et la Chelex en longeant les 4 côtés de la fenêtre d'ouverture à l'aide d'une lame en inox ou en titane.
- Enlever la membrane et la couche diffusive pour dégager la Chelex.
- Découper la Chelex en segments suivant la résolution choisie.
- Mettre chaque segment dans un tube de 1.5 ml bien nettoyé et ajouter 100 à 200 µl de HNO₃ suprapure 1 M. Laisser 24 h. avant l'analyse.
- Diluer l'éluât directement avant l'analyse en ajoutant de l'eau MilliQ. Le degré de dilution dépend de la concentration suspectée en métaux.

ANALYSE

- L'analyse du Cd et du Pb dans la résine de Chelex se fait par spectrométrie à absorption atomique suivant la même méthode utilisée après l'extraction liquide-liquide des éléments dissous (Chiffolleau et al., 2002).
- Le calcul de la masse (M) du métal accumulée dans la Chelex se fait en utilisant l'équation (1) :

$$M = C_e (V_{HNO_3} + V_{gel}) / f_e$$

Où C_e est la concentration du métal dans la solution éluant de HNO₃ 1M (en µg/l), V_{HNO_3} est le volume de HNO₃ ajouté à la résine, V_{gel} est le volume de la résine, calculé dans le cas du DGT sédiment en divisant la masse volumique de la Chelex par

le poids du segment, et f_e est le facteur d'élution de chaque métal typiquement égal à 0.8.

- La concentration du métal mesurée par le DGT (C_{DGT}) peut être alors calculée en utilisant l'équation (2) :

$$C_{DGT} = M\Delta G / DtA$$

Où ΔG est l'épaisseur du gel diffusif (0.8 mm) plus l'épaisseur de la membrane filtrante (0.4 mm), D est le coefficient de diffusion de chaque métal dans le gel fourni sous forme de table, t est le temps de déploiement et A est la surface de contact avec l'eau interstitielle du segment découpé, elle est égale à la masse du gel divisée par son épaisseur.

ANNEXE III

INVENTAIRE DES PRINCIPALES INDUSTRIES SITUEES DANS LA REGION D'ETUDE

ANNEXE III

INVENTAIRE DES PRINCIPALES INDUSTRIES SITUEES DANS LA REGION D'ETUDE

NOM INDUSTRIEL	TYPE D'INDUSTRIE	ADRESSE
Batroun		
Lebanon Chemical Company	Acides et fertilisants	Selaata
ESSO	Acides et fertilisants	Selaata
Halate		
Continental Paper Corporation S.A.L	paper industry	Nahr Ibrahim - Industrial City
INDEVCO	Paper industry	Halate – Main Road
Liban Cables S.A.L	metal industry	Nahr Ibrahim - Jbeil
Societe Industrielle Adonis SAL - SIAD	chemicals	
Prolac Aluminium Sarl	metal industry	Nahr Ibrahim - Halate - Imm. Nohra
Structures SAL	stone shaping	
Jounieh		
Polytextile (Nicolas Abi Nasr Factories)	textile/clothing industry	Ghazir - Kfarhabab - Zone Industrial
Granaco SARL	textile/clothing industry	Ghazir - Kfarhabab - Zone Industrial

Zouk		
Societe pour L'industrie des Metaux "Sidem" SAL	metal industry	Zouk Mosbeh
Compagnie des Sources du Liban S.A.L "Sannine "	food and beverages	Zouk Mikhael - Main Road - Karabach Bldg.
Kitchen and door S.A.L (New Okal)	timber and furniture industry	Zouk Mosbeh - Kesrwan
Les fils d'Elias El Khouri & Co. S.A.L . "Interdesign"	timber and furniture industry	Zouk Mosbeh - El Khoury Bldg,
Henkel Lebanon S.A.L	chemicals	
Societe Libano-Italienne des Savons et Detergens S.A.L	chemicals	Kesrwan - Zouk Mosbeh - Jesus Christ Road
Ajax Aluminium Industries S.A.L	metal industry	Zouk Mosbeh
Ste. Industrielle Folda S.A.R.L	metal industry	Zouk Mosbeh
Filitex S.A.L.	textile/clothing industry	Zouk Mosbeh - Near Christ Church Convent
Centrale Industrielle du Textile du Moyen-Orient SAL (CITMO)	textile/clothing industry	
Algorithm S.A.L	chemicals	Zouk Mosbeh - Main Road - Algorithm Bldg. 1st Floor
New Lebanese Company for Converting Industries S.A.L Masterpak	chemicals	Zouk Mosbeh - Kesrwan
ETs. Nabil Gebran Rizk	stone shaping	Kesrwan - Zouk Mosbeh - Adonis - Industrial City
Warner Lambert S.A.L	food and beverages	Zouk Mikhael
Huiles & Dervies S.A.L	food and beverages	Kesrwan - Zouk Mikael - Liquigaz Bldg.

Metallic Articles Industry & Commerce "Maic"	metal industry	
Henry Abdallah- Polyurethane Foam & Spring Maltresses Manufactures	chemicals	Zouk Mosbeh - Industrial City
Snaidero Middle East S.A.L "Member of Indevco Group"	timber and furniture industry	Zouk Mosbeh
Ste. Fonciere Zouk Mosbeh SAL	metal industry	Zouk Mosbeh - Zone Industrielle
Advanced Plastic Industries SAL - A.P.I.	ruber and plastic industry	Zouk Mosbeh - Industrial Zone
Ste. des Industries Diverses SAL	metal industry	Zouk Mosbeh - Zone Industrielle
Ste. De Produits en Caoutchouc SAL	ruber and plastic industry	Kesrwan - Jounieh - Ghadir - Main Road
France Portes - New Okal S.A.L	timber and furniture industry	Zouk Mosbeh
Stip - Societe Technique pour L'industrie des Peaux	leather industry	Zouk Mikael
Middle East Flour Mills	food and beverages	Kesrwan - Zouk Mikael
Ninex	paper industry	Zouk Mosbeh - Industrial City
Cedar Paints Co. Sarl	chemicals	Kesrwan - Sarba
Societe Derwiche Y. Haddad SAI	cement	Zouk Mosbeh - Derwiche Haddad Bldg.
Colortex Babik Freres	textile/clothing industry	Zouk Mosbeh - Industrial City
SOMEX - Marble & Cement Moulding Co.	stone shaping	Kesrwan - Zouk Mikael
Mani D'oro - Ets. Antoine Rahmeh & Sons Fils	timber and furniture industry	Adonis - Zone Industrielle
Chemical Coatings Sarl	chemicals	Jbeil - El Berbara
Leon Industries	electro technical	Zouk Mosbeh - Industrial Zone

Habis Silvermiths SAL	metal industry	Zouk Mosbeh - Adonis
The Eastern Chains Institute	electro plating industry	Zouk Mosbeh - Industrial Zone
Ets . Imad Choueiri	chemicals	Zouk Mosbeh
Middle East Packing & Trading Co. "Meptico"	food and beverages	Zouk Mosbeh - Industrial City
Electronic Business Froms Press Sal	paper industry	Tabaris - Georges Zeidan Str. - J. Accra Bldg.
The Sons Michel Boutros Co.	chemicals	Zouk Mosbeh - Industrial City
Liquigaz Liban SAL	chemicals	Zouk Mikael - Liquigaz Bldg.
Cafe Abi Nasr	food and beverages	Jounieh - New Mina
Building + Agro Industries	ruber and plastic industry	Zouk Mosbeh - Richa Bldg.
Toufic Tanios Berberi & Fils	chemicals	
Luna Press SARL	paper industry	
Ets. Karam Azar et Fils	stone shaping	
Dora		
Chafic Ayoub & Fils S.A.L	timber anf furniture industry	Bourj Hammoud - Shell Area - Chafic Ayoub Bldg.
Shirikian Tanning Co.	leather industry	Dora - Fish Market Str. - Shirikiam Bldg.
Saltek Establishment	electro technical	Metn - Dora Roundabout - Seaside
Middle East Cables S.A.R.L	metal industry	Center Cebaco- Block "A" -3rd Floor - Dora
Ayoub Lebanese Industrial Co. S.A.L "Alico"	timber and furniture industry	Bourj Hammoud - Ayoub Bldg.
Negib G. Araman & Co.	cement	Dora - Bourj Hammoud - Main Road
Boisselliers du Rif S.A.R.L	timber and furniture industry	Metn - Bourj Hammoud - Maslakh Str.

The Coral Oil Company Ltd.	chemicals	Factory : Bourj Hammoud
Soiete Hanna & Georges Mokbel "Tannerie Libanaise "	leather industry	Metn - Bourj Hammoud - Dabbagha Str.
Compagnie Industrielle du Gaz S.A.L "Unigaz"	chemicals	Metn - Bourj Hammoud - Chell
Ets. Abi Lamah pour L'industrie et le Commerce	textile/clothing industry	Dora - Bourj Hammoud
Garni shoe Factory	ruber and plastic industry	Garo Nigolian Bldg. - Garni Shoe Factory
Confection Boghossian	textile/clothing industry	Bourj Hammoud
Industrie Libanaise de Tricotage (G. Zovighian)	textile/clothing industry	Al Nahr - Al Maslakh - Saloumi Bldg.
Etablissements Industriels Boghos Najarian	metal industry	Next To Karantina Bridge - Shell - Dora
Ets. Ohannes Ashijian	textile/clothing industry	Bauchrieh - Rue Mar Maroun
Barley Est.	textile/clothing industry	Bourj Hammoud - Guiliguia Str. - Konjian Bldg.
Ets. Said Hanna Charbachi	textile/clothing industry	Metn - Bourj Hammoud
Demco Steel Industries S.A.L Demirdjian Bros	metal industry	Dora - Demco St.
Luxia Shoes	leather industry	Metn - Bourj Hammoud
Jacques M. Ayoub & Co.	timber and furniture industry	Bourj Hammoud - Shell Area - Demco Steel Bldg.
Freka	textile/clothing industry	Metn - Sin El Fil Road - Nabaa
Khayat Industrie S.A.L	textile/clothing industry	Metn - Dora - Maslakh Str.
Lebanese Tanning Co.	leather industry	Dora - Fish Market - Imardounian Bldg.
Dora Mills	food and beverages	Bourj Hammoud - Dora Square
Nafco - Steel Engineering	metal industry	Zalka - Nahr El Mot - Fellas Bldg .
Chekerjian Freres industries	textile/clothing industry	Bourj Hammoud - Al Nahr

Sergio Palle	leather industry	
Tom's Sons (Sons of Thomas Kaljian) - Antranig and Hagop	textile/clothing industry	Bourj Hammoud - Arax - Tom's-Sons Bldg.
Artin Arabian & Fils	leather industry	Dora - Dabbagha Str. - Arabian Bldg .
Fesco Nobizol	chemicals	Bauchrieh - Fesco - Noubisol - Gostanian Bldg.
Comptoir D'electricite General - Liban	electro technical	Cebaco Center - Ground Floor - Dora Highway
Plambrie Garabed Babahikian	metal industry	Metn - Bourj Hammoud - Al Chel - Chikhani Bldg.
Metallo	timber and furniture industry	Dora - Shell Street - Jabbour Bldg.
Hampy	textile/clothing industry	Dora - Bourj Hammoud - Georges Rizalla Bldg.
High Art	leather industry	Dora - Rue Centrale
Ets. Aramtex	textile/clothing industry	Metn - Dora - St. Maroun Str. - Georges Odaimi Bldg.
Totus Trade & Print	paper industry	Dora - Highway - Dr. Succar Bldg.
Confezion Ajemian	textile/clothing industry	Autostrade Dora - Najarian Bldg. 2nd Floor
H.O. Baitarian & Co.	textile/clothing industry	Bourj Hammoud - Kahwaji Str. - Kahwaji Bldg.
Har- Men Jewellers of the Middle East	electro plating industry	
Iskandar Selim Abou Zeid & Sons	leather industry	Bourj Hammoud - Tanneries Str.
Tannery Massoud Bros	leather industry	Bourj Hammoud - Tanneries Str.
Ets. Ghazer Meguerdichian	elctro plating industry	Bourj Hammoud - Municipal Str.
Chaussures Regent S.A.R.L	leather industry	Beirut - Mar Mikhael - Near Church -

Vosgy	electro plating industry	Bourj Hammoud - Marash Av.
Secile S.A.R.L	textile/clothing industry	Bourj Hammoud - Sofia Alex Serhan Bldg.
Les Fils de Hadidian Freres	electro plating industry	Bourj Hammoud - Armaia Str.
Anitex Confection & Trading Co.	textile/clothing industry	Bourj Hammoud - Ara Yerevarian Bldg. 2nd Floor
Et. Zamroud	electro plating industry	Bourj Hammoud - Gold & Jewekery Trade Center
Hagopian Trading Company LTD - SARL - Hatco	metal industry	Bourj Hammoud - High Way - Akobian Bldg.
Crown Pearls Jewellery Co. "Yassayan Bros"	electro plating industry	Bourj Hammoud - Harbayan Commercial Center Block "B"
Golden Desert "Bayadjian Bros"	electro plating industry	Bourj Hammoud - Municipality Square - Aghasarkissian Bldg.
Ets. Noubar Wartanian	metal industry	Bourj Hammoud - Autostrad Dora
Joseph Pertot et Fils	electro technical	Bourj Hammoud - Shell Street - Chikhani Bldg.
Ets. Sarkis Seropian Pour Le Commerce	electro plating industry	
Kozeily Freres Co.	timber and furniture industry	
Gilda Shoes	leather industry	
Ets. Conceria Antonio Pour L'Industrie et le Commerce	leather industry	
International Metal Company SARL	metal industry	
Kamel Tanning SARL	leather industry	
Manutech SARL	electro technical	
Vanlian Freres	timber and furniture industry	
Pro-Liban	leather industry	Dora - Mattar Bldg. - ChromoStreet

Nahr Beyrouth		
Brasserie Almaza SAL	food and beverages	Bauchrieh - Autostrad Tripoli
Chafic Ayoub & Fils S.A.L	timber and furniture industry	Bourj Hammoud - Shell Area - Chafic Ayoub Bldg.
Societe Nationale des Tubes S.A.L	metal industry	Dekwaneh - Midane Str.
Lebanon Fruit Juice Co S.A.L. Bonjus	food and beverages	
Ets. Michel Najjar	food and beverages	
Shirikian Tanning Co.	leather industry	Bauchrieh - Bif . Sabtieh - Najjar Bldg.
A.M.3 Paints Co S.A.R.L	chemicals	Dora - Fish Market Str. - Shirikiam Bldg.
Rabbath Industrie	paper industry	
Super Brazil Company SAL	food and beverages	
Cortas Canning & Refrigerating Co. S.A.L	food and beverages	
Saltek Establishment	electro technical	Bauchrieh - Dora - Tripoli Highway
Middle East Cables S.A.R.L	metal industry	
Acensurs du Liban S.A.L	electro technical	
Ets. H. Kassardjian	chemicals	Metn - Dora Roundabout - Seaside
Bata S.A.L	leather industry	Center Cebaco- Block "A" -3rd Floor - Dora
Societe D'oxygene et D'acetylene Du Liban SAL	chemicals	
Ayoub Lebanese Industrial Co. S.A.L "Alico"	timber and furniture industry	Bauchrieh - Industrial City - Ziwart Yerevanian
Gelati Cortina S.A.L	food and beverages	Dekwaneh - Midane Str. - Bata Bldg.

Societe Debbas Industries S.A.L.	electro technical	Dekwaneh - Midane Str.
Stal SAL - Steel and Aluminium Construction Co.	metal industry	Bourj Hammoud - Ayoub Bldg.
Chromtek Furniture	timber and furniture industry	
Weather Mate S.A.L	electro technical	Metn - Dekwaneh - Al Bouhous Str.
Negib G. Araman & Co.	cement	
Abdul Salman Est.	textile/clothing industry	
Youssef Freiha & Sons	chemicals	Bauchrieh - Industrial City
Universal Metal Products (M.E) SARL	chemicals	
Abi Ramia Bros for Trade & Industry S.A.L	electro technical	Bourj Hammoud - Chikhani Bldg.
Abou Jaoude Foaming Company "Ajafco"	chemicals	Dora - Bourj Hammoud - Main Road
Elcir S.A.L	timber and furniture industry	Al Chayah - Kenj Str.
Inkema S.A.L	chemicals	
Societe Raymond Barakeh S.A.L	ruber and plastic industry	
Boisselliers du Rif S.A.R.L	timber and furniture industry	Bauchrieh - Madina Sinaia - Sed Bauchreh
Plasticom S.A.R.L	ruber and plastic industry	
Light Incorporated & Trading S.A.L	electro technical	Sin El Fil - Jesr El Wati
The Coral Oil Company Ltd.	chemicals	
Sidema S.A.L	paper industry	
Paper Covering Co.	paper industry	
Tamco S.A.R.L	metal industry	Bauchrieh - Industrial City - Arabian Bldg.

Gedeon Business Forms (M.E)S.A.L	paper industry	Bauchrieh - Industrial City - Barakeh Bldg.
Soiete Hanna & Georges Mokbel "Tannerie Libanaise "	leather industry	Metn - Bourj Hammoud - Maslakh Str.
Geneal Paint Co.	chemicals	Dekwaneh - Midane Str. - Hotelist School
Middle East Rubber Industries SAL	ruber and plastic industry	
Compagnie Industrielle du Gaz S.A.L "Unigaz"	chemicals	Factory : Bourj Hammoud
Ets. Abi Lamah pour L'industrie et le Commerce	textile/clothing industry	
Societe Libanaise D'expansion Economique SAL	chemicals	
Alouette "Akiki & Co."	textile/clothing industry	
Garni shoe Factory	ruber and plastic industry	
Chaloub Pharmaceuticale (Chapha) S.A.L	chemicals	Metn - Bourj Hammoud - Dabbagha Str.
Victor Acar et Associes SAL	stone shaping	Hazmieh - Wadi Khodar - Baabda
Filarts	textile/clothing industry	
Kilzi & Co. S.A.R.L	chemicals	Metn - Bourj Hammoud - Chell
Liban Glases	food and beverages	Dora - Bourj Hammoud
Confection Boghossian	textile/clothing industry	Sin El Fil - Jabr Bldg.
Industrie Libanaise de Tricotage (G. Zovighian)	textile/clothing industry	
Imprimerie Dar El Fonoun	paper industry	Garo Nigolian Bldg.
Etablissements Industriels Boghos Najarian	metal industry	Al Mansourieh - Elka
The Lebanese Technical Factory	timber and furniture industry	Sin El Fil - Daher El Jamal - Industrial Cite

Ets. Ohannes Ashijian	textile/clothing industry	Bauchrieh - Madina Sinaia - Melhem Moussallem Bldg.
Barley Est.	textile/clothing industry	
George Eid Gedeon & Sons S.A.L	paper industry	
Ets. Khalife pour L'impression	paper industry	Bourj Hammoud
Ets. Said Hanna Charbachi	textile/clothing industry	Al Nahr - Al Maslakh - Saloumi Bldg.
Etablissements Michel Noujaim SAL	metal industry	Chiyah - Ain Al Remani - Wedih Nehim Str
Nehme Radiator Factory	electro technical	Next To Karantina Bridge - Shell - Dora
Demco Steel Industries S.A.L Demirdjian Bros	metal industry	Chyah - Mouawad Str.
Luxia Shoes	leather industry	Bauchrieh - Rue Mar Maroun
Alco Aluminium	metal industry	Bourj Hammoud - Guiliguia Str. - Konjian Bldg.
Union Industrielle & Commercial Unico	metal industry	
Jacques M. Ayoub & Co.	timber and furniture industry	Metn - Bourj Hammoud
Societe Bchara Baroudi SARL	chemicals	Bauchrieh - Camille Chamoun Str. - Noujaim Bldg.
Poly Seal	chemicals	
Michel Toufic Bittar "MTBCO"	electro technical industry	Dora - Demco St.
Condas International SAL	timber and furniture industry	Metn - Bourj Hammoud
Tricot Bunny	textile/clothing industry	
Sortec S.A.R.L	electro technical industry	
Dantziquian	metal industry	Bourj Hammoud - Shell Area - Demco Steel Bldg.
Diapaper S.A.L	paper industry	

Metallo Plastica	rubber and plastic industry	Bauchrieh - Cite Industrielle
Freka	textile/clothing industry	
Safari 2000 S.A.R.L	textile clothing industry	Metn - Dekwaineh , Blvd Sin El Fil
Societe Nouvelle pour le Commerce et l'Industrie S.A.L	chemicals	Shayah - Souk Mouawad
Khayat Industrie S.A.L	textile/clothing industry	Sin El - Fil - Bauchrieh - Industrial City - Boghossian Bldg.
Lebanese Tanning Co.	leather industry	
Desteco Company	electro technical industry	
Easy Line	textile/clothing industry	
Schreder Liban S.A.R.L	electro technical industry	
Ste. Libanaise pour L'industrie	metal industry	Metn - Sin El Fil Road - Nabaa
Modern Jam Company	food and beverages	
Societe des usines des Engrais Organiques	chemicals	Dekwnaeh - Azouz Str. - Obeid Bldg.
Dora Mills	food and beverages	
Nafco - Steel Engineering	metal industry	Metn - Dora - Maslakh Str.
Chekerjian Freres industries	textile/clothing industry	Dora - Fish Market - Imardounian Bldg.
Halim Daou & Fils S.A.L	timber and furniture industry	Bauchrieh - Industrial City
Sergio Palle	leather industry	
Tom's Sons (Sons of Thomas Kaljian) - Antranig and Hagop	textile/clothing industry	
Artin Arabian & Fils	leather industry	
Joseph B. Amatoury SARL	chemicals	
Fiti Plast	metal industry	

Fesco Nobizol	chemicals	Bauchrieh - Fardaus Str. - Sabtieh - Chalouhi Bldg .
Comptoir D'electricite General - Liban	electro technical	Bourj Hammoud - Dora Square
Antranik Lourian	textile/clothing industry	Zalka - Nahr El Mot - Fellas Bldg .
Leogravure	paper industry	Bourj Hammoud - Al Nahr
Nafco Inox S.A.L	electro technical	
Ets. Babikian & Fils	ruber and plastic industry	
Ets. Missak Nercessian "Nermi Fashions"	textile/clothing industry	Bourj Hammoud - Arax - Tom's-Sons Bldg.
Albert Massaad	timber and furniture industry	Dora - Dabbagha Str. - Arabian Bldg .
Plambrie Garabed Babahikian	metal industry	
Iron Scruble Factory	metal industry	
Nassar Techno Group S.A.R.L	ruber and plastic industry	Bauchrieh - Fesco - Noubisol - Gostanian Bldg.
Bifum Aluminium	metal industry	
Societe Georges Matta pour L'industrie et le Commerce SAL	timber and furniture industry	Cebaco Center - Ground Floor - Dora Highway
Metallo	timber and furniture industry	Bauchrieh - Industrial City - Der - Kouloustian Bldg.
Societe General pour Meuble et Decor A.M.A	timber and furniture industry	Dekwaneh - Ecole Hoteliere
Limozine	textile/clothing industry	Bauchrieh - Industrial City
Hampy	textile/clothing industry	Dekwaneh - Midane Str.
High Art	leather industry	
Center Industriel "Marcel Toufic Boutros "	timber and furniture industry	Industrial City - Str. No.19 Albert Massaad Bldg.

Uniterminals S.A.L	chemicals	Metn - Bourj Hammoud - Al Chel - Chikhani Bldg.
Tricot Tigre	textile/clothing industry	
Bycob S.A.L	textile/clothing industry	
Ets. Abi Rached " Tanios Dib abi Rached"	timber and furniture industry	Dekwaneh - AL Midane Str. - Nassar Bldg.
Association des fabriques de papier a cigarette S.A.L	paper industry	
Brake Lining Co. S.A.R.L	transportation	
Ets. Carlo	metal industry	Dora - Shell Street - Jabbour Bldg.
Societe Cylsa D'industrie et du Commerce	textile/clothing industry	
Ets. Aramtex	textile/clothing industry	Al Chayah - Mouawad Str. - Shalhoub Bldg.
Ste. Al Tadaman pour le Menuiserie et L'ameublement	timber and furniture industry	Dora - Bourj Hammoud - Georges Rizalla Bldg.
UniWear S.A.L	textile/clothing industry	Dora - Rue Centrale
Glass and Aluminium National Ets	metal industry	
Leon Bros	textile/clothing industry	Bauchrieh - Barbar Str. - Unifert Bldg.
Matta & Hagobian Co.	textile/clothing industry	Bauchrieh - Madina Sinaia - Sami Iskandar Bldg.
Nava Brasilia	food and beverages	Sin El Fil - Jisr El Wati - Pere Hayek Str. - Nazarian Bldg.
Totus Trade & Print	paper industry	
Confezion Ajemian	textile/clothing industry	
Arab Printing Press S.A.L	paper industry	
Imprimerie Nasrallah	paper industry	Bauchrieh - Industrial City
Katra Press	paper industry	Sin El Fil - Al Saidi Str.

Media Form S.A.L	paper industry	Bauchrieh - Amanos - Near St. Maroun Church
H.O. Baitarian & Co.	textile/clothing industry	Metn - Dora - St. Maroun Str. - Georges Odaimi Bldg.
Nazeh Saad Est. Trading & Shoes Industry	leather industry	
Confection D.D. (Dib Abdo Dib)	textile/clothing industry	Dekwaneh - Autostrade Sin El Fil - Jdeideh - Obeid Bldg.
Ets. Rentex	textile/clothing industry	Metn - Sin El Fil - Front Mirna chalouhi Center
(SIR) Industrial Commercial Co.	textile/clothing industry	
Ets . Gyna	textile/clothing industry	
Har- Men Jewellers of the Middle East	electro plating industry	Dora - Highway - Dr. Succar Bldg.
Iskandar Selim Abou Zeid & Sons	leather industry	Autostrade Dora - Najarian Bldg. 2nd Floor
Tannery Massoud Bros	leather industry	Bauchrieh - Industrial City
Etablissement Debs pour le Commerce et L'industrie "Edco"	chemicals	Bauchrieh - Industrial City - Antoine Maalouf Bldg.
Georgique Plast	ruber and plastic industry	Bauchrieh - Industrial City - obeid Bldg.
Ets. Ghazer Meguerdichian	elctro plating industry	
Societe Michel Barcha & Co.	metal industry	Bourj Hammoud - Kahwaji Str. - Kahwaji Bldg.
Decori pour L'ameublement "Nejib Hatem"	timber and furniture industry	
Les Fils de Chamel Naser "Savonnerie Oriental S.A.R.L"	chemicals	Bauchrieh - Mar Maroun Str. - Dib Abdo Dib Bldg.
Societe Raffoul Boutros S.A.R.L	timber and furniture industry	Bauchrieh - Unifert Center - Second Floor

Habsons	leather industry	
Koko Plast	ruber and plastic industry	
Lebanese Roasting Co. "Castania"	food and beverages	
Ets. Joseph Younes Ameublement	timber and furniture industry	
H.& V. Harvard "Keverian Bros"	leather industry	
Chaussures Regent S.A.R.L	leather industry	Bourj Hammoud - Tanneries Str.
Vosgy	electro plating industry	Bourj Hammoud - Tanneries Str.
Secile S.A.R.L	textile/clothing industry	
Les Fils de Hadidian Freres	electro plating industry	Bauchrieh - Industrial City - Georges Habbouch Bldg.
Societe Hajjar Et Co. SARL	textile/clothing industry	Bourj Hammoud - Municipal Str. Achjian Bldg.
Anitex Confection & Trading Co.	textile/clothing industry	Bauchrieh - Industrial City - Maalouf Bldg .
Gelati Dolsi	food and beverages	
Et. Zamroud	electro plating industry	
Ets. Georges Maljian & Fils	electro plating industry	
International Cosmetic ManufacturingCo. SAL Incoma	chemicals	
Karoun Dairies S.A.L	food and beverages	
Simea S.A.R.L	timber and furniture industry	Bauchrieh - Industrial City - Habbouch Bldg.
Hagopian Trading Company LTD - SARL - Hatco	metal industry	Bauchrieh - Industrial City - Obeid Bldg.
Crown Pearls Jewellery Co. "Yassayan Bros"	electro plating industry	Sed Al Bauchrieh - Industrial City - Daniel Bldg.

Golden Desert "Bayadjian Bros"	electro plating industry	
Zouheir and Ramez Bou Nader Trading Co.	food and beverages	Bauchrieh - Mar Maroun Str. - Bernadette Maalouf Bldg.
Hamdan pour le Commerce et L'industrie	food and beverages	Beirut - Mar Mikhael - Near Church -
Ets. Noubar Wartanian	metal industry	Bourj Hammoud - Marash Av.
Joseph Pertot et Fils	electro technical	Bourj Hammoud - Sofia Alex Serhan Bldg.
Ets. Imprimerie Zeidan - Joseph Zeidan	paper industry	Bourj Hammoud - Armaia Str.
Ets. Sarkis Seropian Pour Le Commerce	electro plating industry	
Kozeily Freres Co.	timber and furniture industry	Bourj Hammoud - Ara Yerevarian Bldg. 2nd Floor
Electro Process	metal industry	Sin El Fil - El Saloumi Near Cine Plaza
Ultima Scarpi	leather industry	Bourj Hammoud - Gold & Jewekery Trade Center
Gemy New Fashion (Ajjan & Co.)	textile/clothing industry	Jdeidet El Metn - Bounayan Bldg.
Gilda Shoes	leather industry	
Oussama Fathallah	textile/clothing industry	Bauchrieh - Industrial City - Baghdassarian Bldg.
Merhej Co. For Industry & Commerce SARL - Merico	food and beverages	
Ste. Libanaise D'ameublement SARL	timber and furniture industry	
International Lebanon Water Company SAL - Nahl	food and beverages	Bourj Hammoud - High Way - Akobian Bldg.
Ets. Conceria Antonio Pour L'Industrie et le Commerce	leather industry	Bourj Hammoud - Harbayan Commercial Center Block "B"

International Metal Company SARL	metal industry	Bourj Hammoud - Municipality Square - Aghasarkissian Bldg.
Kamel Tanning SARL	leather industry	Bourj Hammoud - Autostrad Dora
Manutech SARL	electro technical	Bourj Hammoud - Shell Street - Chikhani Bldg.
Vanlian Freres	timber and furniture industry	Mansourieh - Main Road - Zeidan Bldg.
Adla Knitting Trading	textile/clothing industry	Sin El Fil - Salloumi
Pro-Liban	leather industry	Dora - Mattar Bldg. - Chromo Street