

CRITÈRES DE QUALITÉ DES EAUX POUR LES POISSONS D'EAU DOUCE EUROPÉENS

Rapport sur le cuivre et les poissons d'eau douce



**COMMISSION EUROPÉENNE CONSULTATIVE POUR LES PÊCHES DANS LES EAUX INTÉRIEURES
ORGANISATION DES NATIONS UNIES POUR L'ALIMENTATION ET L'AGRICULTURE**

COMMISSION EUROPÉENNE CONSULTATIVE POUR LES PÊCHES DANS LES EAUX INTÉRIEURES

Les documents de la CECPI sont publiés dans trois séries:

Rapport de la CECPI

Rapport de chaque session, publié en français et en anglais.

Document technique de la CECPI

Des documents scientifiques et techniques sélectionnés comprenant certains documents de travail présentés aux sessions de la Commission ou de ses sous-commissions. Publiés en français et en anglais.

Document occasionnel de la CECPI

Documents d'intérêt général pour la Commission, publiés dans la langue d'origine, soit en français, soit en anglais.

Des exemplaires de ces documents peuvent être obtenus en s'adressant au:

Secrétaire
Commission européenne consultative pour les pêches dans les eaux intérieures
Département des pêches
FAO
Via delle Terme di Caracalla
00100 Rome, Italie

CRITERES DE QUALITE DES EAUX POUR LES POISSONS D'EAU DOUCE EUROPEENS

Rapport sur le cuivre et les poissons d'eau douce

préparé par

Commission européenne consultative pour les pêches dans les eaux intérieures
Groupe de travail sur les critères de qualité des eaux
pour les poissons d'eau douce européens

avec la coopération du

Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE)

Les appellations employées dans cette publication et la présentation des données qui y figurent n'impliquent de la part de l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture aucune prise de position quant au statut juridique des pays, territoires, villes ou zones, ou de leurs autorités, ni quant au tracé de leurs frontières ou limites.

M- 45

ISBN 92-5-200122-0

Reproduction interdite, en tout ou partie, par quelque procédé que ce soit, sans l'autorisation écrite de l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture, seule détentrice des droits. Adresser une demande motivée au Directeur de la Division des publications, Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture, Via delle Terme di Caracalla, 00100 Rome, Italie, en indiquant les passages ou illustrations en cause.

© FAO 1976

PREPARATION DE CE DOCUMENT

L'historique de la préparation de ce document est exposé dans l'Avant-Propos du rapport même. Ce document a été préparé par le Groupe de travail sur les critères de qualité des eaux pour les poissons d'eau douce européens de la Commission européenne consultative pour les pêches dans les eaux intérieures (CECPI).

Le rapport est publié dans cette série où ont déjà paru les neuf premiers rapports du Groupe de travail, soit: "Rapport sur les solides finement divisés et les pêches intérieures", EIFAC Tech.Pap., (Fr)(1):27 p., 1964; "Rapport sur les valeurs extrêmes du pH et les pêches intérieures basé essentiellement sur la documentation slave", EIFAC Tech.Pap., (6):32 p., 1968; "Références bibliographiques sur les effets de la température de l'eau sur le poisson", EIFAC Tech.Pap., (8):8 p., 1969; "Rapport sur l'ammoniac et les pêches intérieures", EIFAC Tech.Pap., (Fr)(11):13 p., 1971; "Rapport sur les phénols monohydratés et les pêches intérieures", Doc.Tech.CECPI, (15):20 p., 1973; "Rapport sur l'oxygène dissous et les pêches intérieures", Doc.Tech.CECPI, (19):12 p., 1973; "Rapport sur le chlore et les poissons d'eau douce", Doc.Tech.CECPI, (20):12 p., 1973; "Rapport sur le zinc et les poissons d'eau douce", Doc.Tech.CECPI, (21):25 p., 1973.

Distribution:

Département des pêches de la FAO
Fonctionnaires régionaux des pêches
de la FAO
Liste de distribution de la CECPI

Référence bibliographique:

CECPI. Groupe de Travail sur les
Critères de Qualité des Eaux pour les
Poissons d'Eau Douce Européens (1976)
Doc.Tech.CECPI, (27):23 p.
Rapport sur le cuivre et les poissons
d'eau douce

Conferences. Reports. Water quality.
Toxicants. Copper. Pollution effects.
Physiology. Acclimation. Bioaccumulation.
Lethal limits. Environmental conditions.
Experimental data. Reviews. Freshwater
fishes. Invertebrates. Algae. Europe.

SOMMAIRE

	<u>Page</u>
AVANT-PROPOS	vii
RESUME	x
1. INTRODUCTION	1
1.1 Chimie du cuivre dans l'eau douce	1
2. ACTION LETALE DIRECTE SUR LE POISSON	2
2.1 Mode d'action	2
2.2 Facteurs influant sur la toxicité létale aiguë	2
a) Température	3
b) Oxygène dissous	3
c) pH	3
d) Dureté de l'eau	3
e) Salinité	3
f) Matières organiques	4
g) Solides en suspension	4
h) Age et taille du poisson	4
i) Acclimatation au cuivre	5
j) Acclimatation à d'autres poisons	5
k) Action conjointe du cuivre et d'autres métaux	5
l) Action conjointe du cuivre et d'autres poisons	6
m) Apport alimentaire	6
2.3 Résumé des données toxicologiques	6
a) Toxicité létale aiguë	6
i) Oeufs de salmonidés	6
ii) Alevins, juvéniles et adultes (salmonidés)	6
iii) Poissons blancs	7
b) Toxicité létale à long terme	7
i) Salmonidés	7
ii) Poissons blancs	7
3. EFFETS SUBLETAUX SUR LE POISSON	8
3.1 Enzymes	8
3.2 Analyse des résidus de tissus	8
3.3 Analyse du sang	8
3.4 Etudes du cycle biologique	9
3.5 Comportement	9
3.6 Mélanges de poisons	10
3.7 Sommaire	10

4. OBSERVATIONS DU POISSON EN MILIEU NATUREL	10
4.1 Toxicité dans les eaux naturelles et dans les eaux usées	10
4.2 Comparaison entre les observations en milieu naturel et les données de laboratoire	11
5. RESUME DES DONNES RELATIVES A LA VEGETATION ET AUX VERTEBERES AQUATIQUES	12
5.1 Végétation aquatique	12
5.2 Invertébrés	13
a) Toxicité légale aiguë	13
b) Toxicité des composés organiques contenant du cuivre	14
c) Toxicité létale et sublétale chroniques	14
d) Observations en milieu naturel	14
e) Schémaire	14
6. RESUME ET CONCLUSIONS	14
7. CRITERES PROVISOIRES DE QUALITE DES EAUX	16
8. REFERENCES	18

AVANT-PROPOS

Ce rapport constitue le dixième document sur les critères de qualité des eaux pour les poissons d'eau douce européens préparé pour la Commission européenne consultative pour les pêches dans les eaux intérieures (CECPI), organisation intergouvernementale comprenant 23 Etats-Membres. La Commission a concentré ses efforts sur l'établissement de critères de qualité des eaux pour les poissons d'eau douce européens depuis sa Deuxième session, Paris (1962) 1/, où elle a pris acte de la recommandation de la Conférence des Nations Unies sur les problèmes de pollution des eaux en Europe (1961) - "que la CECPI prenne l'initiative pour l'établissement de critères dans ce domaine" 1/.

Ainsi qu'il a été mentionné dans les neuf premiers rapports 2/, la Commission a approuvé que l'exploitation rationnelle d'un système fluvial exige qu'il soit fourni de l'eau d'une qualité appropriée pour chaque utilisation qui en est faite ou que l'on entend en faire, et que cette qualité soit atteinte ou maintenue normalement par le contrôle de la pollution. Il était donc nécessaire de connaître les normes requises pour chaque utilisation particulière, afin de déterminer le degré nécessaire de lutte contre la pollution et de prévoir l'effet probable de déversements plus importants ou nouveaux effluents. On a fait remarquer que les normes de qualité pour l'eau de boisson ont été bien définies par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) et que pour certaines utilisations agricoles ou industrielles des normes ont aussi été définies. Cependant les critères de qualité de l'eau pour les poissons n'ont pas reçu l'attention qu'ils méritent. Beaucoup trop souvent, on a considéré que l'eau convient bien aux poissons tant qu'il n'y a pas de mortalité évidente pouvant être attribuée à des polluants connus. La dégradation de l'habitat aquatique par pollution et la diminution de la production annuelle et la production subséquente de la pêche sont souvent passées inaperçues.

Il a donc été décidé, en s'appuyant sur ces arguments, que la Commission entreprenne l'établissement de critères de qualité des eaux pour les poissons d'eau douce européens. Ce travail consistait en un examen critique de la documentation et, très probablement, en expériences pour éclaircir les contradictions et combler les lacunes des connaissances, suivi par des recommandations visant à fixer les exigences désirables pour les organismes aquatiques ou divers groupes d'organismes, en ce qui concerne les différentes qualités de l'eau. Les critères définitifs devraient être publiés et faire l'objet d'une large diffusion.

Pour accomplir cette tâche, la Commission a créé à sa Deuxième session, un groupe de travail d'experts, ceux-ci étant choisis sur la base de leurs connaissances des exigences physiques, chimiques et biologiques des poissons d'eau douce européens.

Ce groupe de travail a préparé un premier rapport sur les solides finement divisés et les pêches intérieures, mentionné plus haut, qui a été soumis à la Troisième session de la Commission, Scharfling am Mondsee, 1964, où il a reçu le plein accord de la Commission 3/.

-
- 1/ Voir respectivement: Rapport de la CECPI, Deuxième session, 1962, pages 7-8 Nations Unies (1961) Conférence sur les problèmes de la pollution des eaux en Europe, tenue à Genève du 22 février au 3 mars 1961, documents soumis à la Conférence, volumes I-III, Nations Unies, Genève, 600 p.
- 2/ Rapport sur les solides finement divisés et les pêches intérieures, EIFAC Tech.Pap., (Fr)(1):27 p., 1964
Rapport sur les valeurs extrêmes du pH et les pêches intérieures, EIFAC Tech.Pap., (Fr)(4):26 p., 1968
Rapport sur la température de l'eau et les pêches intérieures basé essentiellement sur la documentation slave, EIFAC Tech.Pap., (Fr)(6):32 p., 1968
Références bibliographiques sur les effets de la température de l'eau sur le poisson, EIFAC Tech.Pap. (8):8 p., 1969
Rapport sur l'ammoniac et les pêches intérieures, EIFAC Tech.Pap., (Fr)(11):13 p., 1971
Rapport sur les phénols monohydratés et les pêches intérieures, Doc.Tech.CECPI, (15):20 p., 1973
Rapport sur l'oxygène dissous et les pêches intérieures, Doc.Tech.CECPI, (19):12 p., 1973
Rapport sur le chlore et les poissons d'eau douce, Doc.Tech.CECPI, (20):12 p., 1973
Rapport sur le zinc et les poissons d'eau douce, Doc.Tech.CECPI, (21):25 p., 1973
- 3/ Rapport de la CECPI, Troisième session, 1974, page 27

EIFAC/T27

La Troisième session suggéra ensuite que les études du groupe de travail soient axées sur: la température de l'eau (y compris un examen critique des effets de déversements d'eau chaude); l'oxygène et le gaz carbonique dissous; le pH; les substances toxiques comprenant les métaux lourds; les phénols, les pesticides et herbicides.

La priorité a été donnée à l'étude sur la température élevée et le groupe de travail prépara un premier texte sur ce sujet au cours de l'exercice biennal qui suivit. (Au cours de la Troisième session les activités de la Commission ont été réorganisées sous trois Sous-Commissions dont l'une, la Sous-Commission III - Le poisson et l'eau polluée - englobe toutes les activités de la CECPI dans le domaine de la pollution. Le Groupe de travail sur les critères de qualité des eaux pour les poissons d'eau douce européens dépend, depuis lors, de cette Sous-Commission.)

La Quatrième session de la Commission, Belgrade, 1966, conclut, à la suite de l'examen de la documentation sur les effets de la température sur la vie aquatique, qu'une telle étude requerrait plus de travail que les ressources de la Commission ne le permettaient à cette époque. Entre-temps, elle suggéra qu'un rapport sur les valeurs extrêmes du pH soit préparé pour la prochaine session de la CECPI et qu'un rapport sur l'oxygène dissous soit mis en oeuvre lorsque des fonds s'avèreraient disponibles pour engager un consultant à temps plein 4/.

Le rapport sur les valeurs extrêmes du pH et les pêches intérieures (voir note 2) a été publié en 1968, à temps pour être présenté à la Cinquième session de la CECPI (Rome, mai 1968), qui l'a approuvé à l'unanimité 5/.

Au cours de sa Cinquième session, la Commission ré-examina, de nouveau, l'ordre des priorités des prochains thèmes d'étude et décida d'entreprendre des examens critiques de la documentation sur les effets de l'ammoniac et des phénols sur les poissons d'eau douce.

Elle recommanda, également, que des directives quant à ses prochains travaux dans le domaine du contrôle de la pollution des eaux, y compris la continuité de l'établissement de critères de qualité des eaux, soient demandées au Symposium FAO/CECPI sur la nature et l'étendue des problèmes de pollution des eaux affectant les pêches intérieures en Europe, qui devait se tenir à Jablonna, Pologne, les 15-16 mai 1970, précédant immédiatement la sixième session de la CECPI.

La Cinquième session approuva, en outre, un premier texte du rapport sur la température de l'eau et les pêches intérieures basé essentiellement sur la documentation slave. Le rapport a été publié en novembre 1968, troisième de la série de la CECPI sur les critères de qualité des eaux, et a été suivi, en 1969, de la quatrième publication de la série, Références bibliographiques sur les effets de la température de l'eau sur le poisson (voir note 2 pour les deux rapports).

A la suite du Symposium de Jablonna 6/, la Sixième session de la CECPI, Cracovie, 1970, ré-examina de nouveau le programme de la Commission relatif aux critères de qualité des eaux 7/. Après avoir noté qu'un rapport sur l'ammoniac était presque terminé, elle approuva la continuation de l'étude sur les phénols et des travaux concurrents commencés par le groupe de travail sur le cuivre, le zinc et le mercure, et recommanda que soient ajoutés les cyanides, détergents, chlore et hydrocarbures comme thèmes d'études ultérieures. Elle recommanda, également, la reprise des travaux sur la température de l'eau et la préparation d'un examen critique fondé sur le rapport sur l'oxygène dissous, préparé à l'échelle mondiale pour la FAO 8/.

Après la sixième session de la CECPI, le Groupe de travail de la CECPI a publié les rapports sur l'ammoniac et les phénols monohydratés, soit les cinquième et sixième études sur les critères de qualité des eaux, dans cette série de la CECPI 2/, qui ont été présentés à la Septième session de la CECPI (Amsterdam, 1972 9/) où ils ont été approuvés à l'unanimité.

4/ Rapport de la CECPI, Quatrième session, 1966, page 28

5/ Rapport de la CECPI, Cinquième session, pages 35-36

6/ Ealden, A.V. et R. Lloyd, Symposium sur la nature et l'étendue des problèmes de pollution des eaux affectant les pêches continentales en Europe, Synthèse des rapports nationaux, EIFAC Tech.Pap., (16):20 p.

7/ Rapport de la CECPI, Sixième session, 1970, p.31

8/ Doudoroff, Peter et Dean L. Shumway, Dissolved oxygen requirements of freshwater fishes. FAO Fish. Tech.Pap., (86):291 p.

9/ Rapport de la CECPI, Septième session, 1973, p.41-2

Après la Septième session, le Groupe de travail de la CECPI sur les critères de qualité des eaux a préparé des premiers textes de rapports sur l'oxygène dissous, le chlore et le zinc, qui ont été étudiés au cours de ses 11ème et 12ème réunions tenues, respectivement, à Rome (15-17 janvier 1973) et à Karlsruhe (25 mai 1973). Les rapports sur l'oxygène dissous, le chlore et le zinc ont été publiés, soit les septième, huitième et neuvième études sur les critères de qualité des eaux dans cette série de la CECPI 2/ et ont été approuvés par la Huitième session de la CECPI (Aviemore, Ecosse, 6-10 mai 1974 10/. La Huitième session recommanda que le prochain rapport prioritaire traite du cadmium. Elle recommanda, en outre (i) que tous les rapports parus devraient être remis à jour en tant que de besoin et offerts à un éditeur pour publication en un volume unique; (ii) que des recherches sur le terrain devraient être encouragées par la CECPI en vue de fournir des informations essentielles pour la formulation des critères de qualité de l'eau.

Cette étude, la dixième, est sur le cuivre et les poissons d'eau douce. Les spécialistes ci-après ont été nommés au Groupe de travail sur les critères de qualité des eaux en vue de la préparation de ce rapport:

M. J.S. Alabaster	(Royaume-Uni), Organisateur
M. D. Calamari	(Italie)
M. M. Grande	(Norvège)
M. T.B. Hasselrot	(Suède)
M. R. Lloyd	(Royaume-Uni)
M. A.W. Lysak	(Pologne)
M. W.K. Besch	(Allemagne, Rép.féd. d')

Les auteurs du présent document tiennent à remercier MM. V.M. Brown, J.F. de L.G. Solbé, J. Gardiner et J. Hall, du Centre de recherche sur les eaux, Stevenage (Royaume-Uni), d'avoir soumis le projet de rapport à une critique constructive.

Secrétariat de la FAO:

M. J.-L. Gaudet - Secrétaire de la CECPI

Le Groupe de travail s'est basé, pour l'exécution de ce rapport, sur les mêmes règles fondamentales que celles formulées lors de la préparation de la première étude, à savoir, que:

"Les critères de qualité des eaux pour les poissons d'eau douce doivent permettre le déroulement complet de tous les cycles de vie. En plus, ils ne doivent pas provoquer dans l'eau des cours d'eau des conditions telles que la chair des poissons prenne une odeur et un goût étrangers ou que ces poissons soient amenés à désertir une partie du cours d'eau qu'ils fréquenteraient autrement ou donner lieu à l'accumulation de substances nocives chez les poissons à un degré tel qu'il y aurait danger à les consommer. Les facteurs indirects tels que ceux qui affectent les organismes servant de nourriture aux poissons doivent aussi être considérés si ces organismes jouent un rôle important."

Ce rapport sera présenté à la Neuvième session de la CECPI (Helsinki, Finlande, 9-15 juin 1976).

EIFAC/T21

RESUME

Le cuivre est un polluant dont la présence est fréquente dans les eaux de surface; l'on connaît mal son mode d'action sur les organismes aquatiques, mais sa toxicité est largement attribuable à l'ion Cu^{2+} . La forme cuprique du cuivre (sous laquelle il se trouve le plus communément) fait souvent l'objet d'une complexation par les substances tant inorganiques qu'organiques et est fixée par adsorption sur les particules. C'est pourquoi l'on trouve rarement l'ion libre, sauf dans les eaux douces acides. Les analyses techniques couramment utilisées ne permettent pas de distinguer entre le cuivre ionique toxique et les complexes cupriques solubles non toxiques; par ailleurs, elles manquent de précision aux faibles concentrations, ce qui rend difficile l'interprétation des données de terrain; chaque fois que cela est possible, l'on exprime dans le présent document les concentrations de cuivre en tant que "cuivre soluble", c'est-à-dire le cuivre qui traverse un filtre millipore d'une porosité moyenne de 0,45 μ .

La toxicité (CL50) est accrue lorsque diminuent la dureté de l'eau, la température, l'oxygène dissous, les agents chélateurs tels que EDTA et NTA, les acides humiques, les acides aminés et les solides en suspension, mais l'on connaît mal l'action du pH.

Pour les espèces de poissons européens en eau dure, les concentrations de cuivre présentant une toxicité létale aiguë (c'est-à-dire CL50 48 ou 96 h) excèdent un ordre de grandeur de $1\frac{1}{2}$. L'on ne dispose pas de données comparatives pour diverses espèces en eau douce, pour les stades juvéniles, ni pour les effets sublétaux.

Des effets contraires significatifs sur la croissance de certaines espèces, y compris la truite arc-en-ciel, se produisent à quelque 1/10 de la CL 50 96 h.

Les plantes aquatiques, les algues et les invertébrés sont généralement plus résistants que les poissons, et l'on n'a pas de preuve que dans les eaux contenant du cuivre les pêcheries aient souffert d'une réduction des organismes servant de nourriture.

La toxicité du cuivre dans les eaux naturelles, à l'exception de l'eau douce exempte de matière organique et de solides en suspension, est moindre que prévu d'après les tests de laboratoire effectués en eau propre, sans doute par suite de la présence de complexes non toxiques et de précipités insolubles. Les eaux usées contenant du cuivre sont également moins toxiques que les données recueillies en laboratoire le feraient supposer. La présence de complexes non toxiques peut expliquer en partie l'existence de populations de truites brunes dans une eau où les valeurs annuelles des percentiles 50 et 95 du cuivre soluble représentaient 17/100 et 38/100 de la CL 50 48 h pour la truite arc-en-ciel, et où les valeurs correspondantes étaient respectivement de 17/100 et de 66/100 pour les non salmonidés.

À l'heure actuelle, on ne peut formuler que des critères provisoires de la qualité des eaux, étant donné qu'il n'y a pratiquement pas d'observation en milieu naturel indiquant sans aucun doute les concentrations de cuivre qui ne sont ni contraires aux populations de poisson, ni préjudiciables aux pêches. La raison en est principalement que les méthodes analytiques aux faibles concentrations ne sont pas adéquates, et que celles couramment utilisées ne font pas de distinction entre formes toxiques et formes solubles non toxiques. De même, l'on ne dispose de données quantitatives ni sur l'ampleur ni sur la structure des populations de poissons, et d'autres substances toxiques sont fréquemment présentes aux côtés du cuivre. L'on n'a que de médiocres données qualitatives pour les non salmonidés.

En l'absence d'éléments indiquant les effets précis du cuivre sur les populations naturelles de poissons, l'on doit se fier largement aux données de laboratoire; il est suggéré que les concentrations maximales inoffensives devraient avoir pour base des valeurs annuelles des percentiles 50 et 95 du cuivre soluble égales à 5/100 et 20/100 respectivement de la CL 50 seuil pour la truite arc-en-ciel, compte tenu de l'effet de la dureté de l'eau comme indiqué au tableau 1. Les concentrations extrêmes ($> 5/10$ de la CL 50 seuil) peuvent être plus dommageables en hiver qu'en été.

La présence de matière organique pourrait permettre d'accroître jusqu'au triple les valeurs indiquées au tableau 1. Ces valeurs devraient être réduites pour tenir compte d'une basse température ainsi que de la présence d'autres substances toxiques, et elles devraient être ajustées en fonction des diverses sensibilités des autres espèces de poissons, comme illustré dans les sections appropriées du rapport.

Tableau 1. Concentrations annuelles maximales approximatives des percentiles 50 et 95 du cuivre soluble pour la truite arc-en-ciel. L'on peut effectuer des ajustements pour tenir compte de la présence de matière organique, d'une basse température, de substances nocives et d'autres espèces (voir le rapport).

Dureté de l'eau (mg/l comme CaCO ₃)	Percentile 50 (µg Cu/l)	Percentile 95
10	1,0 *	5,0 *
50	6,0	22,0
100	10,0	40,0
300	28,0	112,0

* La présence de poissons dans des eaux contenant de fortes concentrations de cuivre peut indiquer la prédominance de complexes organo-cupriques non toxiques et solubles.

1. INTRODUCTION

1) Le cuivre est un métal oligodynamique dans les eaux naturelles, c'est-à-dire qu'on le trouve d'ordinaire en concentration $< 5 \text{ ug/l}$, mais il peut également s'y trouver à des concentrations beaucoup plus élevées (plusieurs mg/l) et nocives pour le poisson, à la suite d'activités d'extraction et d'autres procédés industriels; il est souvent présent aux côtés d'autres métaux lourds (notamment le zinc) à des concentrations potentiellement dangereuses et avec d'autres poisons, de sorte qu'il est difficile de distinguer les effets imputables au cuivre. On l'utilise par ailleurs comme algicide et comme molluscicide.

1.1 Chimie du cuivre dans l'eau douce

2) Dans les conditions aérobiques qui prévalent normalement dans les eaux douces naturelles de surface, l'on ne trouve le cuivre à l'état oxydé stable que sous la forme cuprique. Cette dernière a une tendance marquée à former des complexes (les constantes de stabilité de ses complexes sont considérables), et la chimie du cuivre dans l'eau est dominée par cette tendance. L'on a constaté que la proportion du cuivre dissous total présent comme ion libre était d'environ un pour cent, mais elle serait beaucoup plus faible dans les eaux fortement chargées de matières organiques et dans celles dont le pH est élevé ($> 7,5$). Ce n'est que dans les eaux dont le pH est faible, ou dans les eaux très douces qu'une proportion significative du cuivre total dissous pourrait se trouver présente sous forme d'ion libre.

3) Stiff (1971b) a étudié en détail la complexation dans l'eau douce. Les complexes qui s'y trouvent associent généralement la forme cuprique au carbonate, aux ions hydroxydes, aux acides aminés et, dans les eaux où se déversent des effluents ménagers et industriels, au cyanure et aux agents chélateurs synthétiques tels que le polyphosphate et l'acide nitrilotriacétique (NTA), accumulateurs de détergents. Les constantes de stabilité de ces complexes (Sillen et Martell, 1964) sont connues et l'on peut calculer la portée de la complexation si l'on connaît également le pH et la concentration de l'agent séquestrant. Il existe également une autre catégorie importante de composés cupriques dans les eaux naturelles: ceux qui contiennent des substances humiques, pour lesquelles on connaît peu de constantes de stabilité.

4) La plupart des complexes cupriques sont labiles et des équilibres s'établissent rapidement. Toutefois, certains des complexes humiques semblent être inertes (Chau et Lum-Shue-Chan, 1974) et une fois formés, probablement par réarrangement lent d'un complexe humique labile, ils réagiront lentement aux changements de la composition de l'eau qui entraîneraient la dissociation du complexe.

5) Le sel de cuivre le moins soluble, qui se forme dans des conditions aérobiques normales dans les eaux douces naturelles contenant des bicarbonates, est la malachite, carbonate basique. A une concentration de bicarbonate de $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ la solubilité à l'équilibre de l'ion cuprique libre est de $8 \times 10^{-8} \text{ M}$ (ou ug/l) avec un pH de 7, et de $3 \times 10^{-9} \text{ M}$ (ou $0,16 \text{ ug/l}$) avec un pH de 8. Toutefois, à cause de la complexation, les concentrations de cuivre dissous total excédant ce chiffre sont stables au point de vue thermodynamique et l'établissement de l'équilibre est dans tous les cas un processus lent.

6) L'on a discuté le rôle de la spéciation chimique du cuivre compte tenu des différences de toxicité du métal dans des eaux de différentes compositions chimiques (Stiff, 1971a, 1971b; Calamari et Marchetti 1974 et Pagenkopf et al., 1974). Il a été suggéré (par. 20) que la toxicité peut être liée à la concentration totale du cuivre soluble, c'est-à-dire de l'ion Cu^{2+} et de CuCO_3 (Shaw et Brown, 1974), mais des travaux récemment effectués aux Etats-Unis (R.W. Andrew, non publié) semblent démontrer de manière adéquate que c'est l'ion cuivre qui constitue la forme la plus importante.

7) Comme les autres métaux oligodynamiques, le cuivre est facilement absorbé sur les particules solides en suspension dans l'eau et sur les surfaces des récipients. L'on peut donc associer des proportions substantielles du cuivre total présent dans les échantillons d'eau naturelle non filtrée à des substances à l'état de particules (Stiff, 1971b; Nachšina et Feldman, 1971).

8) Les méthodes les plus couramment utilisées pour mesurer la concentration du cuivre dans l'eau douce (spectrophotométrie d'absorption atomique, analyse d'activation, spectrométrie de masse, et la plupart des méthodes de colorimétrie) déterminent la concentration totale de cuivre dans l'échantillon après un prétraitement adéquat. L'on peut facilement obtenir par filtration la concentration du cuivre associé aux particules en suspension, mais la différenciation et l'identification de certains seulement des complexes présents nécessitent des procédures plus élaborées comprenant notamment l'emploi d'électrodes et de réactifs colorimétriques spécifiques du cuivre (Stiff, 1971a), voire le recours à d'autres méthodes. La voltamétrie par épuisement anodique peut également être utilisée pour mesurer la complexation (Chau et Lum-Shue-Chan, 1974), et après dégagement du cuivre des complexes inertes elle fournit une autre méthode pour déterminer la concentration totale du métal dissous. L'on ne peut toutefois procéder à l'identification analytique complète et à cause des faibles concentrations auxquelles

EIFAC/T27

se présente la forme ionique (l'état le plus important) celle-ci est très difficile à déterminer à des niveaux intéressants du point de vue de la vie aquatique.

9) Il ressort des paragraphes précédents que la valeur de bon nombre de données publiées sur la toxicité du cuivre pour la vie aquatique est gravement limitée par l'insuffisance des renseignements analytiques sur la qualité des eaux, en particulier dans les publications antérieures, et que les conditions qui prévalent en milieu naturel sont plus complexes que celles qui sont produites en laboratoire. L'on examinera de nouveau ces questions aux paragraphes 19 à 29 et 73 à 83.

2. ACTION LÉTALE DIRECTE SUR LE POISSON

2.1 Mode d'action

10) Les premiers chercheurs, par exemple Ellis (1973), ont attribué la toxicité des sels de cuivre pour le poisson à la précipitation de mucus sur les ouïes qui provoquerait la suffocation du poisson, ainsi qu'une altération directe de l'ouïe. Sans aucun doute, les concentrations létales aiguës de cuivre provoquent une réduction temporaire du nombre de cellules des muqueuses chez la carpe commune (Cyprinus carpio) (Labat et al., 1974) et une altération grave de l'ouïe chez la truite arc-en-ciel (Salmo gairdneri), les lamelles accusant une tendance à l'effondrement et au chevauchement assortie d'hypertrophie et d'hyperplasie (Department of Scientific and Industrial Research, 1961). Les effets de concentrations plus faibles de cuivre sur les ouïes sont moins graves, la couche épithéliale manifestant un épaississement des cellules apicales, une vacuolation et la présence de corps myéliniques avec multiplication des cellules chlorées (Baker, 1969).

11) Bilniski et Jonas (1973) ont constaté que l'exposition de la truite arc-en-ciel à des concentrations rapidement létales de cuivre a réduit la capacité d'oxydation des lactates par les ouïes excisées, mais en cas d'exposition à des concentrations provoquant 33 pour cent de mortalité en 96 heures il n'y a pas eu de réduction du taux d'oxydation. Par conséquent, l'hypothèse selon laquelle le poisson périrait d'asphyxie est sans doute une simplification exoessive, d'autres enzymes métaboliques intervenant sans doute dans le processus. Par exemple, on a signalé des troubles hépatiques et rénaux chez la plie rouge (Pseudopleuronectes americanus) (Baker, 1969) et chez le fondule (Fundulus heteroclitus) (Gardner et La Roche, 1973), et l'on a constaté des modifications de l'activité de certains enzymes du foie chez ce poisson après son exposition à la GL 50 96 h du cuivre (Jackim et al., 1970). Des mesures *in vitro* de l'effet du cuivre sur l'activité de déshydrogénase lactique et de la transaminase glutamique-oxalacétique du plasma chez le cyprin-sucet (Gatostomus commersoni) ont indiqué que l'inhibition a été provoquée respectivement par 65 et 130 mg Cu/l (Christensen, 1971), mais ces concentrations sont certainement plus élevées que celles que l'on trouve vraisemblablement dans le plasma de poisson exposé à des solutions de cuivre (par. 56). Toutefois, dans le cas de l'omble de fontaine (Salvelinus fontinalis) l'activité de la transaminase glutamique-oxalacétique sous l'effet du cuivre a été réduite à des niveaux préjudiciables à la survie et à la croissance des poissons (McKim et Benoit, 1971).

12) L'on connaît mal la signification des concentrations renforcées de cuivre dans le sang, l'ouïe, le foie et les reins de truites traitées par des concentrations sublétales (Calamari et Marchetti, 1973), ainsi que dans le poisson entier exposé à des concentrations létales (Kariya et al., 1967). On a trouvé des niveaux de cuivre accrus dans l'ouïe, le foie et les reins, mais pas dans l'opercule, ni dans les globules rouges et le plasma sanguin de barbottes (Ictalurus nebulosus) exposées à des concentrations sublétales de cuivre (Brungs, Leonard et McKim, 1973); des résultats assez analogues ont été constatés dans le cas de la perche soleil (Lepomis macrochirus) (Benoit, 1975). Dans les tissus de barbottes détruites par une nouvelle exposition à des concentrations létales de cuivre, les taux de ce métal étaient plus élevés que dans le cas de poissons témoins conservés auparavant dans une eau pure. D'autres données pertinentes sont indiquées aux paragraphes 56 à 62.

13) L'on peut donc conclure que l'on a peu de connaissances précises sur les modalités de l'action nocive du cuivre dans le poisson.

2.2 Facteurs influant sur la toxicité létale aiguë

14) L'on peut utiliser le rapport curviligne entre le logarithme de la période médiane de survie du poisson et le logarithme de la concentration de cuivre pour estimer la médiane asymptotique ou GL50 seuil; la forme, et ce qui est plus important, les valeurs asymptotiques des courbes sont influencées par des facteurs écologiques tels que la dureté de l'eau, la concentration de l'oxygène dissous, la valeur du pH et la température, et elles diffèrent pour différentes espèces ainsi qu'aux différents stades de leur cycle biologique. Étant donné que ces courbes de réaction à la concentration peuvent s'entrecroiser, l'une d'elles peut indiquer une période de survie plus brève qu'une autre à de fortes concentrations tout en dénotant un seuil de concentration létale médiane plus élevé, c'est-à-dire une toxicité plus faible (par. 17).

(a) Température

15) Liepolt et Weber (1958) ont constaté que dans une eau dure (250 mg/l comme CaCO_3), le seuil de concentration pour la truite arc-en-ciel équivalait à 0,5 mg Cu/l tant à 15°C qu'à 10°C de température, bien que la période de survie à des taux de concentration excédant le seuil fût plus brève à la température la plus élevée.

16) De même, la CL50 8 jours de 0,5 mg Cu/l observée pour cette espèce par le Department of the Environment (1971) dans une eau d'une dureté voisine de 250 mg/l comme CaCO_3 à une température de 11,5°C était proche du résultat obtenu par Calamari et Marchetti (1973) dans une eau d'une dureté de 290-310 mg/l comme CaCO_3 à une température de 15,0-15,6°C.

17) D'autre part, pour la truite arc-en-ciel juvénile (3 centimètres de long) acclimatée à la température d'épreuve pendant au moins 14 jours en eau dure (250-260 mg/l comme CaCO_3) à une concentration d'oxygène dissous excédant 70 pour cent de la valeur de la saturation en air et avec un pH se situant entre 7,0 et 7,5, la CL50 6 jours à 6°C et à 2°C était respectivement d'environ 3/10 et 5/10 de sa valeur à 15°C (Department of the Environment, 1973). Ainsi, pour la truite arc-en-ciel à 6°C par comparaison avec la température de 15°C, la période de survie à des concentrations létales aiguës peut être prolongée mais la CL50 6 jours est réduite de deux tiers, ce qui fournit un exemple d'enjambement des courbes de réaction à la concentration. L'on a constaté une réduction de la période de survie du cyprin doré (Carassius auratus) acclimaté à la température d'épreuve et exposé à 1,5 mg Cu/l dans une eau très douce à 27°C par comparaison avec la même exposition à 14°C (Marchetti, 1962). Les observations ont donné des résultats analogues pour le vairon (Phoxinus phoxinus), bien que la CL50 7 jours soit demeurée la même (Liepolt et Weber, 1958). Rehwoaldt et al (1972) n'ont trouvé aucune différence des valeurs de la CL50 96-h pour six espèces nord-américaines soumises aux essais à 17°C et à 28°C.

(b) Oxygène dissous

18) De faibles concentrations d'oxygène dissous accroissent la toxicité des poisons à l'égard du poisson (Lloyd, 1961a), et en ce qui concerne le cuivre la CL50 48-h est réduite d'environ un tiers en cas de diminution de la concentration de l'oxygène dissous de 100 à 40 pour cent de la valeur de la saturation en air.

(c) pH

19) Il existe peu de données relatives aux effets du pH sur la toxicité du cuivre, mais l'on sait que le cuivre est précipité dans une eau dure avec un pH alcalin. Par exemple, pour une concentration nominale de 5 mg Cu/l avec un pH de 7,45, 2,94 mg Cu/l étaient en solution après 24 heures alors qu'avec un pH de 8 1 mg/l de Cu seulement était en solution après deux heures (Department of the Environment, 1971). L'on ignore si le précipité est toxique.

20) Liepolt et Weber (1958) ont constaté que dans une eau dure (250 mg/l comme CaCO_3) le seuil de concentration pour la truite arc-en-ciel était de 0,5 mg Cu/l avec des pH de 5, 6 et 6,4, bien que la période de survie fût réduite avec le pH le plus faible. De même, Shaw et Brown (1974) ont trouvé que la période médiane de survie pour la truite arc-en-ciel était analogue pour des concentrations égales de cuivre (Cu^{2+} et CuCO_3) avec des pH de 6,5 et 7,5 dans une eau dure.

(d) Dureté de l'eau

21) On a montré que le cuivre est plus toxique dans une eau douce que dans une eau dure (Department of Scientific and Industrial Research, 1962); des tests portant sur la truite arc-en-ciel à trois taux de dureté de l'eau différents (12, 42 et 320 mg/l comme CaCO_3) auxquels le poisson avait été acclimaté auparavant ont montré que la CL50 7 jours était d'environ 0,03, 0,08 et 0,5 mg Cu/l respectivement.

22) Tabata (1969) a également constaté tant avec la truite arc-en-ciel qu'avec la carpe que la CL50 24 h a pratiquement triplé dans une eau rendue huit fois plus dure par l'adjonction de chlorure de calcium et de sulfate de magnésium. Lloyd et Herbert (1962) ont suggéré qu'il existe une relation linéaire entre le logarithme de la CL50 seuil du cuivre pour la truite arc-en-ciel et le logarithme de la dureté totale de l'eau.

(e) Salinité

23) Dans le cas de juvéniles de trachinotes (Trachinotus carolinus) acclimatés à différentes salinités la toxicité de solutions contenant du sulfate de cuivre a diminué à mesure qu'augmentait la salinité (Birdsong et Avault, 1971), la CL50 96 h étant de 1,42 mg Cu/l à 10 g/l et de 1,97 mg Cu/l à 30 g/l.

EIFAC/T27

(f) Matières organiques

24) Certaines matières organiques de faible toxicité pour le poisson telles que l'acide tétra-acétique éthylènediamine (EDTA), le NTA, l'acide citrique, les substances humiques et les acides aminés naturels, peuvent réduire la toxicité aiguë du cuivre (Sprague, 1968; Nishikawa et Tabata, 1969; et Ministry of Technology, 1970).

25) Grande (1966) a constaté que la période de survie d'alevins de saumon de l'Atlantique (Salmo salar) augmentait dans une eau douce contenant 1 mg Cu/l après l'adjonction d'une quantité d'EDTA suffisante pour une chélation complète du métal. Shaw et Brown (1974) ont observé une mortalité de 50 pour cent de truites arc-en-ciel en huit jours à un taux de concentration de 0,5 mg Cu/l en l'absence de NTA, mais aucune mortalité ne s'est produite à un taux de concentration de 4 mg Cu/l en présence de 12 mg NTA/l dans des conditions d'épreuve égales par ailleurs. En présence de concentrations pouvant atteindre 2 mg Cu/l la période de survie de la truite arc-en-ciel augmentait progressivement sous l'effet d'un accroissement de la concentration d'acide humique (Brown, et al 1974).

26) Zitko et al (1973) ont également trouvé que la présence d'acide humique réduisait la toxicité du cuivre; pour le saumon atlantique juvénile dans une eau d'une dureté de 14 mg/l comme CaCO₃ et dont la température variait de 3,8 à 4,8°C, la CL50 96 h était de 0,09 et de 0,165 mg Cu/l en présence de 5 et de 10 mg/l d'acide humique respectivement, et atteignait quelque 0,02 mg Cu/l en son absence, soit une réduction de toxicité de 0,22 et de 0,12 respectivement. Cook et Cote (1972) utilisant une eau légèrement plus dure (24-06 mg/l comme CaCO₃) ont constaté une réduction un peu plus faible de la toxicité, les valeurs témoin étant d'environ 0,3, 0,2, et 0,14 en présence de 10, 20 et 30mg/l d'acide humique respectivement.

27) L'augmentation de concentration de la glycine peut aussi réduire la toxicité des solutions de sulfate de cuivre, et à une concentration de 10 mg de glycine/l les valeurs de la CL50 24, 48 et 72 h pour la truite arc-en-ciel ont été de 7 à 10 fois plus élevées qu'en l'absence de l'acide aminé. La période de survie de cette espèce en présence de 2 mg Cu/l est passée de huit heures dans les solutions ne contenant pas d'eaux usées à 80 heures dans celles constituées uniquement d'eaux usées (Brown, et al 1974) (par. 74).

28) Les observations précédentes (par. 24 à 27) permettent de penser que ces complexes organocupriques n'ont que peu ou pas d'effets toxiques aigus sur le poisson, mais on n'a pas de renseignement sur leurs effets à long terme. Toutefois, certaines matières organiques contenant du cuivre peuvent être toxiques (par. 89).

(g) Solides en suspension

29) Des recherches de Svenska Gruvföreningen (1960) et des observations de l'Institut norvégien de recherche sur les eaux (M. Grande, communication personnelle) il ressort que la toxicité du cuivre et du zinc est réduite lorsque les métaux sont mélangés aux déchets du procédé de flottation. Ces déchets contiennent de fortes concentrations de substances finement divisées qui peuvent adsorber les métaux lourds. Un triplement de la CL50 48 h du cuivre total pour la truite arc-en-ciel s'est manifesté en présence de solides organiques ou inorganiques à une concentration de 60 mg/l (Brown et al, 1974). Toutefois, en termes de cuivre soluble, la toxicité de ces solutions semble augmenter proportionnellement à l'accroissement de la concentration des solides, la CL50 48 h en présence de 100 mg/l de solides organiques étant environ la moitié de celle observée en l'absence de solides.

(h) Age et taille du poisson

30) Dans une eau dure (260 à 280 mg/l comme CaCO₃), une concentration de cuivre de 1 mg/l n'a pas affecté la fertilisation d'oeufs de truites arc-en-ciel, bien qu'elle ait accru son taux de développement, l'éclosion de tous les oeufs exposés au cuivre étant survenue avant celle des oeufs témoin (Shaw et Brown, 1971).

31) Des expériences portant sur des oeufs de truites arc-en-ciel à 10°C de température et dans une eau d'une dureté de 14 mg/l comme CaCO₃ ont montré qu'aux concentrations de 0,02, 0,04 et 0,06 mg Cu/l la mortalité était respectivement de 25, 70 et 100 pour cent, par comparaison avec une mortalité de 10 pour cent chez les témoins (Grande, 1966). La mortalité parmi des oeufs de saumon de l'Atlantique dans les mêmes conditions était 82,92 et 100 pour cent respectivement, alors qu'elle était de 15 pour cent chez les témoins. Ces concentrations ont eu moins d'effet sur des alevins en membrane vitelline et sur des saumoneaux de l'Atlantique pour lesquels la CL50 21 jour était de 0,04 mg Cu/l. Toutefois, les altérations infligées aux poissons à une concentration de 0,02 mg Cu/l a été révélée par leur refus de la nourriture. Ainsi la tolérance variait relativement peu entre les oeufs, les alevins en membrane vitelline et les saumoneaux de l'Atlantique, mais les oeufs de saumon étaient plus sensibles que ceux de la truite arc-en-ciel.

32) Des sujets d'un an et des alevins de truites arc-en-ciel ont manifesté une résistance analogue à des concentrations létales aiguës de cuivre dans la gamme des 0,8 à 1,0 mg/l dans une eau d'une dureté de 320 mg/l comme CaCO₃ (Department of Scientific and Industrial Research, 1960).

33) Hazel et Meith (1970) ont trouvé que des oeufs de saumon royal (*Oncorhynchus tshawytscha*) étaient plus résistants au cuivre que les alevins; des oeufs embryonnés exposés à des concentrations de 0,08 mg Cu/l à une température de 13 à 14°C dans une eau d'une dureté de 44 mg/l comme CaCO₃ sont éclos de manière satisfaisante; toutefois, une concentration de 0,04 mg/l était fortement toxique pour les alevins et celle de 0,02 mg/l provoquait une mortalité de 33 et de 12 pour cent aux stades respectifs du tacon et de l'alevin en membrane vitelline, au lieu d'une mortalité de 23 pour cent et de 4 pour cent respectivement chez les témoins. McKim et Benoit (1971) ont signalé qu'une concentration de 17 µg Cu/l n'a pas eu d'effet contraire sur la survie de l'omble de fontaine adulte ni sur l'éclosion de ses oeufs, mais a réduit sensiblement la survie des alevins et des juvéniles lors d'expériences qui ont duré huit mois dans une eau d'une dureté de 45,4 mg/l comme CaCO₃ à des températures variant de 6°C en mars à 16°C en septembre; la CL50 96 h pour les adultes était de 0,1 mg Cu/l. Il semble donc que les stades précoces de certains salmonidés soient plus sensibles au cuivre que les autres stades du cycle biologique.

34) Mount et Stephan (1969) ont constaté qu'aucun alevin de méné à grosse tête n'a survécu à une exposition de trente jours à une eau d'une dureté de 31,4 mg/l comme CaCO₃, d'une température de 19°C et contenant 18 µg Cu/l, tandis que la CL50 96 h pour les adultes était de 75 µg/l. Gardner et La Roche (1973) ont trouvé que l'éclosion de la fondule larvaire était fortement réduite en présence de 0,25 mg Cu/l et que 57 pour cent seulement des sujets éclos ont survécu, tandis que la CL50 48 h pour les larves était de 1,2 mg/l. Ces études permettent de penser que chez certains des poissons autres que les salmonidés les stades larvaires précoces sont également moins tolérants au cuivre que les oeufs ou les adultes.

(i) Acclimatation au cuivre

35) L'on ne connaît aucune étude spécifique concernant les effets de l'acclimatation au cuivre sur la résistance des poissons, mais lors d'une expérience de trois mois portant sur des alevins de truites brunes, McKim et Benoit (1971) ont constaté que la mortalité des alevins issus de sujets non exposés précédemment au cuivre était analogue à celle de la descendance des géniteurs exposés à ce métal pendant 8 mois. Les résultats de travaux effectués en eau douce (Mount et Stephan, 1969) sur le méné à grosse tête ont été analogues. D'autre part, Paul (1951) a observé la présence de poissons dans le Sacramento, en dépit de concentrations de cuivre suffisamment fortes pour empêcher la survie de poissons introduits dans la rivière après élevage en écloserie.

36) Des truites arc-en-ciel exposées à un agent tensioactif, après avoir passé une semaine dans une eau où la concentration de cuivre équivalait à 5/10 de la CL50 14 jours et après avoir accumulé des taux anormalement élevés de ce métal dans certains de leurs organes, ont survécu à peu près aussi longtemps que les truites qui n'avaient pas été exposées au cuivre précédemment (Calamari et Marchetti, 1973).

(j) Acclimatation à d'autres poisons

37) Oseid et Smith (1972) ont constaté que la période de survie de la perche soleil dans des solutions contenant du cuivre était de deux à quatre fois plus longue parmi les poissons acclimatés à de fortes concentrations de sulfure d'hydrogène (de 5 à 15 µg/l) qu'elle ne l'était parmi ceux acclimatés à de faibles concentrations (1,5 µg/l).

(k) Action conjointe du cuivre et d'autres métaux lourds

38) Doucoroff (1952) a trouvé que si des ménés à grosse tête (*Pimephales promelas*) survivaient d'ordinaire à une exposition de 8 heures dans des solutions contenant soit 8 mg Zn/l soit 0,2 mg Cu/l dans une eau douce, la plupart d'entre eux succombaient pendant ce laps de temps dans un mélange de cuivre et de zinc dont les concentrations n'étaient respectivement que le huitième de celles susmentionnées. Lloyd (1961b) a obtenu des résultats sensiblement analogues avec la truite arc-en-ciel dans une eau douce (dureté: 14 mg/l comme CaCO₃) mais a constaté qu'à des taux de concentration relativement faibles correspondant à moins de la CL50 3 jours et 7 jours du cuivre et du zinc respectivement, l'effet des mélanges était simplement cumulatif tant dans l'eau douce que dans l'eau dure (dureté: 320 mg/l comme CaCO₃). Sprague et Ramsay (1965), qui ont utilisé ces métaux dans une eau d'une dureté de 14 mg/l comme CaCO₃, ont également observé que la toxicité des mélanges envers des saumoneaux de l'Atlantique pouvait se mesurer par simple addition des fractions des CL50 correspondantes des divers métaux.

EIFAC/T 27

39) Calamari et Marchetti (communication personnelle) ont obtenu des résultats analogues en termes de fractions des valeurs de la CL50 96 h pour la truite arc-en-ciel avec le cuivre et le mercure à une température de 15°C dans une eau d'une dureté de 320 mg/l comme CaCO₃.

40) La CL50 48 h pour la truite arc-en-ciel exposée à des mélanges de cuivre, de zinc et de nickel, a également pu être calculée par addition des fractions des valeurs de la CL50 48 h des divers poisons (Brown et Dalton, 1970).

41) Eaton (1973) a signalé que, pour le méné à grosse tête, la CL50 96 h n'était que de 8/10 de celle prévue pour un mélange contenant surtout du cuivre et du zinc dans une eau dure (dureté: 200 mg/l comme CaCO₃), alors que d'autre part Eisler et Garner (1973) ont constaté des taux de mortalité accrus pour la fondule lorsque des concentrations non létales de cadmium étaient présentes aux côtés de concentrations létales de cuivre et de zinc.

42) L'on peut donc conclure que la toxicité létale aiguë des mélanges de cuivre et d'autres métaux lourds peut être largement déterminée par l'addition des toxicités individuelles des métaux exprimées en fractions de la CL50 seuil.

(l) Action conjointe du cuivre et d'autres poisons

43) Herbert et Van Dyke (1964) ont testé la truite arc-en-ciel dans des solutions contenant du chlorure d'ammonium et du sulfate de cuivre dans une eau dure et ont trouvé que la valeur estimée du seuil de concentration du mélange était proche de la valeur prévue d'après la somme des fractions du seuil de concentration des poisons individuels. L'on a obtenu des résultats analogues pour des mélanges de cuivre et de phénol, ainsi que de cuivre, de zinc et de phénol (Brown et Dalton, 1970). Cairns et Scheier (1968) signalent également un effet cumulatif sur la perche soleil d'un mélange d'acide acétique, d'acétaldéhyde, d'acétone et de cuivre dans une eau douce. Calamari et Marchetti (1973) ont testé la truite arc-en-ciel dans des mélanges de cuivre et d'agents tensioactifs et constaté qu'avec l'éthoxylate de nonylphénol la période de survie était plus longue que prévu, mais qu'avec l'ABS ou le LAS anionique la période de survie était considérablement réduite; la CL50 96 h, exprimée comme somme des fractions des valeurs individuelles de la concentration létale, était de quelque 8/10 de celle prévue en supposant un simple effet cumulatif, c'est-à-dire que le mélange était légèrement plus toxique qu'on l'escomptait.

44) Par conséquent, la toxicité létale aiguë d'un certain nombre de poisons communs mis à l'épreuve dans des mélanges contenant du cuivre manifeste un simple effet cumulatif que l'on pourrait largement prévoir sur la base de la somme des fractions des valeurs de la CL50 48 h des poisons individuels.

(m) Apport alimentaire

45) On a signalé qu'une dose orale de 400 mg Cu/kg a été létale pour la carpe commune au bout de trois jours (Nehring, 1964), mais on ne dispose apparemment d'aucun renseignement concernant les effets chroniques.

2.3 Résumé des données toxicologiques

(a) Toxicité létale aiguë

46) Des concentrations de 0,02 à plus de 10 mg/l de cuivre se sont révélées létales pour le poisson, l'écart étant attribué surtout à des différences de dureté de l'eau à l'espace, à la durée des tests et au stade du cycle biologique. Toutefois, comme l'indiquent les paragraphes 2 à 8 et 19 à 29, l'incertitude est considérable en ce qui concerne la quantité et la spéciation du cuivre soluble, notamment aux faibles concentrations, et souvent les données se rapportent à la concentration totale du cuivre apparemment en solution.

(i) Oeufs de salmonidés

47) Des concentrations de 0,02 à 0,04 mg Cu/l ont entravé l'éclosion de truites arc-en-ciel et de saumons de l'Atlantique dans une eau très douce (14 mg/l comme CaCO₃), tandis que dans une eau légèrement plus dure (44 mg/l comme CaCO₃) une concentration de 0,08 mg Cu/l n'a pas affecté l'éclosion de saumons royaux (par. 33). Dans une eau plus dure (de 260 à 280 mg/l comme CaCO₃) 1 mg Cu/l a accru le taux de développement d'oeufs de truites arc-en-ciel (par. 30).

(ii) Alevins, juvéniles et adultes (salmonidés)

48) Aux stades précoces du cycle biologique, les salmonidés sont plus sensibles au cuivre qu'à l'état adulte (par. 31 et 33). L'omble de fontaine semble moins sensible et le saumon de l'Atlantique

plus sensible que la truite arc-en-ciel (McKim et Benoit, 1971; Sprague 1964 a; Zitko et al. 1973, Lloyd et Herbert 1972).

49) Pour la truite arc-en-ciel adulte dans une eau douce (de 14 à 45 mg/l comme CaCO₃), la CL50 96 h se situe entre 0,02 et 0,1 mg Cu/l, alors que dans une eau dure (de 200 à 300 mg/l comme CaCO₃) les valeurs varient de 0,5 à 1 mg Cu/l.

(iii) Poissons blancs

50) On n'a signalé aucune recherche portant sur les stades juvéniles des poissons blancs européens, mais des études consacrées à d'autres espèces de non salmonidés (par. 33 et 34) ont montré que ces stades sont plus sensibles que le stade adulte.

51) Pour le cyprin doré adulte, la CL50 96 h dans une eau dure (dureté: 220 mg/l comme CaCO₃) était de 0,46 mg Cu/l selon Calamari et Marchetti (1970). Dans une eau douce (53 mg/l comme CaCO₃) les valeurs ont été inférieures à 1 mg Cu/l pour cette espèce et la carpe commune, alors que pour d'autres espèces y compris l'anguille (Anguilla rostrata) elles étaient de 0,81 et 6,4 mg Cu/l à l'état statique (Rehboldt et al., 1971). On a relevé des taux de quelque 3 mg/l pour le brochet (Exos lucius) et de 4 mg/l pour l'anguille (Anguilla anguilla) à une température de 10°C lors de tests récents effectués dans une eau dure (250 mg/l comme CaCO₃) et dans des conditions de flux continu; pour le rotangle (Scardinius erythrophthalmus), la carpe commune et la perche (Perca fluviatilis) soumises aux mêmes essais, les valeurs ont été de 0,6, 0,6 et 0,3 mg Cu/l respectivement, au lieu de 0,9 mg Cu/l pour la truite arc-en-ciel (Department of the Environment, 1971). Pour la loche franche (Nemacheilus barbatus) dans une eau de la même dureté à une température de 12°C, la CL50 4 jours était de 0,76 mg Cu/l (J.F. de L.G. Solbé et Cooper, sous presse). Dans une eau légèrement plus douce (100 mg/l comme CaCO₃) le seuil de létalité à une température de 16°C et avec un pH de 7,7 variait de 0,08 à 0,15 mg Cu/l pour la tanche (Tinca tinca) (Haider, 1966).

(b) Toxicité létale à long terme

(i) Salmonidés

52) On a trouvé une mortalité de 24 pour cent parmi des truites arc-en-ciel gardées pendant 17 semaines dans une eau dure (250 à 260 mg/l comme CaCO₃) contenant 0,28 mg Cu/l (environ 6/10 de la CL50 96 h) mais la mortalité a été quasi nulle à des concentrations plus faibles (Department of the Environment, 1973). McKim et Benoit (1971) ont gardé des ombles de fontaine pendant 8 mois dans une eau douce (dureté: 45 mg comme CaCO₃/l) contenant du cuivre; chez les adultes la mortalité a été de 57 pour cent à une concentration de 32 µg Cu/l (32/100 de la CL50 96 h) et elle a été nulle à une concentration de 17 µg Cu/l, mais avec les alevins la mortalité a été totale à la concentration la plus faible. Avec les mêmes espèces et dans une eau de la même dureté McKim et al. (1970) ont trouvé une mortalité de 10 pour cent à une concentration de 69 µg Cu/l en 21 jours et une mortalité de 60 pour cent à une concentration de 32 µg Cu/l en 337 jours.

(ii) Poissons blancs

53) Lors d'épreuves qui ont porté sur des ménés à grosse tête dans une eau dure (198 mg/l comme CaCO₃) (Mount, 1968; Mount et Stephan, 1969), on a observé dans un test une faible mortalité et dans l'autre une survie complète au bout de 11 mois à une concentration de 33 µg Cu/l et un taux de destruction de 30 pour cent à une concentration de 90 µg Cu/l (2/10 de la CL50 96 h). D'autre part, dans une eau douce (30 mg/l comme CaCO₃) l'on a constaté une faible mortalité ou une survie totale à une concentration de 11 µg Cu/l et un taux de destruction de 50 pour cent à une concentration de 18 µg Cu/l (24/100 de la CL50 96 h). Des alevins issus tant de sujets exposés que de sujets non exposés ont survécu également bien et ont été gardés pendant un mois à une concentration de 10 µg Cu/l, mais sont tous morts à celle de 18 µg Cu/l.

54) Lors de tests répétés, Calamari et Marchetti (1970) ont trouvé une mortalité de 50 pour cent parmi des cyprins dorés respectivement au 20ème et au 30ème jour à une concentration de 0,12 mg Cu/l (260/100 de la CL50 96 h) dans une eau d'une dureté de quelque 220 mg/l comme CaCO₃ et à une température de 15,5°C. Récemment, on a trouvé que la CL50 50 jours pour la loche franche était de 0,29 mg Cu/l dans une eau d'une dureté équivalente à 250 mg/l comme CaCO₃ (J.E. de L.G. Solbé et Cooper, communication personnelle).

3. EFFETS SUBLÉTAUX SUR LE POISSON

3.1 Enzymes

55) Les quelques enzymes étudiées (par. 11) n'ont été inhibés qu'à des concentrations de cuivre qui sont rapidement ou potentiellement létales pour le poisson. Avec la barbotte (Christensen et al., 1972) ainsi qu'avec l'omble de fontaine (McKim et Benoit, 1971), les seuls effets à long terme mesurés ont été une réduction du taux de la transaminase glutamique oxalacétique du plasma au-delà d'une concentration de 27 µg Cu/l (15/100 de la CL50 96 h).

3.2 Analyse des résidus de tissus

56) Il n'y a pas eu d'accumulation de cuivre dans les opercules, les globules rouges, ni le plasma sanguin de barbottes exposées pendant une période pouvant atteindre 20 mois à des concentrations de cuivre n'excédant pas 104 µg/l dans une eau d'une dureté totale de 202 mg/l comme CaCO₃ (CL50 96 h 170 à 190 µg Cu/l) (Brungs et al., 1973). Toutefois, les taux de cuivre dans l'ouïe et le foie se sont accrus par suite de l'exposition à des concentrations excédant 27 à 53 µg Cu/l (16/100 à 31/100 de la CL50 96 h); dans le rein ils ont augmenté en cas d'exposition à une concentration de 104 µg/l pendant 30 jours, mais non à une concentration de 27 µg/l pendant 20 mois. De même, des barbottes exposées à des concentrations sublétales de cuivre avaient dans leurs tissus des taux de métal plus élevés lorsqu'elles étaient détruites par des solutions de cuivre que lorsqu'elles avaient été gardées dans une eau pure avant leur destruction. Après 24 mois d'exposition en laboratoire à des solutions de cuivre dans une eau du lac Supérieur (dureté totale: 45 mg/l comme CaCO₃), les taux du métal avaient augmenté dans les ouïes de perche soleil à des concentrations excédant 40 µg Cu/l, les chiffres étant plus élevés pour le foie et le rein aux concentrations de 160 µg Cu/l et au-delà (Benoit, 1975). Cependant, la survie était réduite aux concentrations 40 µg/l pour les alevins et 77 µg/l pour les adultes. McKim et Benoit (1974) ont trouvé que des descendants d'ombles de fontaine qui avaient été exposés à des concentrations de 4,5 et de 9,4 µg Cu/l (dureté totale 44 mg/l comme CaCO₃) n'étaient pas plus sensibles au cuivre et n'accumulaient pas ce métal dans leurs tissus en présence des concentrations susmentionnées.

57) L'augmentation du taux de cuivre dans les tissus de poisson, en particulier dans l'ouïe, a également été observée chez des carpes communes âgées d'un an dont le régime alimentaire était enrichi par ce métal (Iozepson, 1971). L'alimentation prolongée de cette espèce à l'aide d'un composé ammonio-cuivrique a fait croître le taux de cuivre dans les tissus, notamment dans le foie, perturbé la synthèse protéique et réduit les globulines du sérum (Semčuk et Avdošev, 1972).

58) L'on a donc associé la présence de fortes concentrations de cuivre dans les tissus (ouïes et foie) de certaines espèces à des effets physiologiques contraires.

3.3 Analyse du sang

59) Durant l'exposition de l'ictalure tacheté (Ictalurus punctatus) à 2,5 mg Cu/l pendant 4 jours (dureté totale 206 à 236 mg/l comme CaCO₃), concentration non létale, l'osmolarité sérique a diminué pendant les 2 premiers jours, puis s'est rétablie à des taux normaux (Lewis et Lewis, 1971). Toutefois, l'exposition à une concentration de 5 mg Cu/l a été létale au bout de 2 jours. L'on a obtenu des résultats analogues avec la chatte (Notemigonus crysoleucas), et dans les deux espèces les effets ont été éliminés par l'adjonction à la solution de 235 mOsm NaCl. A ces concentrations de cuivre, les deux poissons ont été couverts d'un précipité muqueux.

60) Les dénombrements de globules rouges, les valeurs de l'hématocrite et les taux d'hémoglobine d'ombles de fontaine exposés à des concentrations de 24, 39 et 67 µg Cu/l (dureté totale 46 mg/l comme CaCO₃) ont accusé un accroissement momentané, tandis que le taux de chlorure diminuait, pendant les premiers 21 jours, mais au bout de 327 jours il n'y avait pas d'écart mesurable entre les poissons exposés à des concentrations n'excédant pas 32,5 µg Cu/l et les témoins (McKim et al., 1970). Des concentrations plus fortes ont été préjudiciables à la survie et à la croissance de ces espèces (McKim et Benoit, 1971). Des expériences analogues portant sur des barbottes exposées à des concentrations variant de 3,4 à 104 µg Cu/l pendant 20 mois ont montré que les taux de glucose et les valeurs de l'hématocrite ont augmenté en 6 jours à la concentration de 104 µg/l, la plus forte, et qu'à celles supérieures à 49 µg Cu/l (26/100 de la CL50 96 h), les taux de chlorure, d'hémoglobine et de glucose ainsi que les valeurs de l'hématocrite ont augmenté au bout de 30 jours (Christensen et al., 1972).

61) L'on a observé des accroissements temporaires des taux de cortisol et de cortisone pendant une période de 24 h chez le saumon rouge (Oncorhynchus nerka) exposé à une concentration de 6 µg Cu/l dans une eau d'une dureté de 12 mg/l comme CaCO₃; des concentrations de 0,6 mg Cu/l étaient létales en 24 h (Donaldson et Dye, 1975).

62) Par conséquent, l'on n'a observé de modifications temporaires que dans les analyses du sang de certaines espèces exposées à des concentrations de cuivre inférieures aux valeurs se situant entre 50/100 et 26/100 de la CL50.

3.4 Etudes du cycle biologique

63) Plusieurs études à long terme ont examiné les effets de l'exposition chronique à des solutions de cuivre sur la survie, la croissance et le frai d'espèces de poissons d'Amérique du Nord. McKim et Benoit (1971) ont trouvé que, dans un laboratoire alimenté en eau du lac Supérieur (dureté 45 mg/l comme CaCO₃, pH de 6,9 à 8,0 et température saisonnière de 4° à 21°C), la croissance et la survie d'ombles de fontaine d'un an étaient affectées par des concentrations de cuivre de 32,5 µg/l après une période d'exposition de 8 mois, bien que le frai se produise dans de bonnes conditions. Toutefois, cette concentration a affecté l'éclosion des oeufs, et des taux de cuivre excédant 17,4 µg/l au-delà d'une période de 3 mois ont affecté la croissance et la survie des alevins, qu'ils proviennent de parents exposés ou de parents non exposés au métal. On a relevé un effet temporaire du cuivre sur le taux de croissance à des concentrations de 3,4 à 32,5 µg/l, mais au bout de 23 semaines le taux de croissance des ombles de fontaine était égal à celui des témoins à des concentrations n'excédant pas 9,5 µg/l. L'on a conclu que la concentration maximale du cuivre n'affectant pas de manière significative l'omble de fontaine dans ces conditions expérimentales se situait entre 10/100 et 17/100 des valeurs de la CL50 96 h. Plus récemment, McKim et Benoit (1974) ont montré que la descendance d'ombles de fontaine exposée comme indiqué précédemment à des concentrations de 4,5 et 9,5 µg de Cu/l n'était pas sensible à ces concentrations et ont conclu qu'une expérience consacrée à un cycle biologique unique a donné des résultats sans doute applicables à l'exposition au cuivre de nombreuses générations.

64) Des tests portant sur la perche soleil pendant une période d'exposition de 24 mois ont montré que le taux de survie a été réduit à des concentrations de cuivre excédant 40 µg/l et que la croissance a été retardée à des concentrations de 77 à 162 µg/l (Benoit, 1975). La croissance des larves a été légèrement réduite à une concentration de 77 µg/l et le taux de survie a été moindre à des concentrations de 40 et de 70 µg/l (dureté de l'eau 45 mg/l comme CaCO₃, et variation saisonnière de la température entre 13 et 28°C). Le taux de 40 µg Cu/l représentait 47/100 de la valeur de la CL50 96 h pour cette espèce dans ces conditions.

65) Des tests analogues portant sur le méné à grosse tête exposé pendant 11 mois à des solutions de cuivre dans une eau douce (dureté 31,4 mg/l comme CaCO₃; température 19° à 25°C) ont montré que le potentiel de frai a été réduit à une concentration de 18,4 mg/l de cuivre, mais qu'aux concentrations n'excédant pas 10 µg/l la croissance et la reproduction ont été normales (Mount et Stephan, 1969); ces concentrations équivalent respectivement à 22/100 et à 13/100 de la CL50 96 h. Toutefois, les tests effectués dans une eau dure (198 mg/l comme CaCO₃) ont montré que la croissance et la fécondité n'ont pas été affectées au-dessous de la gamme de 14,5 à 33,0 µg Cu/l, c'est-à-dire de 3/100 à 7/100 de la valeur de la CL50 96 h de 450 µg/l (Mount, 1968).

66) L'on ne dispose pas de données comparables pour les espèces européennes, mais Grande (1966) a trouvé que des alevins de saumon refusent de s'alimenter lorsqu'ils se trouvent dans des solutions contenant 20 µg Cu/l dans une eau douce, soit l'équivalent de 4/10 de la CL50 21 jours (par. 31). Des truites arc-en-ciel gardées pendant 17 semaines à des concentrations de 0,16 à 0,05 mg Cu/l (environ 32/100 à 10/100 de la CL50 96 h) ont eu une croissance moins rapide dans les concentrations plus fortes que dans les concentrations plus faibles ainsi que par comparaison aux témoins (Department of the Environment, 1973).

67) Des tests à long terme ont donc montré que les concentrations les plus fortes de cuivre qui n'ont pas eu d'effet contraire sur le poisson se situaient (exprimées en fractions de la CL50 96 h) entre 10/100 et 17/100 pour la croissance de l'omble de fontaine et de la truite arc-en-ciel et entre 13/100 et 7/100 pour la croissance et la reproduction de méné à grosse tête dans l'eau douce et dans l'eau dure respectivement; toutefois, la croissance et la survie de la perche soleil ont été affectées à une concentration équivalant à 4/100 de la CL50 96 h. L'on ne dispose pas de données comparables pour les espèces européennes.

3.5 Comportement

68) Des expériences relatives aux effets des métaux lourds sur les récepteurs palataux de la carpe commune ont montré qu'une concentration de 6.4 mg Cu/l (10⁻⁴M) a atténué la réaction des récepteurs du sucre et du sel (Hidaka, 1970). De même les réactions olfactives du saumon rouge, du saumon royal (Oncorhynchus kisutch) et de la truite arc-en-ciel à des extraits alimentaires, à des acides aminés, et à des ringures manuelles ont disparu après une exposition du poisson de plus de 12 heures à une concentration de 40 µg Cu/l (Hara, 1972). Toutefois, aucune de ces études n'a indiqué la nature de l'eau de dilution. On a constaté que la "fréquence de la toux" de l'omble de fontaine augmentait dans la gamme

EIFAC/T27

de 6 à 15 µg Cu/l (dureté de l'eau 45 mg/l comme CaCO₃, pH 7,5 à 7,7, température 8,5°C), atteignant un sommet après une exposition de 5 à 20 heures et diminuant ensuite (Drummond *et al.*, 1973). Morgan et Kuhn (1974) ont trouvé une réaction transitoire analogue, bien que plus prolongée chez des achigans à grande bouche (*Micropterus salmoides*); l'exposition de ces poissons à une concentration de 100 µg Cu/l (dureté de l'eau 54 mg/l comme CaCO₃, température 25°C) a augmenté leur fréquence respiratoire pendant les 3 premiers jours d'exposition avec un retour progressif à la normale lors des 4 jours suivants.

69) L'accroissement d'activité des poissons exposés à des solutions de cuivre sublétales est bien connu; par exemple, des ombles de fontaine exposés à des solutions de cuivre de 6 à 115 µg/l (Drummond *et al.*, 1973) sont devenus de 4 à 6 fois plus actifs que les témoins pendant les 8 premières heures d'exposition; les modes d'activité sont retournés à la normale au bout de 3 jours chez les poissons exposés à des concentrations pouvant atteindre 12 µg Cu/l. De même, des ombles de fontaine exposés à des concentrations de cuivre excédant 17 µg/l ont cessé de s'alimenter, et à 12 µg/l le taux d'alimentation initial réduit est retourné à la normale (quoique lentement) au bout de 4 jours; ces concentrations étaient analogues à celles auxquelles le taux de survie et de croissance de l'omble de fontaine commençaient à être affectés (McKim et Benoit, 1971) (voir par. 63).

70) Sprague (1964b) a montré que le tacon de l'Atlantique pouvait déceler dans une eau douce (20 mg/l comme CaCO₃) des concentrations de cuivre n'excédant pas 2,4 µg/l, ce qui équivalait à 5/100 du seuil de concentration létale; dans ces expériences de laboratoire les poissons ont eu le choix entre une eau pure ou une eau polluée dans un court tube présentant une brève interface entre les deux solutions, et en l'absence d'autres stimuli. Cependant, des observations faites à une barrière de comptage (Saunders et Sprague, 1967) ont montré que des saumons adultes n'interrompaient leurs migrations vers l'amont qu'en présence de concentrations beaucoup plus fortes, équivalant à la gamme de 35/100 à 43/100 du seuil de concentration létale mixte pour le mélange de zinc et de cuivre présent dans la rivière; Kleerekoper *et al.*, 1973, ont trouvé que le cyprin doré, qui évitait l'eau dont la concentration en cuivre atteignait 10 µg/l (dureté totale 5,4 mg/l comme CaCO₃), était attiré par cette eau lorsque la température augmentait de 1,0 à 1,4 degré C au-delà de la température d'acclimatation, cette interaction entre la température et le cuivre constituant un facteur d'attraction plus fort que la température à elle seule. Dans d'autres expériences, Timms *et al.*, 1972, ont constaté que les caractéristiques du gradient cuprique étaient plus importantes dans les études de comportement que les concentrations de cuivre proprement dites et que le cyprin doré, l'ictalure tacheté et l'achigan à grande bouche n'ont manifesté que de légères modifications de comportement dans de telles solutions; une concentration de 50 µg Cu/l a constitué un léger facteur d'attraction dans une eau d'une dureté totale de 5 mg/l comme CaCO₃ pour le cyprin doré et l'ictalure tacheté.

3.6 Mélanges de poisons

71) Bien que les mélanges de cuivre et d'autres métaux lourds aient des effets approximativement cumulatifs du point de vue de leur toxicité létale aiguë à des taux de létalité combinée (par. 38 à 42), Eaton (1973) a trouvé que les effets sublétaux spécifiques du cuivre sur le méné à grosse tête - croissance réduite et inhibition des caractères sexuels secondaires - n'étaient que légèrement accrus en présence de concentrations sublétales de cadmium et de zinc provoquant d'autres effets spécifiques sublétaux.

3.7 Sommaire

72) Une bonne partie des travaux résumés dans cette section sont fragmentaires et l'on ne peut en tirer que des conclusions très générales. Plusieurs auteurs indiquent que les effets sublétaux mesurés dans des solutions de cuivre sont transitoires et ne persistent que pendant quelques jours, ce qui supposerait une certaine acclimatation. A l'exception des recherches sur les effets à long terme de solutions de cuivre sur le méné à grosse tête (Mount, 1968) et sur la perche soleil (Benoit, 1975) dans des eaux dures, les concentrations inférieures au 1/10ème du seuil ou de la CL50 96 h semblent n'exercer aucun effet mesurable.

4. OBSERVATIONS DU POISSON EN MILIEU NATUREL

4.1 Toxicité dans les eaux naturelles et dans les eaux usées

73) La majorité des expériences de laboratoire dont on a rendu compte jusqu'à présent dans cet exposé ont déterminé la toxicité du cuivre soluble pour le poisson en l'absence de matière organique. Mais, comme on l'a indiqué auparavant (par. 24 à 29), la toxicité du cuivre peut être réduite s'il est précipité ou complexé avec des composés organiques, les deux réactions pouvant se produire en milieu naturel de sorte que les concentrations du cuivre total mesurées habituellement peuvent être ou non supérieures aux quantités réellement toxiques présentes. Par exemple, Brungs *et al.*, 1976) ont trouvé que, pour le méné à grosse tête, la CL50 96 h pour le cuivre total dans un cours d'eau naturel contenant

des eaux usées variait entre 1,6 et 21,0 mg/l (tests statiques), tandis que les valeurs correspondantes pour le cuivre "dissous" (après filtration destinée à éliminer les particules $> 0,45 \mu$) étaient de 0,60 et de 0,98 mg/l). La dureté de l'eau variait entre 88 et 352 mg/l comme CaCO_3 et le pH se situait entre 7,5 et 8,5; une précipitation considérable est produite à une dureté de l'eau et à des valeurs du pH plus élevées. Des tests chroniques ont montré que le niveau maximal correspondant à aucun effet observé variait entre 7/100 et 13/100 de la CL50 96 h pour le cuivre "dissous", ces valeurs étant supérieures à celles indiquées par Mount (1968) pour cette espèce, de même que les valeurs de la CL50 96 h elles-mêmes (par. 53).

74) Des tests de laboratoire portant sur des eaux usées contenant des résidus d'activités commerciales (Lloyd et Jordan, 1964) ont montré que lorsque le cuivre était présent en concentrations relativement fortes, la toxicité observée était inférieure à celle prévue d'après les poisons présents. De nouvelles expériences ont montré que la toxicité du cuivre présent n'était pas réduite selon une proportion constante, mais variait en fonction de la quantité totale du cuivre présent (R. Lloyd; communication personnelle). On a utilisé ces "valeurs mobiles" pour prédire la concentration de cuivre dans les eaux de rivière contenant des effluents chargés de cuivre, mais la validité générale d'une telle approche est douteuse. Zitko et al., 1973, ont montré que la présence de 10 mg/l d'acide humique a multiplié par quatre la CL50 96 h du cuivre dans une eau douce (14 mg/l comme CaCO_3) pour le tacon de l'Atlantique; ces auteurs, de même que Montgomery et Stiff (1971) ont recommandé l'utilisation d'une électrode spécifique pour le calcul de la toxicité du cuivre. Stiff (1971a) a ajouté les acides aminés et les polypeptides à la liste des composés organiques solubles capables de complexer le cuivre. Des effets complexes analogues de l'acide humique ont également été signalés par Grande (1966) (par. 24 à 28).

75) Wilson (1972) a trouvé que la CL50 96 h du cuivre pour le tacon de l'Atlantique dans une eau provenant de l'Exploits River à Terre-Neuve (dureté totale 9-10 mg/l comme CaCO_3) était de 125 $\mu\text{g/l}$, au lieu de quelque 30 $\mu\text{g/l}$ comme prévu d'après des expériences faites en laboratoire par Sprague et Ramsey (1965). La teneur de cette eau en acide humique était de 4,5 à 5,0 mg/l, et l'adjonction de liqueur résiduaire de sulfite a encore accru la CL50 96 h, de sorte qu'en présence de 450 mg/l de cette liqueur la mortalité n'a été que 10 pour cent pour une exposition à 250 $\mu\text{g/l}$ de cuivre. Wilson (1972) conclut qu'il est impossible de prédire la toxicité du cuivre dans les eaux naturelles; même avec une électrode spécifique, on s'expose à des interférences imputables à d'autres ions aux faibles concentrations de cuivre. Cette difficulté est démontrée par Zitko et al., 1973.

76) Récemment, Pagenkopf et al., 1974, ont soumis des calculs théoriques à l'appui de la conclusion selon laquelle en l'absence de matière organique, seul le cuivre ionique (Cu^{2+}) est toxique pour le poisson et une alcalinité croissante réduit la proportion des ions cuivre présents. Toutefois, lors d'études expérimentales, Shaw et Brown (1974) ont observé que les concentrations de carbonate de cuivre et d'ions cuivre avaient un rapport avec la toxicité létale du cuivre pour la truite arc-en-ciel. Calamari et Marchetti (1974) ont gardé des truites arc-en-ciel en nasse dans le lac Orta (Italie) en présence de cuivre et constaté que la CL50 48 h sur la base de données correspondant à une température de 5 à 12°C, un pH de 5,5 à 6,4, et une dureté de l'eau de 21 à 26 mg/l comme CaCO_3 était de 70 $\mu\text{g Cu/l}$ (limites de confiance à 95 pour cent: 60 à 80 $\mu\text{g/l}$), ce qui était assez conforme aux données de laboratoire (par. 21 et 22).

4.2 Comparaison entre les observations en milieu naturel et les données de laboratoire

77) Compte tenu des facteurs susmentionnés, il n'est pas réaliste de s'attendre à trouver une étroite corrélation entre les observations en milieu naturel du rapport entre la toxicité pour les pêches et la concentration du cuivre total, si ce n'est dans une eau douce très pure et exempte de composés organiques; le problème est rendu plus ardu par le fait que les rivières et les lacs qui contiennent du cuivre contiennent souvent aussi du zinc, et parfois d'autres métaux tels que le cadmium, et il est très difficile de distinguer leurs apports individuels lorsqu'ils sont présents dans l'eau en faibles concentrations.

78) Grande (1966) a constaté que l'on trouvait des salmonidés dans certains lacs norvégiens lorsque les concentrations en cuivre atteignaient jusqu'à 60 $\mu\text{g/l}$ (dureté totale de 2 à 15 mg/l comme CaCO_3), même en présence de quantités considérables de zinc; cette très forte concentration en cuivre se situe à la limite maximale de la CL50 21 jours de 40 à 60 $\mu\text{g/l}$ obtenue par cet auteur dans une eau douce (14 mg/l comme CaCO_3). On a trouvé dans des cours d'eau du Pays de Galles septentrional contenant du cuivre et du zinc lors d'études intensives menées pendant un an à partir d'août 1973 (Cremer et Warner, communication personnelle) de petites populations de truites brunes (*Salmo trutta*) lorsque les valeurs des percentiles 50 et 95 des concentrations de cuivre étaient 17/100 et 38/100 de la CL50 38 h pour la truite arc-en-ciel (en présence de zinc à des concentrations équivalant à 16/100 et 28/100 pour les percentiles correspondants); il n'y avait pratiquement pas de poisson lorsque les valeurs des percentiles correspondants du cuivre étaient 34/100 et 78/100 (en présence de concentrations de zinc équivalant à 1/100 et à 2/100 pour les percentiles correspondants).

EIFAC/T27

79) Les observations faites dans le Churnet (Angleterre) ont montré que la truite brune, le chabot (Gottus gobio), l'épinoche à trois épines (Gasterosteus aculeatus) et le vairon étaient présents lorsque les valeurs des percentiles 50 et 95 de la concentration de cuivre atteignaient 34 et 83 µg/l (équivalent à 12/100 et 30/100 respectivement de la concentration létale médiane 48 h pour la truite arc-en-ciel). Les percentiles médian et 95 pour la somme de tous les polluants représentaient 16/100 et 33/100 de la CL50, la différence étant largement imputable au zinc. La concentration moyenne du carbone organique était de 11,3 mg/l, et un seul échantillon de cuivre soluble en cet emplacement avait la composition suivante en pourcentage: complexes cupriques labiles 61; CuCO₃ 24; complexes cupriques forts 10; complexes humiques inertes 3; ion cuprique libre 3 (J.F. de L.G. Solbé, communication personnelle). Dans l'Ouse, cours d'eau du Yorkshire (Angleterre) qui contient des eaux d'égouts et des effluents industriels, les données fournies par le Yorkshire Ouse River Authority de 1966 à 1973 indiquent que le vairon, l'épinoche, le gardon (Rutilus rutilus) et le chevesne (Leuciscus cephalus) étaient présents lorsque les valeurs des percentiles 50 et 95 des concentrations de cuivre représentaient respectivement 50 et 130 µg Cu/l, équivalent à 17/100 et 66/100 de la CL50 48 h prévue pour la truite arc-en-ciel (I.C. Hart et J.S. Alabaster, communication personnelle).

80) Il est possible que des populations naturelles s'acclimatent au cuivre comme permettent de le penser les observations de Paul (1952) dans le Sacramento (par. 35).

81) On trouve dans la littérature de nombreux rapports touchant l'utilisation du sulfate de cuivre comme algicide dans des eaux où se trouvent des poissons; en général, les concentrations appliquées sont plus fortes que celles qui, selon les prévisions, détruiraient le poisson ou lui seraient nocives, mais dans la pratique les quantités demeurant véritablement en solution sous forme d'ion cuivre toxique et de carbonate de cuivre seraient peu importantes après absorption et complexation par les matières organiques suivies de précipitation (par. 82 à 84).

82) De toute évidence, il importe de consacrer de nouveaux efforts de recherche à l'analyse des ions cuivre dans les eaux naturelles, pour pouvoir estimer de manière réaliste leur toxicité potentielle à l'égard du poisson. Jusqu'à la réalisation de ces travaux, les critères de qualité des eaux fondés sur les concentrations du cuivre total seront nécessairement plus rigoureux que le voudrait peut-être la nécessité. Tout ce que l'on peut dire à l'heure actuelle, c'est que dans les conditions naturelles l'on ne connaît aucun exemple où la toxicité du cuivre est apparemment plus grande que ne le faisaient prévoir les tests de laboratoire.

5. RESUME DES DONNEES RELATIVES A LA VEGETATION ET AUX VERTEBRES AQUATIQUES

5.1 Algues

83) L'on pense généralement que les effets toxiques du cuivre sur les algues sont causés par le cuivre ionique (Steeman-Nielsen et Wiium-Andersen, 1970), bien que le cuivre insoluble en contact avec des algues de culture puisse également être toxique (Fitzgerald et Faust, 1963). Toutefois, dans des conditions naturelles il faut plus de cuivre pour le traitement des floraisons dans une eau dure, où la précipitation du carbonate de cuivre basique est intense, que dans les eaux douces, mais on n'a pas de renseignements précis à ce sujet. L'on a généralement besoin de concentrations plus fortes de cuivre pour détruire les algues de culture que pour lutter contre leur croissance en réservoir, peut-être parce que dans ce dernier cas le rapport du cuivre à la biomasse des algues est plus élevé, la capacité chélatrice en excès plus faible et l'on n'a besoin que d'un effet algostatique.

84) Whitton (1970a) a étudié les effets du cuivre sur les algues. La croissance des principaux genres est interrompue à des concentrations de 0,1 à 0,4 mg Cu/l (Prescott, 1948; Maloney et Palmer, 1956; Whitton, 1970b), mais des concentrations de 0,4 à 2,0 mg Cu/l sont tolérées par certaines populations naturelles (Butcher, 1946; Whitton, 1970a; Besh et al., 1972). Le cuivre inhibe la photosynthèse (Greenfield, 1942; Steeman-Nielsen et al., 1969; Hassal, 1963) ainsi que la respiration (Hassal, 1962) des algues de culture, la réaction s'affirmant proportionnellement à l'accroissement de la concentration de cuivre par unité de biomasse (McBrien et Hassal, 1967) ainsi qu'à l'accroissement de l'intensité lumineuse (Nielson, 1969). La température joue également un rôle important, les travaux de Windle-Taylor (1965) montrant en effet que la croissance des algues en réservoir a été plus efficacement enrayée aux températures excédant 6, 5°C qu'aux températures inférieures. Horne et Goldman (1974) ont également montré qu'avec les cyanophycées Aphanizomenon et Anabaena la fixation d'azote ainsi que la photosynthèse ont été inhibées dans des eaux lacustres par l'adjonction de petites quantités de cuivre (de 5 à 10 µg/l); toutefois les vitesses de réaction dans des eaux lacustres non additionnées de cuivre mais contenant déjà soit de 2 à 3 µg Cu/l soit de 60 à 70 µg de Cu/l n'ont été ni inhibées par la concentration indigène du cuivre, ni fonction de celle-ci, ce qui permet de penser que ces concentrations fondamentales ont été largement chélatées et qu'il ne restait guère de capacité chélatrice disponible. La chélation peut provenir de la présence de liaisons tant organiques qu'inorganiques dont certaines peuvent être produites par les algues. Par exemple, Anabaena cylindrica produit en culture des polypeptides capables de lier

environ 0,3 mg Cu/mg d'azote peptidique total (Fogg et Westlake, 1953); en l'absence de polypeptides, 0,5 mg Cu/l ont réduit le mouvement cellulaire et 4 mg Cu/l ont eu un effet létal, alors qu'en leur présence les concentrations correspondantes ont été de 2,25 et de 32 mg/l.

85) Dans des lacs traités pour leur floraison d'algues, les concentrations de cuivre dans l'eau ne sont pas nécessairement uniformes et diminuent rapidement à la suite du traitement (Whitton, 1970a), et dans la pratique le poisson est rarement affecté par des effets contraires. Toutefois, dans les cours d'eau constamment pollués par les déchets contenant du cuivre, la faune est plus gravement affectée que la flore (Butcher, 1946). A une concentration de 50 µg Cu/l, dans le lac Orta, le poisson et le zooplancton étaient absents, mais la production d'algues sur les pierres était élevée (D. Calamari, communication personnelle). Ainsi donc, les critères fixés pour la protection des pêcheries ne devraient pas être nécessairement fondés sur ceux qui permettent la croissance des algues.

5.2 Invertébrés

(a) Toxicité létale aiguë

86) L'on a de multiples renseignements sur les effets du cuivre sur les invertébrés aquatiques, dont on a dû en rejeter une bonne partie faute de détails sur les conditions dans lesquelles ont été effectués les tests, notamment en ce qui concerne la qualité des eaux. Par exemple, la dureté de l'eau a sans aucun doute un effet marqué sur la toxicité du cuivre pour les invertébrés, ainsi que pour le poisson, comme l'a montré Boch (1951) pour la sangsue Piscicola geometra. Pour Daphnia magna, la CL50 48 h est de 90 µg Cu/l (Malacea et Gruia, 1965) à une température de 21°C dans une eau d'une dureté de 196 mg/l comme CaCO₃; elle est de 40 µg/l selon l'interpolation des résultats d'Anderson (1944) lors de tests effectués à une température de 25°C dans une eau d'une dureté de 90 mg/l comme CaCO₃; ces valeurs correspondent à celles (de 50 à 100 µg de Cu/l) qui, selon Ivekovič (1932), présentaient une toxicité aiguë pour Daphnia pulex à une température de 20°C d'une eau d'une dureté de 215 mg/l comme CaCO₃ et elles se situent entre 17/100 et 25/100 respectivement des valeurs correspondantes pour la truite arc-en-ciel. D. longispina semble être plus résistante que les deux autres espèces de Daphnia (Weber, 1932; Deschiens et al., 1964), tandis que D. hyalina semble avoir une forte sensibilité (Baudouin et Scoppa, 1974). Dans le cas de Gammarus pseudolimnaeus, une exposition de 6 semaines à 280 µg Cu/l dans une eau d'une dureté de 44 mg/l comme CaCO₃ a été fatale et la réduction du taux de survie était manifeste à concentration de 15 µg Cu/l (Arthur et Leonard, 1970).

87) Certains autres invertébrés ont une sensibilité exceptionnelle au cuivre. La sangsue Piscicola geometra est affectée par les effets contraires d'une concentration de 8 µg Cu/l dans une eau d'une dureté de 300 mg/l comme CaCO₃ et elle est détruite dans les 24 heures à une concentration de 40 µg Cu/l (Boch, 1951). La naïdide Chaetogaster diaphanus et le crustacé planctonique Bythotrephes longimanus sont détruits par une concentration de 4 µg Cu/l, tous les deux dans une eau d'une dureté d'environ 50 mg/l comme CaCO₃; pour Planaria gonoccephala, le seuil de toxicité aiguë dans une eau de même dureté se situe entre 4 et 40 µg Cu/l (Weber, 1932; données sur la qualité des eaux fournies par R. Gächter, communication personnelle). Pour un certain nombre d'organismes, les concentrations létales de cuivre sont analogues à celles qui valent pour la truite arc-en-ciel. Ainsi la survie de la douce Physa integra et de Gammarosoma decisum à une température de 15°C dans une eau d'une dureté de 45 mg/l comme CaCO₃ a été réduite lors d'une exposition de 6 semaines à une concentration de 15 µg Cu/l, et elle était nulle ou très faible à une concentration de 28 µg Cu/l (Arthur et Leonard, 1970); pour la larve d'éphémère Ephemerella subvaria la CL50 48 h était de 0,32 mg Cu/l à une température de 18°C dans une eau d'une dureté de 44 mg/l comme CaCO₃ (Warnich et Bell, 1969), et pour Heptagenia lateralis la CL50 7 jours était de quelque 0,5 mg Cu/l à une température de 10°C dans une eau d'une dureté de 109 mg/l comme CaCO₃ (Liepolt et Weber, 1958); pour le naïdide Nais communis la CL50 60 jours était de 0,06 mg Cu/l à une température de 20°C dans une eau d'une dureté de 320 mg/l comme CaCO₃, N. variabilis et N. elingis étant quelque peu plus sensibles (Learner et Edwards, 1963).

88) D'autres organismes pour lesquels on dispose de données pertinentes semblent plus résistants que la truite; par exemple, la CL50 48 h pour la perle Acroncuria lycorias était de 8,3 mg Cu/l, et la CL50 14 jours pour les larves de la phrygane Hydropsyche betteni était de 32 mg Cu/l à une température de 18°C dans une eau d'une dureté de 44 mg/l comme CaCO₃ (Warnich et Bell, 1969). Toutefois, la nidification normale de H. instabilis a cessé après une exposition à 1 mg Cu/l dans une eau d'une dureté de 351 mg/l comme CaCO₃ (Decamps, 1973). Les tubificidés sont moins sensibles que les naïdides, leur CL50 8 jours étant > 8 mg Cu/l dans une eau d'une dureté de 50 mg/l comme CaCO₃ (Weber, 1932).

89) Certains crustacés planctoniques, par exemple Cyclops strenuus, sont particulièrement résistants. Le décapode Orconectes rusticus a été détruit en 13 jours par une concentration de 1 mg Cu/l à une température de 20°C dans une eau d'une dureté de 112 mg/l comme CaCO₃ (Hubschman, 1967) et Astacus leptodactylus est sans doute un peu plus sensible à cette concentration (Chaisemartin, 1973); une mortalité caractéristique retardée d'une semaine ou d'un mois après l'exposition au cuivre pourrait

EIFAC/T27

donner lieu à une sous-estimation de la sensibilité de ce groupe.

(b) Toxicité des composés organiques contenant du cuivre

90) Kapkov (1972) utilisant plusieurs espèces de mollusques a fait des recherches sur les complexes du cuivre et de la pyridine, α -et β -picoline, et 2,6 lutidine, et a trouvé qu'ils sont plus toxiques que l'ion cuivre à lui seul.

(c) Toxicité létale et sublétale chroniques

91) On a montré que des concentrations plus faibles que celles correspondant à la toxicité létale sont préjudiciables à certains invertébrés; l'exposition à Gammarus pseudolimnaeus d'une génération à l'autre a montré qu'aucun juvénile n'a survécu à une concentration de 8 $\mu\text{g Cu/l}$ (29/100 de la concentration létale aiguë), bien que la production de nourrain à une concentration de 2,8 $\mu\text{g Cu/l}$ ait été plus forte chez les témoins (Arthur et Leonard, 1970); Biesinger et Christensen (1972) ont constaté une réduction de la reproduction de Daphnia magna de 16 pour cent après trois semaines d'exposition à une concentration de 22 $\mu\text{g Cu/l}$ (environ 5/10 de la CL50 48 h par extrapolation des valeurs données au par. 85). Biesinger et al. (non publié; cité dans National Academy of Sciences 1973) ont indiqué que la concentration "inoffensive" pour la reproduction et la croissance était de 6 $\mu\text{g Cu/l}$ dans une eau d'une dureté de 45 mg/l comme CaCO_3 , ce qui est sans doute équivalent à 7/10 de la CL50 48 h.

(d) Observations en milieu naturel

92) On a peu de renseignements concernant les conditions dans lesquelles le cuivre est le principal poison présent. Dans le lac Orvsjöen (Norvège), où la dureté de l'eau était de quelque 11 mg/l comme CaCO_3 et les concentrations de cuivre et de zinc étaient de 0,13 et de 0,4 mg/l respectivement, on a trouvé des larves de chironomidés et quelques crustacés planctoniques, tandis que Gammarus lacustris, douves, insectes et poissons en étaient absents. Dans le Skorovasselv, rivière dont les eaux contiennent des concentrations de 35 $\mu\text{g Cu/l}$ et de 150 $\mu\text{g Zn/l}$, les truites brunes et les saumons (abondants dans les affluents), les douves et la plupart des éphéméroptères étaient absents, mais on y trouvait des épinoches et d'autres espèces de la faune et de la flore (M. Grande, communication personnelle). Dans les cours d'eau du Pays de Galles septentrional contenant du cuivre à un taux situé entre 50 et 99 pour cent de la concentration totale de cuivre + zinc, chacune exprimée comme fraction de sa CL50 48 h respective pour la truite arc-en-ciel, alors que la biomasse de truites brunes était notablement réduite et présentait un rapport avec les concentrations de cuivre + zinc, la biomasse des invertébrés n'a pas été affectée (Gremer et Warner, communication personnelle).

(e) Sommaire

93) La résistance des invertébrés au cuivre varie largement, la sensibilité de quelques organismes étant décuplée et celle de Daphnia et Gammarus étant quintuplée, de celle de la truite arc-en-ciel (par. 85, 86 et 90), mais la majorité d'entre eux ont une résistance analogue à celle de la truite ou nettement plus forte qu'elle (par. 86 et 87). Ainsi, alors qu'on pourrait s'attendre à ce que la présence de cuivre entraîne des modifications de la composition par espèces, celle-ci n'aura pas nécessairement d'effets contraires sur les disponibilités alimentaires des poissons. En fait, on n'a pas de preuve que des pêcheries exploitant des eaux qui contiennent du cuivre subissent des préjudices du fait d'une réduction du nombre des organismes servant à l'alimentation des poissons; au contraire, on a observé une réduction de la biomasse des truites correspondant à un accroissement de la concentration du cuivre, bien que la biomasse des invertébrés soit demeurée inchangée (par. 90).

6. RESUME ET CONCLUSIONS

94) Le cuivre est fréquemment présent dans les eaux de surface polluées, souvent aux côtés du zinc, du cadmium et d'autres poisons, ce qui rend difficile de distinguer son apport dans tout effet contraire constaté dans des populations de poissons.

95) En aérobiose aqueuse, la forme cuprique du cuivre qui est présente tend à former des composés et des complexes avec le carbonate et les ions hydroxydes, l'acide humique et les acides aminés (par.2-5); elle aussi facilement adsorbée sur les particules (par. 7); on ne la trouve guère sous forme d'ion libre (Cu^{2+}), si ce n'est dans les eaux douces très pures dont le pH est peu élevé.

96) La toxicité pour le poisson semble être attribuable à l'effet combiné des formes inorganiques du cuivre, essentiellement l'ion Cu^{2+} et CuCO_3 , tout au moins dans une eau dure avec un pH se situant entre 6,5 et 7,5 (par. 6 et 20). Toutefois, les méthodes analytiques ne permettent pas de mesurer directement l'ion Cu^{2+} à de très faibles concentrations et donc, sauf expressément indiqué, les concentrations sont exprimées dans le présent rapport comme cuivre "soluble", c'est-à-dire le cuivre qui traverse un filtre millipore d'une porosité moyenne de 0,45 μ .

97) Le mode d'action du cuivre sur le poisson n'apparaît pas clairement, mais les concentrations létales aiguës endommagent l'ouïe (par. 10), peuvent affecter les processus cellulaires (par. 4 et 11) et l'activité enzymatique, provoquer des troubles du foie et du rein (par. 55), effets qui peuvent également être associés à la toxicité chronique et à des teneurs élevées de cuivre dans les tissus (par. 56-58).

98) La toxicité à l'égard des organismes aquatiques est modifiée par la qualité des eaux et, en particulier, la toxicité létale du cuivre pour les poissons (par. 21 et 22), les invertébrés (par. 85) et les algues (par. 82) est réduite lorsque la dureté de l'eau augmente. On exprime mieux ce rapport pour la truite arc-en-ciel en indiquant qu'à une température de 15°C, la CL50 7 jours pour une dureté totale de l'eau de 10, 50, 100 et 300 mg/l comme CaCO_3 est de 0,024, 0,11, 0,2 et 0,56 mg Cu/l respectivement.

99) L'augmentation de la température peut abréger la période de survie du poisson à ces concentrations qui sont rapidement létales, tout en la prolongeant à des concentrations plus faibles; toutefois, la CL50 diminue sous l'effet de la réduction de la température (par. 15 et 17), sa valeur pour la truite arc-en-ciel à une température de 6°C représentant les 3/10 de cette valeur à 15°C. L'on a peu de renseignements sur les effets du pH, mais avec un pH de 5,6 la période de survie, mais non le seuil de concentration, peut être plus faible qu'avec un pH de 7,5 (par. 20). La toxicité est accrue par la diminution de l'oxygène dissous (par. 18) et réduite par des agents chélateurs tels que l'EDTA et le NTA (par. 25), les acides humiques (par. 26) et les acides aminés (par. 27); ainsi, les complexes organo-cupriques semblent n'avoir qu'une toxicité aiguë faible, voire nulle. La toxicité du cuivre totale est réduite, mais celle du cuivre soluble est accrue en présence de solides organiques et inorganiques (par. 29).

100) Les stades larvaires précoces de certains poissons tendent à constituer les périodes les plus sensibles du cycle biologique (par. 31 à 34).

101) Bien que l'on n'ait pas observé d'acclimatation au cuivre en laboratoire, selon un rapport cette acclimatation aurait pu se produire dans une rivière polluée (par. 35).

102) Les données résultant de tests à court terme effectués dans une eau dure montrent que certaines espèces de poissons sont plus sensibles au cuivre que les salmonidés. Par exemple, la CL50 96 h pour la loche franche, le rotangle, la carpe commune et la perche représente les 8/10, 7/10, 7/10 et 3/10 respectivement de la valeur correspondante pour la truite arc-en-ciel. La tanche semble également être plus sensible que la truite. Pour le brochet et l'anguille, les valeurs sont d'environ 6 à 8 fois plus élevées respectivement que pour la truite (par. 51). Des tests de plusieurs semaines ont montré que les taux de la CL50 pour la loche franche et le cyprin doré représentent quelque 60/100 et 24/100 respectivement de ceux de la truite (par. 54). Aucune donnée fiable ne permet de comparer la sensibilité de la truite et celle d'autres espèces dans une eau douce, aux stades précoces, ou pour des effets sublétaux.

103) On a trouvé une mortalité significative (24 pour cent) chez des truites arc-en-ciel gardées pendant 17 semaines dans une eau où la concentration correspondait à 6/10 de la CL50 96 h (par. 52). Des alevins de saumon ont refusé de s'alimenter à une concentration équivalant à 4/10 de la CL50 21 jours (par. 31) et la croissance de truites arc-en-ciel a été affectée par des effets contraires pendant une période de 17 semaines à des concentrations excédant 1/10 de la CL50 96 h (par. 66). Ces valeurs sont proches de celles auxquelles sont imputables des effets contraires sur la croissance de l'omble de fontaine ainsi que sur la survie, la croissance et la reproduction de certaines espèces nordaméricaines (par. 63 à 65 et 67); toutefois, on n'a pas de données comparables pour la croissance et la reproduction des espèces européennes.

104) Les données relatives aux modifications du comportement induites par l'exposition au cuivre sont fragmentaires et difficiles à rapporter aux conditions du milieu. L'on a des preuves que la diminution de la réaction des chimiorécepteurs, l'accroissement de la tussifréquence, de la respiration (par. 68) et de l'activité, et le ralentissement de l'alimentation (par. 69) observés à des concentrations sublétales sont seulement transitoires. Des études de laboratoire ont montré que dans une eau douce le saumon de l'Atlantique évite des concentrations de cuivre équivalant à 5/100 de la CL50 7 jours, mais dans des conditions naturelles la migration de poissons adultes n'a été interrompue que par des

EIFAC/T27

concentrations beaucoup plus élevées dont l'équivalence se situe entre 35/100 et 43/100 de la CL50 combinée du cuivre et zinc (par. 70). Une concentration de 0,01 mg Cu/l dans une eau douce (proche de la CL50 96 h pour la truite arc-en-ciel) a été évitée par le cyprin doré dans des conditions de laboratoire à moins que la température ne fût légèrement plus élevée que la température d'acclimatation (par. 70).

105) Les algues et les invertébrés aquatiques ont une résistance au cuivre qui varie largement, mais en milieu naturel, ils sont généralement moins gravement affectés que le poisson (par. 84 et 86). Bien que la présence de cuivre puisse altérer la composition par espèces des invertébrés, les disponibilités alimentaires des poissons ne s'en ressentiront pas nécessairement, et l'on n'a pas de preuve que les pêcheries exploitant des eaux qui contiennent du cuivre aient subi un préjudice du fait d'une réduction des aliments dont se nourrissent les poissons.

106) Les mesures de la toxicité des eaux usées, à l'exception des eaux douces exemptes de matière organique et de solides en suspension, et des eaux naturelles, montrent que la toxicité aiguë est moindre qu'on pourrait le prévoir d'après les tests de laboratoire effectués en eau pure, probablement à cause de la présence de complexes non toxiques et de précipités insolubles (par. 24 à 29 et 73 à 76). Cela explique peut-être pourquoi l'on a trouvé des populations naturelles de poissons dans des eaux où les concentrations de cuivre mesurées approchaient des valeurs qui s'étaient révélées létales dans les tests de laboratoire. Même en présence d'autres poisons, on a trouvé de petites populations de truites brunes dans des eaux où les valeurs annuelles des percentiles 50 et 95 étaient de 17/100 et de 38/100 de la CL50 48 h pour la truite arc-en-ciel, et l'on a signalé la présence de certaines espèces de poissons blancs dans des eaux où les valeurs correspondantes étaient de 17/100 et de 70/100 respectivement (par. 77). Ces valeurs seraient quelque peu supérieures si elles étaient exprimées en fractions du seuil de concentration médiane plutôt qu'en fractions de la CL50 48 h.

107) De toute évidence, l'on a besoin de mettre au point des techniques d'analyse plus raffinées pour mesurer l'état chimique des composés cupriques solubles en faibles concentrations dans les eaux naturelles afin d'améliorer les comparaisons entre les données de laboratoire et les données recueillies en milieu naturel.

7. CRITERES PROVISOIRES DE QUALITE DES EAUX

108) L'on dispose de données assez étendues sur la toxicité du cuivre pour les salmonidés, mais en général la toxicité en milieu naturel est moindre que celle prévue par les tests de laboratoire, à l'exception des eaux pauvres en matières organiques et en solides en suspension; l'on n'a pas de données comparables pour les autres espèces de poisson. De plus, il n'y a pratiquement pas d'observations en milieu naturel qui indiquent sans aucun doute les concentrations de cuivre qui ne sont nuisibles ni aux populations de poissons ni aux pêches. Cela s'explique principalement par les lacunes des données analytiques sur la qualité des eaux, pour l'absence de données quantitatives sur l'ampleur et la composition des populations de poisson, et par la présence fréquente d'autres poisons aux côtés du cuivre. Cette fois encore, les meilleurs renseignements concernent les salmonidés et l'on n'a que de maigres données qualitatives sur la présence de poissons des autres espèces.

109) Etant donné que les concentrations du cuivre dans l'eau douce fluctuent tant selon le rythme saisonnier qu'à des intervalles plus brefs, et que les populations de poissons se ressentiront vraisemblablement de telle ou telle concentration à des moments différents de l'année, l'on devrait tenir compte de ces éléments en élaborant des critères de qualité des eaux pour le poisson. Toutefois, en l'absence de données précises concernant les effets du cuivre sur les populations de poissons, les variations des concentrations de cuivre sont exprimées de manière arbitraire (comme dans les rapports du Groupe de travail sur l'oxygène dissous et sur le zinc) sous forme d'une distribution en percentiles annuels. Toutefois, il est possible que les concentrations maximales puissent être plus dommageables en hiver qu'en été si, comme on l'a constaté lors de tests de laboratoire portant sur la truite arc-en-ciel, le cuivre est plus toxique aux basses températures (la CL50 6 jours à 6°C de température équivalait aux 3/10 de sa valeur à 15°C pour la truite arc-en-ciel) et parce que les stades précoces et réceptifs des salmonidés sont présents aux basses températures.

110) Les analyses des données in vivo et in vitro relatives aux concentrations de cuivre total peuvent induire en erreur, car une bonne partie du cuivre peut être présent en particules insolubles ou peut être adsorbé sur des particules de matière tant organique qu'inorganique; des analyses des diverses formes du cuivre seraient les plus pertinentes, mais l'on n'a pas de méthode permettant d'étudier les très faibles concentrations qui sont importantes en eau douce. Par conséquent, les critères sont exprimés comme cuivre "soluble", c'est-à-dire la portion qui traverse un filtre millipore d'une porosité moyenne de 9,45 µ, bien que l'on admette que cette définition puisse induire en erreur étant donné qu'elle pourrait englober des complexes cupro-organiques de faible toxicité.

111) Il est proposé de fonder les critères sur une distribution en percentiles annuels de la qualité des eaux exprimée sous la forme des concentrations des percentiles 50 et 95 du cuivre soluble, et que ces valeurs soient égales à 5/100 et à 20/100 de la CL50 seuil respectivement. De tels critères doivent tenir compte de la dureté de l'eau. Le Tableau 1 indique les percentiles 50 et 95 pour la truite arc-en-ciel à différentes valeurs de la dureté de l'eau pour lesquelles on dispose de données solides, et ces critères peuvent être généralement applicables aux autres espèces de salmonidés.

Tableau 1. Concentrations annuelles maximales approximatives des percentiles 50 et 95 du cuivre soluble pour la truite arc-en-ciel. L'on peut effectuer des ajustements pour tenir compte de la présence de matière organique, d'une basse température, de substances nocives et d'autres espèces (voir par. 112).

Dureté de l'eau (mg/l comme CaCO ₃)	Percentile 50 (µg Cu/l)	Percentile 95
10	1,0 *	5,0 *
50	6,0	22,0
100	10,0	40,0
300	28,0	112,0

* La présence de poissons dans des eaux contenant de fortes concentrations de cuivre peut indiquer la prédominance de complexes organo-cupriques solubles.

112) La présence de matière organique pourrait permettre d'accroître peut-être jusqu'au triple les valeurs indiquées au Tableau 1. Ces valeurs devraient être réduites pour tenir compte d'une basse température (par. 108) ainsi que de la présence d'autres substances toxiques, et elles devraient être ajustées en fonction des diverses sensibilités des autres espèces de poissons (par. 101).

EIFAC/T27

8. REFERENCES

- Anderson, B.G., The toxicity thresholds of various substances found in industrial wastes as determined
1944 by the use of Daphnia magna. Sewage Wks J., (16):1156-65
- Arthur, J.W. et E.N. Leonard, Effects of copper on Gammarus pseudolimnaeus, Physa integra and
1970 Campeloma decisum in soft water. J.Fish.Res.Bd Can., (27):1277-83
- Baker, J.T.P., Histological and electron microscopical observations on copper poisoning in the winter
1969 flounder (Pseudopleuronectes americanus). J.Fish.Res.Bd Can., (26):2785-93
- Baudouin, M.F. et P. Scoppa, Acute toxicity of various metals to freshwater zooplankton. Bull.
1974 environ.Contam.Toxicol., (12):745-51
- Benoit, D.A., Chronic effects of copper on survival, growth, and reproduction of the bluegill (Lepomis
1975 macrochirus). Trans.Am.Fish.Soc., (104):353-8
- Besch, W.K., M. Ricard et R. Cantin, Benthic diatoms as indicators of mining pollution in the Northwest
1972 Miramichi River System, New Brunswick, Canada. Int.Revue ges.Hydrobiol., (57):39-74
- Biesinger, K.E. et G.M. Christensen, Effects of various metals on survival, growth, reproduction and
1972 metabolism of Daphnia magna. J.Fish.Res.Bd Can., (29):1691-700
- Bilinski, E. et R.R.E. Jonas, Effects of cadmium and copper on the oxidation of lactate by rainbow
1973 trout (Salmo gairdneri) gills. J.Fish.Res.Bd Can., (30):1553-8
- Birdsong, C.L. et J.W. Avault, Jr., Toxicity of certain chemicals to juvenile pompano. Progve Fish
1971 Cult., (33):76-80
- Boch, J., Versuche über die Bekämpfung des Fischegels (Piscicola geometra) mit Hilfe von Kupferverbin-
1951 dungen. Inaug. Diss., München
- Brown, V.M. et R.A. Dalton, The acute lethal toxicity to rainbow trout of mixtures of copper, phenol,
1970 zinc, and nickel. J.Fish Biol., (2):211-6
- Brown, V.M., T.L. Shaw et D.G. Shurben, Aspects of water quality and the toxicity of copper to rainbow
1974 trout. Water Res., (8):797-803
- Brungs, W.A., E.N. Leonard et J.M. McKim, Acute and long-term accumulation of copper by the brown
1973 bullhead Ictalurus nebulosus. J.Fish.Res.Bd Can., (30):583-6
- Brungs, W.A., J.R. Geckler et M. Gast, Acute and chronic toxicity of copper to the fathead minnow in
1976 a surface water of variable quality. Water Res., (10):37-43
- Butcher, R.W., The biological detection of pollution. J.Proc.Inst.Sew.Purif., (2):92-7
1946
- Cairns, J. et A. Scheier, A comparison of the toxicity of some common industrial waste components
1968 tested individually and combined. Progve Fish Cult., (30):3-8
- Calamari, D. et R. Marchetti, L'analisi tossicologica nel controllo delle acque: interazioni fra
1970 inquinanti. Ig.Mod., (63):455-71
- _____, The toxicity of mixtures of metals and surfactants to rainbow trout (Salmo gairdneri Rich.).
1973 Water Res., (7):1453-64
- _____, Predicted and observed acute toxicity of copper and ammonia to rainbow trout (Salmo
1974 gairdneri Rich.). Paper presented at 7th International Conference of Water Pollution
Research, Paris.
- Chaisemartin, C., Analyse expérimentale comparée de la toxicité du cuivre de l'eau chez les Astacidae.
1973 Conférence 98^e Congrès National des Sociétés Savantes, Avril 1973: St. Etienne (France).
Manuscript 14 pp.

- Chau, Y.K. et K. Lum-Shue-Chan, Determination of labile and strongly bound metals in lake water.
1974 Water Res., (8):383-8
- Christensen, G.M., Effects of metal cations and other chemicals upon the in vitro activity of two enzymes in the blood plasma of the white sucker, Catostomus commersoni (Lacépède). Chem. Biol.Interactions, (4):351-61
- Christensen, G.M., J.M. McKim et W.A. Brungs, Changes in the blood of the brown bullhead (Ictalurus nebulosus (Lesuer)) following short- and long-term exposure to copper (III). Toxic.appl. Pharmac., (23):417-27
- Cook, R.H. et R.P. Côte, The influence of humic acids on the toxicity of copper and zinc to juvenile Atlantic salmon as derived by the toxic unit concept. Manuscript report No. 72-5. Environment Canada. Environment Protection Service, Halifax, Nova Scotia.
- 1972
- Decamps, H., Untersuchungen für Verwendung der Larven der 6a Hung Hydropsyche (Trich. Insecta) zu Toxizitäts. (Unpublished text, Landesanstalt für Umweltschutz)
- 1973
- Department of Scientific and Industrial Research, Water Pollution Research 1960. London, H.M. Stationery Office, pp. 82-8
- 1961
- _____, Water Pollution Research 1961. London, H.M. Stationery Office, pp. 88-9
- 1962
- Department of the Environment, Water Pollution Research 1970. London, H.M. Stationery Office, pp. 58-64
- 1971
- _____, Water Pollution Research 1972. London, H.M. Stationery Office, pp. 37-9
- 1973
- Deschiens, R., H. Floch et T. Floch, Sur les propriétés molluscicides non piscicides du chlorure cuivreux en poudre. Bull.Soc.Path.exot., (57):377-81
- 1964
- Donaldson, E.M. et H.M. Dye, Corticosteroid concentrations in sockeye salmon exposed to low concentrations of copper. J.Fish.Res.Bd Can., (32):533-9
- 1975
- Doudoroff, P., Some recent developments in the study of toxic industrial wastes. Proc.4th Conf.ind. Waste Pacif. N.W., pp. 21-5
- 1952
- Drummond, R.A., W.A. Spoor et G.F. Olson, Some short-term indicators of sublethal effects of copper on brook trout, Salvelinus fontinalis. J.Fish.Res.Bd Can., (30):698-701
- 1973
- Eaton, J.G., Chronic toxicity of a copper, cadmium and zinc mixture to the fathead minnow (Pimephales promelas Rafinesque). Water Res., (7):1723-36
- 1973
- Eisler, R. et G.R. Gardner, Acute toxicity to an estuarine teleost of mixtures of cadmium, copper and zinc salts. J.Fish Biol., (5):131-42
- 1973
- Ellis, M.M., Detection and measurement of stream pollution. Bull.Bur.Fish., Wash., (48):365-437
- 1963
- Fitzgerald, G.P. et S.L. Faust, Factors affecting the algicidal and algistatic properties of copper. Appl.Microbiol., (2):345-51
- 1963
- Fogg, G.E. et D.F. Westlake, The importance of extracellular products of algae in freshwater. Proc. int.Ass.theor.appl.Limnol., (12):219-32
- 1953
- Gardner, G.R. et L.G. La Roche, Copper induced lesions in estuarine teleosts. J.Fish.Res.Bd Can., (30):363-8
- 1973
- Grande, M., Effect of copper and zinc on salmonid fishes. Proc.3rd int.Conf.Wat.Pollut.Res., Munich, (1):97-111
- 1966
- Greenfield, S.S., Inhibitory effects of inorganic compounds on photosynthesis in Chlorella. Am.J.Bot., (29):121-31
- 1942
- Hidaka, I., The effects of transition metals on the palatal chemoreceptors of the carp. Jap.J.Physiol., (20):599-609
- 1970

EIFAC/T27

- Haider, G., Über die Empfindlichkeit der Schleie gegen Kupfersulfat. Fischwirt, (16):46-7
1966
- Hara, T.J., Electrical response of the olfactory bulb of Pacific salmon Oncorhynchus nerka and
1972 Oncorhynchus kisutch. J.Fish.Res.Bd Can., (29):1351-5
- Hassall, K.A., A specific effect of copper on the respiration of Chlorella vulgaris. Nature, Lond.,
1962 (193):90
- _____, Uptake of copper and its physiological effects on Chlorella vulgaris. Physiologia Pl.,
1963 (16):323-32
- Hazel, C.R. et S.J. Meith, Bio-assay of king salmon eggs and sac fry in copper solutions. Calif.Fish
1970 Game, (56):121-4
- Herbert, D.W.M. et J.M. Vandyke, The toxicity to fish of mixtures of poisons. II. Copper-ammonia and
1964 zinc-phenol mixtures. Ann.appl.Biol., (53):415-21
- Horne, A.J. et C.R. Goldman, Suppression of nitrogen fixation by blue-green algae in a eutrophic lake
1974 with trace additions of copper. Science, N.Y., (183):409-11
- Hubschman, J.H., Effects of copper on the crayfish Orconectes rusticus (Girard). I. Acute toxicity.
1967 II. Mode of action. Crustaceana, (12):33-42 and 143-50
- Iozepson, U.P., Raspredelenije microelementov v organizme karpa v zavisimosti ot sposovov ich prymienija
1971 v iskusstvennykh karmach. Disposition of microelements in carp organs depending on the ways
of their addition to artificial food. Mat.Konf.Izuc.Vnutr.Vodoiemov Pribaltikii, Petrozav
- Ivekovič, H., Versuche über die Verwendung von Kupfer und Silber zur Vernichtung der Mikro- und
1932 Makroorganismen im Schwimmbeckenwasser. Z.GesundhTech.Städtehyg., (24):251
- Jackin, E., J.M. Hamlin et S. Sonis, Effects of metal poisoning on five liver enzymes in the killifish
1970 (Fundulus heteroclitus). J.Fish.Res.Bd Can., (27):383-90
- Kapkov, V.J., Toksichnost kompleksnykh soedineniji medi dlja presnovodnykh moljuskov. Toxicity of com-
1972 plex copper compounds to freshwater molluscs. Vestnik Mosk.Univ.Ser. 6, Biol.pocvoved.,
26(1971)(2):34-7
- Kariya, T.Y., H. Haga et T. Tsunda, Studies on the post mortem identification of the pollutant in the
1967 fish killed by water pollution. V. Detection of copper in the fish. Bull.Jap.Soc.scient.
Fish., (33):818-25
- Kleerekoper, H., J.B. Waxman et J. Matis, Interaction of temperature and copper ions as orienting
1973 stimuli in the locomotor behaviour of the goldfish (Carassius auratus). J.Fish.Res.Bd Can.,
(30):725-8
- Labat, R., J. Pequignot et A. Chantelet, Action toxique du cuivre sur les branchies de carpe (Cyprinus
1974 carpio). Ann.Limnol., (10):109-14
- Learner, M.A. et R.W. Edwards, The toxicity of some substances to Nais (Oligochaeta). Proc.Soc.Wat.
1963 Treat.Exam., (12):161-8
- Lewis, S.D. et W.M. Lewis, The effect of zinc and copper on the osmolality of blood serum of the
1971 channel catfish, Ictalurus punctatus Rafinesque, and golden shiner, Notemigonus Crysoleucas
Mitchill. Trans.Am.Fish.Soc., (100):639-43
- Liepolt, R. et E. Weber, Giftwirkung von Kupfersulfat auf Wasserorganismen. Wass.Abwass., (99):335-53
1958
- Lloyd, R., Effect of dissolved-oxygen concentrations on the toxicity of several poisons to rainbow
1961a trout (Salmo gairdnerii Richardson). J.exp.Biol., (38):447-55
- _____, The toxicity of mixtures of zinc and copper sulphates to rainbow trout (Salmo gairdnerii
1961b Richardson). Ann.appl.Biol., (49):535-8

- Lloyd, R. et D.W.M. Herbert, The effect of the environment on the toxicity of poisons to fish.
1962 Instn.publ.Hlth.Engrs.J., (61):132-45
- Lloyd, R. et D.H.M. Jordan, Predicted and observed toxicities of several sewage effluents to rainbow trout: a further study. J.Proc.Inst.Sew.Purif., 1964:183
- Malăceă, I. et E. Gruia, Contributii la cunosterea actiunii toxice a cuprului, zincului, plumbului si nichelului asupra unor specii di pesti si a dafnei. Stud.Prot.Epur.Apel., Bucuresti, (6):391-451
- Maloney, T.E. et C.M. Palmer, Toxicity of six chemical compounds in thirty cultures of algae.
1956 Wat.Sewage Wks., (103):509-13
- Marchetti, R., Biologia e tossicologia delle acque usate. Editrice Tecnica Artistica Scientifica,
1962 Milan
- McBrien, D.C.H. et K.A. Hassall, The effect of toxic doses of copper upon respiration, photosynthesis and growth of Chlorella vulgaris. Physiologia Pl., (20):113-7
- McKim, J.M. et D.A. Benoit, Effects of long-term exposures to copper on survival, growth, and reproduction of brook trout (Salvelinus fontinalis). J.Fish.Res.Bd Can., (28):655-62
- _____, Duration of toxicity tests for establishing "no effect" concentrations for copper with brook trout (Salvelinus fontinalis). J.Fish.Res.Bd Can., (31):449-52
- McKim, J.M., G.M. Christensen et E.P. Hunt, Changes in the blood of brook trout (Salvelinus fontinalis) after short-term and long-term exposure to copper. J.Fish.Res.Bd Can., (27):1883-9
- Ministry of Technology, Water Pollution Research 1969. London, H.M. Stationery Office, pp. 58-62
1970
- Montgomery, H.A.C. et M.J. Stiff, Differentiation of chemical states of toxic species, especially cyanide and copper, in water. International Symposium on Identification and Measurement of Environmental Pollutants. National Research Council of Canada, Ottawa, 1971, pp. 375-9
- Morgan, W.S.G. et P.C. Kühn, A method to monitor the effects of toxicants upon breathing rate of largemouth bass (Micropterus salmoides Lacépède). Water Res., (8):67-77
- Mount, D.I., Chronic toxicity of copper to fathead minnows (Pimephales promelas Rafinesque). Water Res., 1968 (2):215-23
- Mount, D.I. et C.E. Stephan, Chronic toxicity of copper to the fathead minnow (Pimephales promelas) in soft water. J.Fish.Res.Bd Can., (26):2449-57
- Nachsina, E.P. et M.B. Feldman, Vlijanie nekotorych faktorov na pogloscenije cinka i medi donnymi otlozeniami vodoemov. Influence of some factors on binding of zinc and copper by bottom sediments of water bodies. Gidrobiol.Zh., Kiev, 7(4):18-24
- National Academy of Sciences, National Academy of Engineering Committee on Water Quality Criteria. 1973 Water Quality Criteria 1972. EPA.R3.73.033.March. US Government Printing Office. Washington DC, 594 pp.
- Nehring, D., Die Schadwirkung von Kupfersulfat, Zinksulfat, Kaliumzyanid, Ammoniak und Phenol gegenüber Karpfen (Cyprinus carpio) vom Wasser her und nach peroraler Application. Z.Fisch., 12(8/9/10):717-24
- Nielsen, L.K., The influence of copper on the photosynthesis and growth of Chlorella pyrenoidosa.
1969 Dansk Tidsskr.Farm., (43):249-54
- Nishikava, K. et K. Tabata, Studies on the toxicity of heavy metals to aquatic animals and the factors to decrease the toxicity. III. On the low toxicity of some heavy metal complexes to aquatic animals. Bull.Tokai reg.Fish.Res.Lab., (58):233-41
- Oseid, D. et Ll.L. Smith, Swimming endurance and resistance to copper and malathion of bluegills treated by long-term exposure to sublethal levels of hydrogen sulfide. Trans.Am.Fish.Soc., (101):620-5

EIFAC/T27

- Pagenkopf, G.K., R.C. Russo et R.V. Thurston, Effect of complexation on toxicity of copper to fishes. 1974 J.Fish.Res.Bd Can., (31):462-5
- Paul, R.M., Water pollution: a factor modifying fish populations in Pacific coast streams. Sci.Monthly, 1952 N.Y., (74):14-23
- Prescott, G.W., Objectionable algae with reference to killing of fish and other animals. Hydrobiologia, 1948 (1):1-13
- Rehboldt, R., G. Bida et B. Nerrie, Acute toxicity of copper, nickel and zinc ions to some Hudson river fish species. Bull.envir.Contam.Toxicol., (6):445-8
- Rehboldt, R. et al., The effect of increased temperature upon the acute toxicity of some heavy metal ions. Bull.envir.Contam.Toxicol., (8):91-6
- Saunders, R.L. et J.B. Sprague, Effects of copper-zinc mining pollution on a spawning migration of Atlantic salmon. Water Res., (1):419-32
- Semčuk, V.R. et B.S. Avdošev, Nakaplenkije medi v organach i tkanijach karpov pri skormlivani im kombikarma z dobavlenijem ammikata medi. Copper concentration in organs and tissues of carp fed with food mixtures containing copper ammicat. Ryb.Khoz.Kiev., (14):25-8
- Shaw, T.L. et V.M. Brown, Heavy metals and the fertilization of rainbow trout eggs. Nature, Lond., 1971 230-51
- _____, The toxicity of some forms of copper to rainbow trout. Water Res., (8):377-92
1974
- Sillen, L.G. et A.E. Martell, Stability constants of metal-ion complexes. Special publication No. 17. 1964 London, The Chemical Society.
- Solbé, J.F. de L.G. et V.A. Cooper, Studies on the toxicity of copper sulphate to stone loach (Noemacheilus barbatulus (L)). Water Res., (in press)
- Sprague, J.B., Lethal concentrations of copper and zinc for young Atlantic salmon. J.Fish.Res.Bd Can., 1964a (21):17-26
- _____, Avoidance of copper-zinc solutions by young salmon in the laboratory. J.Wat.Pollut. Control Fed., (36):990-1004
1964b
- _____, Promising anti-pollutant: chelating agent NTA protects fish from copper and zinc. 1968 Nature, Lond., (220):1345-6
- Sprague, J.B. et B.A. Ramsay, Lethal level of mixed copper-zinc solutions for juvenile salmon. 1965 J.Fish.Res.Bd Can., (22):425-32
- Steeman-Nielsen, E., L.K. Nielson et S. Wiium-Andersen, The effect of deleterious concentrations of copper on the photosynthesis of Chlorella pyrenoidosa. Physiologia Pl., (22):1121-33
1969
- Steeman-Nielsen, E. et S. Wiium-Andersen, Copper ions as poison in the sea and in freshwater. 1970 Marine Biol., (6):93-7
- Stiff, M.J., The chemical states of copper in polluted freshwater and a scheme of analysis to differentiate them. Water Res., (5):585-99
1971a
- _____, Copper/bicarbonate equilibria in solutions of bicarbonate ion at concentrations similar to those found in natural water. Water Res., (5):171-6
1971b
- Svenska gruvföreningen, Vattenföroreningar från gruvor och anrikningsverk. Forskningsuppgift 196/1960, 1960 Delrapport 1-5 avseende adsorption av metalljoner på grabergsmineral. Stockholm, Stensil. Inst. för mineralberedning (anrikning) KTH
- Tabata, K., Studies on the toxicity of heavy metals to aquatic animals and the factors to decrease the toxicity. II. The antagonist action of hardness components in water on the toxicity of heavy metal ions. Bull.Tokai reg.Fish.Res.Lab., (58):215-32
1969

- Tims, A.M., H. Kleerekoper et J. Matis, Locomotor response of goldfish, channel catfish, and large-mouth bass to a 'copper-polluted' mass of water in an open field. Wat.Resour.Res., 1972 (8):1574-80
- Warnich, S.L. et H.L. Bell, The acute toxicity of some heavy metals to different species of aquatic insects. J.Wat.Pollut.Control Fed., 1969 (41):280-4
- Weber, H., Vergiftungsversuche mit Kupfersulfat an niederen Süßwassertieren. Revue suisse Zool., 1932 (39):275-9
- Whitton, B.A., Toxicity of heavy metals to freshwater algae: a review. Phykos, 1970a (9):116-25
- _____, Toxicity of zinc, copper and lead to Chlorophyta from flowing waters. Arch.Mikrobiol., 1970b (72):353-60
- Wilson, R.C.H., Prediction of copper toxicity in receiving waters. J.Fish.Res.Bd Can., 1972 (29):1500-2
- Windle-Taylor, E., Treatment of storage reservoirs with copper sulphate. Forty-first Report on the Results of the Bacteriological, Chemical and Biological Examination of the London Waters for the Years 1963-1964. London, Metropolitan Water Board, pp. 52-5
- Zitko, V., W.V. Carson et W.G. Carson, Prediction of incipient lethal levels of copper to juvenile Atlantic salmon in the presence of humic acid by cupric electrode. Bull.envir.Contam.Toxicol., 1973 (10):265-71

Documents publiés dans la présente série

- EIFAC/T1 Critères de qualité des eaux pour les poissons d'eau douce européens. Rapport sur les solides finement divisés et les pêches intérieures (1964).
- EIFAC/T2 Maladies des poissons. Notes présentées à la troisième session de la CECPI par J. Heyl, H. Mann, C.J. Rasmussen et A. van der Struik (Autriche, 1964).
- EIFAC/T3 Alimentation dans l'élevage de la truite et du saumon. Communications présentées à un symposium, quatrième session de la CECPI (Belgrade, 1966).
- EIFAC/T4 Critères de qualité des eaux pour les poissons d'eau douce européens. Rapport sur les valeurs extrêmes du pH et les pêches intérieures (1968).
- EIFAC/T5 Organisation de l'administration des pêches intérieures en Europe, par Jean-Louis Gaudet (Rome, 1968).
- EIFAC/T6 Critères de qualité des eaux pour les poissons d'eau douce européens. Rapport sur la température de l'eau et les pêches intérieures basé essentiellement sur la documentation slave (1968).
- EIFAC/T7 Evaluation économique de la pêche sportive dans les eaux continentales, par Ingemar Norling (Suède, 1968).
- EIFAC/T8 Critères de qualité des eaux pour les poissons d'eau douce européens. Références bibliographiques sur les effets de la température de l'eau sur le poisson (1969).
- EIFAC/T9 Récents développements dans la nutrition de la carpe et de la truite. Communications présentées à un symposium, cinquième session de la CECPI (Rome, 1968).
- EIFAC/T10 Etude comparée des mesures législatives et administratives régissant les échanges internationaux de poissons vivants et d'œufs de poisson, par F.B. Zenny, Service de législation de la FAO (Rome, 1969).
- EIFAC/T11 Critères de qualité des eaux pour les poissons d'eau douce européens. Rapport sur l'ammoniaque et les pêches intérieures (Rome, 1970).
- CECPI/T12 Aliments du saumon et de la truite et leur distribution (1973).
- EIFAC/T13 Eléments de la théorie de détermination de l'âge des poissons d'après les écailles. Le problème de validité (1971).
- EIFAC/T14 Consultation de la CECPI sur les engins et techniques de pêche à l'anguille (Rome, 1971).
- CECPI/T15 Critères de qualité des eaux pour les poissons d'eau douce européens. Rapport sur les phénols monohydratés et les poissons d'eau douce (1973).
- EIFAC/T16 Symposium sur la nature et l'étendue des problèmes de pollution des eaux affectant les pêches continentales en Europe. Synthèse des rapports nationaux (1972).
- CECPI/T17 Rapport du symposium sur les principales maladies transmissibles des poissons en Europe et la lutte contre celles-ci, organisé par la FAO/CECPI avec le soutien de l'OIE (Rome, 1973).
- CECPI/T17
Suppl. 1 Les principales maladies transmissibles des poissons en Europe et en Amérique du Nord: examen de mesures nationales et internationales sur la lutte contre ces maladies, par P.E. Thompson, W.A. Dill et G. Moore (1973).
- EIFAC/T17
Suppl. 2 Symposium sur les principales maladies transmissibles des poissons en Europe et la lutte contre celles-ci: exposés des groupes et communications apparentées (1973).
- CECPI/T18 Le rôle instrumental de l'administration dans la lutte contre la pollution des eaux, par G.K. Moore (Rome, 1973).
- CECPI/T19 Critères de qualité des eaux pour les poissons d'eau douce européens. Rapport sur l'oxygène dissous et les pêches intérieures (Rome, 1973).
- CECPI/T20 Critères de qualité des eaux pour les poissons d'eau douce européens. Rapport sur le chlore et les poissons d'eau douce (1973).
- CECPI/T21 Critères de qualité des eaux pour les poissons d'eau douce européens. Rapport sur le zinc et les poissons d'eau douce (1973).
- CECPI/T22 Diagnose écologique en cours d'eau à salmonidés. Méthode et exemple, par R. Cuinat *et al.* (1975).
- EIFAC/T23
(Fr) Rapport du Symposium sur les méthodes de prospection, de surveillance et d'évaluation des ressources ichtyologiques dans les lacs et grands cours d'eau (1974).
- EIFAC/T23
Suppl. 1 Symposium sur les méthodes de prospection, de surveillance et d'évaluation des ressources ichtyologiques dans les lacs et grands cours d'eau — Exposés des groupes et communications apparentées, Vol. I et II (Rome, 1975).
- CECPI/T23
(bil.)
- EIFAC/T24 Rapport sur les tests de toxicité sur les poissons (Rome, 1976).
- EIFAC/T25
(bil.) Workshop on controlled reproduction of cultivated fishes. Report and relevant papers/ Réunion sur la reproduction contrôlée des poissons d'élevage. Rapport et communications apparentées (1976).
- EIFAC/T26
(bil.) Second European consultation on the economic evaluation of sport and commercial fisheries. Report and relevant papers (with the collaboration of the Ministry of Agriculture of Sweden)/ Deuxième consultation européenne sur l'évaluation économique de la pêche sportive et commerciale. Rapport et communications apparentées (avec la collaboration du Ministère de l'Agriculture de Suède) (in preparation/à paraître).
- EIFAC/T27 Critères de qualité des eaux pour les poissons d'eau douce européens. Rapport sur le cuivre et les poissons d'eau douce (1976).
- EIFAC/T28
(bil.) Joint ICES/EIFAC Symposium on eel research and management (*Anguilla* spp.). Report/ Symposium conjoint CIEM/CECPI sur la recherche et l'exploitation des anguilles (*Anguilla* spp.). Rapport (1976).

