

RAPPORT D'ÉTUDE
N°06CR014.doc

01/02/2006

Détermination de concentrations prédites sans effet pour les organismes aquatiques (PNEC_{aqua}) pour les substances de la liste II de la Directive 76/464/CEE - Substances traitées en 2005

Partie II: Substances inorganiques (23 substances).

Détermination de concentrations prédites sans effet pour les organismes aquatiques (PNEC_{aqua}) pour les substances de la liste II de la Directive 76/464/CEE - Substances traitées en 2005

Partie II: Substances inorganiques (23 substances).

Verneuil-en-Halatte, Oise

Client :

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable - Direction de l'Eau
20, avenue de Ségur
75302 PARIS 07 SP

Liste des personnes ayant participé à l'étude :

Alvarez, C.
Bonnomet, V.
Bouyé, F

PRÉAMBULE

Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

| | Rédaction | Vérification | Approbation |
|----------------|---|---|-------------------------------------|
| NOM | C. ALVAREZ F. BOUYE | E. THYBAUD | A. MORIN |
| Qualité | Ingénieurs à l'unité Evaluation des Risques Ecotoxicologiques | Responsable de l'unité Evaluation des Risques Ecotoxicologiques | Coordinatrice des programmes Eau |
| Visa | | | |

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|-----------|
| RESUME | 5 |
| INTRODUCTION | 7 |
| 1. PROPRIETES DES 23 SUBSTANCES | 8 |
| 1.1 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES..... | 8 |
| 1.2 GENERALITES ET CARACTERISTIQUES | 13 |
| 1.2.1 Ammoniac..... | 14 |
| 1.2.2 Antimoine..... | 15 |
| 1.2.3 Argent..... | 16 |
| 1.2.4 Arsenic..... | 17 |
| 1.2.5 Baryum | 18 |
| 1.2.6 Béryllium..... | 19 |
| 1.2.7 Bore..... | 20 |
| 1.2.8 Chrome..... | 22 |
| 1.2.9 Cobalt | 23 |
| 1.2.10 Cuivre..... | 24 |
| 1.2.11 Cyanures..... | 26 |
| 1.2.12 Etain | 28 |
| 1.2.13 Fluorures | 29 |
| 1.2.14 Molybdène..... | 30 |
| 1.2.15 Nitrite..... | 30 |
| 1.2.16 Phosphore..... | 31 |
| 1.2.17 Sélénium | 33 |
| 1.2.18 Tellure | 34 |
| 1.2.19 Thallium..... | 35 |
| 1.2.20 Titane | 36 |
| 1.2.21 Uranium..... | 37 |
| 1.2.22 Vanadium | 37 |
| 1.2.23 Zinc | 38 |
| 2. METHODOLOGIES DE DETERMINATION DES PNECS | 40 |
| 2.1 Cas des inorganiques évalués ou en cours d'évaluation..... | 40 |
| 2.2 Cas des inorganiques non encore évalués | 41 |
| 2.2.1 Cas des métaux disposant de peu de données d'écotoxicité chronique.. | 43 |

| | |
|--|------------|
| 2.2.2 Cas des métaux disposant d'un large ensemble de données d'écotoxicité chronique..... | 44 |
| 3. DERIVATION DES PNECS POUR LES INORGANIQUES..... | 45 |
| 3.1 Ammoniac..... | 46 |
| 3.2 Antimoine..... | 48 |
| 3.3 Argent..... | 48 |
| 3.4 Arsenic..... | 50 |
| 3.5 Baryum..... | 51 |
| 3.6 Béryllium..... | 52 |
| 3.7 Bore..... | 54 |
| 3.8 Chrome..... | 55 |
| 3.9 Cobalt..... | 56 |
| 3.10 Cuivre..... | 58 |
| 3.11 Cyanures..... | 60 |
| 3.12 Etain..... | 61 |
| 3.13 Fluorures..... | 62 |
| 3.14 Molybdène..... | 63 |
| 3.15 Nitrites..... | 64 |
| 3.16 Phosphore..... | 65 |
| 3.17 Sélénium..... | 68 |
| 3.18 Tellure..... | 70 |
| 3.19 Thallium..... | 70 |
| 3.20 Titane..... | 73 |
| 3.21 Uranium..... | 74 |
| 3.22 Vanadium..... | 75 |
| 3.23 Zinc..... | 76 |
| 4. APPLICATIONS..... | 77 |
| 4.1 PRINCIPE DU RISQUE TOTAL..... | 77 |
| 4.2 PRISE EN COMPTE DE LA BIODISPONIBILITE..... | 77 |
| 4.3 PRINCIPE DU RISQUE AJOUTE..... | 78 |
| I. ANNEXE 1 : DONNEES D'ECOTOXICITE CHRONIQUE POUR LES ORGANISMES AQUATIQUES..... | 81 |
| II. ANNEXE 2 : CRITERES DE QUALITE DE L'EAU EXISTANT POUR LES 23 SUBSTANCES..... | 103 |
| 5. BIBLIOGRAPHIE..... | 109 |

RESUME

Ce rapport présente les valeurs de concentrations sans effet prévisible pour Les organismes aquatiques (PNECaqua) déterminées pour l'ensemble des 23 substances inorganiques de la liste II de la Directive 76/464/CEE.

Ces PNECs représentent des valeurs seuil en dessous desquelles, la substance considérée ne devrait pas avoir d'effets indésirables sur l'ensemble du compartiment aquatique. Leur calcul dépend de la quantité et de la qualité des données écotoxicologiques disponibles dans la littérature (voir la méthodologie, partie 2).

Par ailleurs, sont également exposées dans ce rapport les propriétés physico-chimiques des 23 substances et des composés pour lesquels des données d'écotoxicité étaient disponibles. Enfin, le devenir dans l'environnement de ces substances ainsi que leur bioaccumulation chez les organismes aquatiques sont présentés.

Une synthèse des valeurs de PNECs dérivées pour les 23 substances est présentée dans le Tableau 0.1 ci-dessous

Tableau 0.1 : Concentrations Sans Effet Prévisible pour l'environnement (PNEC) dérivées pour les 23 substances inorganiques

| Elément | Symbole | N° CAS | PNECaqua (µg/L) |
|------------------|-----------------|---------------|---------------------------------------|
| Ammoniac | NH ₃ | 7664-41-7 | 67.5 µg N/L |
| Antimoine | Sb | 7440-36-0 | 113 |
| Argent | Ag | 7440-22-4 | 0.05 |
| Arsenic | As | 7440-38-2 | 4.2 |
| Baryum | Ba | 7440-41-7 | 58 |
| Béryllium | Be | 7440-39-3 | 0.04 |
| Bore | B | 7440-42-8 | 218.5 |
| Chrome | Cr | 7440-47-3 | Cr (VI)= 3.4 Cr (III)= 4.7 |
| Cobalt | Co | 7440-48-4 | 0.28 |
| Cuivre | Cu | 7440-50-8 | 1.4 |
| Cyanures | CN | 57-12-5 | 0.57 |
| Etain | Sn | 7440-31-5 | 1.52 |
| Fluorures | F | 16984-48-8 | 370 |
| Molybdène | Mo | 7439-98-7 | 6.7 |
| Nitrite | NO ₂ | 14797-65-0 | 6 µg N/L |

| | | | | |
|------------------|------------------------------|----------------|------------|---|
| Phosphore | Phosphore Total | P | 7723-14-0 | <ul style="list-style-type: none"> milieu ultra-oligotrophe (<4µg PT /L) : NQ = 6 µg PT/L milieu oligotrophe (4-10 µg PT_i /L) : NQ = 15 µg PT/L milieu mésotrophe (10-20 µg PT /L) : NQ = 30 µg PT/L milieu méso-eutrophe (20-35 µg PT/L) : NQ = 52.5 µg PT/L milieu eutrophe (35–100 µg PT/L) : NQ = 150 µg PT/L |
| | Phosphore élémentaire | P ₄ | | 0.007 |
| Sélénium | | Se | 7782-49-2 | 0.95 |
| Tellure | | Te | 13494-80-9 | Manque de donnée |
| Thallium | | Tl | 7440-28-0 | 0.1 |
| Titane | | Ti | 7440-32-6 | 2 |
| Uranium | | U | 7440-61-1 | 0.3 |
| Vanadium | | V | 7440-62-2 | 0.82 |
| Zinc | | Zn | 7440-66-6 | Dureté < 24 mg CaCO₃/L : 3.1 Dureté > 24 mgCaCO₃/L : 7.8 |

L'annexe II présente pour ces 23 substances, les critères de qualité de l'eau déterminés à ce jour par d'autres pays.

INTRODUCTION

Contexte général

Les milieux aquatiques continentaux sont des écosystèmes particulièrement exposés aux perturbations d'origine anthropique et notamment aux pollutions par de nombreuses substances chimiques. A ce jour, la contamination et l'impact de beaucoup de ces polluants sur la structure et le fonctionnement des écosystèmes aquatiques reste inconnu.

Le contrôle de la pollution des eaux a été initié par la Directive 76/464/CEE¹ du 4 mai 1976 qui définit deux listes de substances polluantes. Les Etats Membres doivent prendre des mesures pour éliminer la pollution des eaux par les substances dangereuses de la Liste I (132 substances); ces actions devaient être directement proposées par la Commission Européenne et déclinées dans des "directives-filles". La pollution des eaux par les substances de la Liste II doit être quant à elle réduite, et les mesures à prendre sont laissées à la responsabilité des Etats membres (art. 2 et 7). Cela implique notamment de mettre en place une surveillance de la qualité des masses d'eau et de définir des normes de qualité, concentrations seuils en substances polluantes au delà desquelles on considère qu'il existe un risque pour le milieu naturel, et au delà desquelles des actions doivent être entreprises.

En 2005, la Direction de l'Eau (DE) du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD) a mis en place un programme d'inventaire national des substances polluantes présentes dans les milieux aquatiques.

La liste I de la Directive 76/464/CEE est maintenant abrogée par la liste des substances prioritaires incluses à l'annexe X de la Directive Cadre sur l'Eau. Les normes de qualité pour ces substances prioritaires devraient être définies au niveau européen par la Commission après contributions et avis des Etats membres. L'annexe VIII de la Directive Cadre sur l'Eau propose par ailleurs une liste indicative d'autres substances ("substances polluantes") dont les programmes de réduction de pollution sont laissés à la responsabilité des Etats Membres. Cela oblige notamment les Etats à définir des normes de qualité et des limites d'émission pour les substances polluantes jugées pertinentes au niveau national. Cela représente potentiellement des milliers de substances. La liste II de la Directive 76/464/CEE, amenée à 139 substances, constitue la base minimale de cette liste de substances polluantes.

¹ Directive 76/464/CEE du Conseil, du 4 mai 1976, concernant la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique de la Communauté. JO n° L 129 du 18/05/1976 p. 0023 – 0029.

En 2005, l'INERIS a déterminé ou révisé des normes de qualité de l'eau pour 23 substances inorganiques appartenant à la liste II, à savoir : 18 métaux et métalloïdes, les composés phosphorés, les cyanures, les fluorures, l'ammoniac et les nitrites. Le mercure, le plomb, le cadmium et le nickel n'ont pas été considérés car il s'agit de substances pertinentes de la DCE pour lesquelles des travaux sont en cours de réalisation au niveau européen.

La quantité importante de données d'écotoxicité disponibles pour les inorganiques impose d'adopter une méthodologie différente de celle utilisée pour les substances organiques traitées précédemment. Cette méthodologie est détaillée au paragraphe 1.2. Une validation exhaustive de l'ensemble des données disponibles n'a pas été possible. L'INERIS a pris en compte les évaluations des risques existantes : programmes sur les substances existantes UE (règlement CEE 793/93) ou OCDE, évaluation des risques précédemment réalisées par d'autres pays ou organisations, etc.

1. PROPRIETES DES 23 SUBSTANCES

1.1 PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES

Dans ce rapport, l'ensemble des substances inorganiques à l'étude est présenté par ordre alphabétique. Le tableau ci-dessous répertorie non seulement les propriétés physico-chimiques de ces 23 substances mais également celles de leurs composés pour lesquels des données écotoxicologiques sont disponibles. En effet, la majorité des métaux et métalloïdes étant insolubles sous forme élémentaire, des sels solubles sont généralement utilisés lors des essais d'écotoxicité.

Ainsi, chaque substance est identifiée par sa formule brute et son numéro CAS (Numéro d'enregistrement des *Chemical Abstracts Services*). Les propriétés physico-chimiques répertoriées dans le Tableau 1.1 proviennent essentiellement de HSDB 2005 mais également de publications indépendantes ou d'évaluations des risques européennes. Pour chaque substance sont présentés :

- ✓ masse molaire (masse d'une mole de la substance),
- ✓ point de fusion (température de passage de la substance de l'état solide à l'état liquide),
- ✓ point d'ébullition (température de passage de la substance de l'état liquide à l'état gazeux),
- ✓ densité (rapport de la masse d'un volume quelconque d'une substance à la masse d'un volume égal d'eau),
- ✓ pression de vapeur (pression à laquelle il y a équilibre entre les phases gazeuse et liquide/solide d'une substance),
- ✓ solubilité (concentration massique de la substance dans l'eau à saturation).

Tableau 1.1 : Données physico-chimiques des 23 éléments et de leurs composés

| Elément | Substance | Formule moléculaire | CAS | Etat physique | Masse molaire (g/mol) | Point de fusion (°C) | Point d'ébullition (°C) | Densité (g/cm ³) | Pression de vapeur (Pa) | Solubilité dans l'eau (g/L) |
|------------------|-------------------------|---|------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|--|------------------------------|-------------------------|---|
| Ammoniac | Ammoniac | NH ₃ | 7664-41-7 | Gaz incolore | 17.03 | -77.74 | -33.4 | 0.7 | 10E+6 (à 25 °C) | 529 (à 20 °C) |
| | Antimoine | Sb | 7440-36-0 | Solide gris-argent | 121.8 | 630 | 1635 | 6.7 | 133 (à 886 °C) | Insoluble |
| Antimoine | Trioxyde de diantimoine | Sb ₂ O ₃ | 1309-64-4 | Poudre blanche | 228 | 655 | 1425 | 5.5 | 133 (à 574 °C) | 1.97E-2 – 2.87E-2 (à 25 °C) |
| | Trichlorure d'antimoine | SbCl ₃ | 10025-91-9 | Poudre jaune | 291.5 | 73.4 | 223.5 | 3.1 | 133 (à 49.2 °C) | 100 (à 25 °C) |
| Argent | Argent | Ag | 7440-22-4 | Solide blanc mailleable | 107.7 | 960.5 | 2212 | 10.5 | 133 (à 886 °C) | Insoluble |
| | Nitrate d'argent | AgNO ₃ | 7761-88-8 | Solide | 169.89 | 212 | Se décompose à 440°C | 4.35 | Pas applicable | 2160 (à 25 °C) |
| | Sulfure de diargent | Ag ₂ S | 21548-73-2 | Solide gris-noir | 247.8 | 825 | Se décompose à 810°C | 7.3 | Pas applicable | Insoluble |
| | Chlorure d'argent | AgCl | 7783-90-6 | Solide blanc | 143.34 | 455 | 1550 | 5.6 | 133 (à 912 °C) | 1.93E-3 (à 25 °C) |
| | Arsenic | As | 7440-38-2 | Solide gris-noir | 74.92 | Se sublime à 614 °C | Se sublime à 614 °C | 5.8 | 1 Pa à 280 °C | Insoluble |
| Arsenic | Trioxyde d'arsenic | As ₂ O ₃ | 1327-53-3 | Cristaux blancs | 197.8 | 313 | 460 | 3.9 | 2.5E-04 (à 25 °C) | 17 (à 16 °C) |
| | Pentoxyde d'arsenic | As ₂ O ₅ | 1303-28-2 | Poudre blanche | 229.8 | Se sublime à 300 °C | Se sublime à 300 °C | 4.3 | 0.03 (à 25 °C) | 2300 (à 16 °C) |
| | Baryum | Ba | 7440-41-7 | Solide blanc-jaune | 137.33 | 727 | 1897 | 3.5 | 1 (à 638 °C) | Réaction violente et libération de H ₂ |
| Baryum | Chlorure de Baryum | BaCl ₂ | 10361-37-2 | Cristaux blancs | 208.23 | 962 | 1560 | 3.9 | 590 (à 1435 °C) | 375 (à 26 °C) |
| | Nitrate de baryum | Ba(NO ₃) ₂ | 10022-31-8 | Cristaux blancs | 261.34 | 590 | Se décompose | 3.2 | n.d | 87 (à 20 °C) |
| | Béryllium | Be | 7440-39-3 | Solide gris-blanc | 9.012 | 1287 | 2471 | 1.8 | 1333.22 (à 1860°C) | Faiblement soluble |
| Béryllium | Sulfate de béryllium | BeSO ₄ | 13510-49-1 | Cristaux incolores | 105.07 | Se décompose à 500 °C | n.d | 2.4 | Non disponible | 425 (à 25°C) |
| | Nitrate de béryllium | Be(NO ₃) ₂ | 13597-99-4 | Solide blanc | 133.03 | 60.5 | 142 | 1.6 | Non disponible | Très soluble |
| Bore | Bore | B | 7440-42-8 | Solide | 10.81 | 2300 | 2550 | 2.4 | 1.58 (à 2140 °C) | Insoluble |
| | Borax | Na ₂ B ₄ O ₇ | 1303-96-4 | Cristaux blancs | 381.373 | 75 | Devient anhydre à 320 °C | 1.7 | Négligeable à 20 °C | 59.3 (à 25°C) |
| | Acide borique | H ₃ BO ₃ | 10043-35-3 | Cristaux incolores | 61.83 | 171 | Pertes de 1.5 H ₂ O à 300 °C ; se transforme en oxyde de bore | 1.4 | Négligeable à 20 °C | 63.5 (à 30°C) |
| | Tétraborate de sodium | Na ₂ B ₄ O ₇ | 1330-43-4 | Granules gris | 201.22 | 742 | Se décompose à 1 575 | 2.4 | Négligeable à 20 °C | 87.9 (à 40°C) |

| Elément | Substance | Formule moléculaire | CAS | Etat physique | Masse molaire (g/mol) | Point de fusion (°C) | Point d'ébullition (°C) | Densité (g/cm ³) | Pression de vapeur (Pa) | Solubilité dans l'eau (g/L) |
|------------------|--------------------------------|--|------------|-----------------------------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------|---|
| Chrome | Chrome | Cr | 7440-47-3 | Cristaux gris | 52 | 1900 | 2642 | 7.1 | n.d | Insoluble |
| | Trioxyde de chrome | CrO ₃ | 1333-82-0 | Cristaux rouges | 100 | 196 | Se décompose à 250 °C | 2.7 | n.d | 1667 (à 20 °C) |
| | Chromate de sodium | Na ₂ CrO ₄ | 7775-11-3 | Cristaux jaunes | 162 | 792 | Pas applicable | 2.7 | n.d | 530 (à 20 °C) |
| | Dichromate de sodium | Na ₂ Cr ₂ O ₇ | 10588-01-9 | Cristaux rouges | 262 | 356.7 | Se décompose à 400 °C | 2.5 | n.d | 2355 (à 20 °C) |
| | Dichromate de potassium | K ₂ Cr ₂ O ₇ | 7778-50-9 | Cristaux rouges | 294 | 398 | Se décompose à 500 °C | 2.7 | n.d | 115 (à 20 °C) |
| | Dichromate d'ammonium | (NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ | 7789-09-5 | Cristaux rouges | 252 | Se décompose à 180 °C | Se décompose à 180 °C | 2.2 | n.d | 360 (à 20 °C) |
| Cobalt | Cobalt | Co | 7440-48-4 | Cristaux gris | 58.93 | 1495 | 2927 | 8.9 | 1 (à 1517 °C) | Insoluble |
| | Chlorure de cobalt | CoCl ₂ | 7646-79-9 | Cristaux bleus | 129.84 | 724 | 1049 | 3.4 | 10 ⁴ (à 818 °C) | 530 (à 20°C) |
| | Sulfate de cobalt | CoSO ₄ | 10124-43-3 | Cristaux bleus | 154.99 | 735 | n.d | 3.7 | n.d | 330 (à 20°C) |
| | Nitrate de cobalt | Co(NO ₃) ₂ | 10141-05-6 | Cristaux rouges | 182.97 | Se décompose à 100 °C | Se décompose à 100 °C | 2.5 | n.d | Soluble |
| | Cuivre | Cu | 7440-50-8 | Solide rouge | 63.55 | 1083 | 2595 | 8.9 | 10 ⁴ (à 1980°C) | Insoluble |
| | Sulfate de cuivre | CuSO ₄ | 7758-98-7 | Cristaux blanc-gris | 159.6 | Se décompose en CuO à 600 °C | Se décompose en CuO à 600 °C | 2.3 | Négligeable | 266 (à 20 °C) |
| Cuivre | Oxyde de cuivre | CuO | 1317-38-0 | Cristaux marron-noirs | 97.6 | Se décompose en CuO à 332 °C | Se décompose en CuO à 332°C | 5.9 | Négligeable | A 20 °C : pH 4.0: S > 28.6 pH 6.6: S > 6.39E-3 pH 9.8: S = 5.39E-4 |
| | Oxyde de dicuivre | Cu ₂ O | 1317-39-1 | Cristaux marrons | 143.09 | 1026 - 1325 | 1026 | 6.3 | Négligeable | A 20 °C : pH 5.1-5.5: S > 0.23 pH 9: S < 1.0E-5 pH 6: S = 3.94E-4 |
| | Trihydroxychlorure de dicuivre | Cu ₂ C(OH) ₃ | 1332-65-6 | Cristaux verts | 213.6 | Se décompose à 240 °C | Se décompose à 240 °C | 3.6 | Négligeable | A 20 °C : pH 3.1: S > 101 pH 6.6: S > 1.19E-3 pH 10.1: S = 5.3E-4 |
| | Cyanure d'hydrogène | HCN | 74-90-8 | Liquide incolore (gaz à > 25.6°C) | 27.03 | -13.4 | 25.6 | 0.7 | 83000 (à 20°C) | 1000 (à 25 °C) |
| | Cyanure de sodium | NaCN | 143-33-9 | Solide cristallisé | 49 | 563 | 1496 | 1.6 | 133.3 (à 817°C) | 820 (à 35°C) |
| | Cyanure de potassium | KCN | 151-50-8 | Solide cristallisé | 65.11 | 634 | n.d | 1.6 | n.d | 716 (à 25°C) |
| Etain | Etain | Sn | 7440-31-5 | Solide blanc argenté | 118.7 | 231.9 | 2260 | 6.6 | 133 (à 1462 °C) | Insoluble |
| | Dichlorure d'étain | SnCl ₂ | 7772-99-8 | Solide blanc | 189.6 | 246 | 623 | 2.7 | 3300 (à 427.9 °C) | 900 (à 20 °C) |
| | Tétrachlorure d'étain | SnCl ₄ | 7646-78-8 | Liquide | 260.52 | -33 | 114.15 | 2.3 | 2399.8 (à 0 °C) | Soluble |
| | Fluorure d'hydrogène | HF | 7664-39-3 | Liquide / gazeux | 20 | -83 | 19.5 | 0.99 | 1E+5 (à 20 °C) | Miscible en toutes proportions |
| Fluorures | Fluorure de sodium | NaF | 7681-49-4 | Solide | 42 | 993 | 1700 | 2.8 | 133 (à 1077 °C) | 43 (à 25 °C) |

| Elément | Substance | Formule moléculaire | CAS | Etat physique | Masse molaire (g/mol) | Point de fusion (°C) | Point d'ébullition (°C) | Densité (g/cm ³) | Pression de vapeur (Pa) | Solubilité dans l'eau (g/L) |
|------------------------|-----------------------------------|---|------------|---|-----------------------|-----------------------|-------------------------|------------------------------|--|-----------------------------|
| Molybdène | Fluorure de calcium | CaF ₂ | 7789-75-5 | Solide | 120.4 | 1403 | 2500 | 3.2 | 1013 (à 2100 °C) | 1.7E-2 (à 25 °C) |
| | Molybdène | Mo | 7439-98-7 | Solide noir argenté | 95.94 | 2617 | 4639 | 10.2 | n.d | Insoluble |
| | Trioxyde de molybdène | MoO ₃ | 1313-27-5 | Cristaux incolores, blancs ou jaunâtres | 143.95 | 795 | 1155 | 4.7 | n.d | 1 (à 18 °C) |
| | Molybdate de sodium | Na ₂ MoO ₄ | 7631-95-0 | Solide | 205.92 | 349.84 | 828* | n.d | n.d | 650 (à 25 °C) |
| Nitrite | Molybdate d'ammonium tétrahydraté | Mo ₇ O ₂₄ (NH ₄) ₆ | 12027-67-7 | Cristaux incolores, jaunes ou verts | 1163.89 | n.d | n.d | n.d | n.d | 430 |
| | Nitrite | NO ₂ | 14797-65-0 | | 46 | n.d | n.d | n.d | n.d | n.d |
| | Nitrite de sodium | NaNO ₂ | 7632-00-0 | Poudre jaunâtre | 69 | 271 | Se décompose à 320 °C | 2.2 | 9.9E-19 | 120 (à 20 °C) |
| | Phosphore élémentaire | P ₄ | 7723-14-0 | Solide cristallin incolore | 123.9 | 44.1 | 282 | 1.8 | 3.466 | 4.1 (à 25 °C) |
| Phosphore total | Acide phosphorique | H ₃ PO ₄ | 7664-38-2 | Liquide / solide incolore | 98 | 42.35 | Se décompose à 213 °C | 1.8 | 3.8 | 5800 |
| | Sélénium | Se | 7782-49-2 | Solide | 78.9 | 221 | 685 | 4.8 | 0.1 (à 20 °C) | Insoluble |
| Sélénium | Dioxyde de sélénium | SeO ₂ | 7446-08-4 | Poudre jaunâtre | 110.96 | 340 | Se sublime à 315 °C | 3.95 | 133 (à 157 °C) | 400 (à 20 °C) |
| | Sélénite de sodium | Na ₂ SeO ₃ | 10102-18-8 | Solide blanc | 172.94 | Se décompose à 710 °C | Se décompose à 710 °C | 3.1 | n.d | 850 (à 20 °C) |
| | Sélénate de sodium | Na ₂ SeO ₄ | 13410-01-0 | Solide blanc | 188.95 | n.d | n.d | 3.1 | n.d | 840 (à 35 °C) |
| | Sélénure d'hydrogène | H ₂ Se | 7783-07-5 | Gaz incolore | 80.98 | -65.7 | -41.3 | 2.1 | 9.6E+5 (à 20 °C) | 270 (à 22.5 °C) |
| | Oxychlorure de sélénium | SeOCl ₂ | 7791-23-3 | Liquide jaunâtre | 165.87 | 8.5 | 180 | 2.4 | 133 (à 34.8 °C) | n.d |
| Tellure | Tellure | Te | 13494-80-9 | Cristaux gris-blancs | 127.60 | 449.8 | 989.9 | 6.2 | Entre 511°C et 835°C; logP 3.725-(-5960.2/T) | Insoluble |
| | Dioxyde de tellure | TeO ₂ | 7446-07-3 | Solide cristallin, blanc | 159.60 | 733 | 1245 | 5.7 | n.d | n.d |
| Thallium | Thallium | Tl | 7440-28-0 | Solide blanc-bleu | 204.38 | 304 | 1473 | 11.8 | 188E-23 (à 25 °C) | Insoluble |
| | Sulfate de thallium | Tl ₂ SO ₄ | 7446-18-6 | Cristaux blancs | 504.83 | 632 | n.d | 6.8 | n.d | 48.59 (à 20 °C) |
| | Chlorure de thallium | TlCl | 7791-12-0 | Cristaux blancs | 239.84 | 430 | 720 | 7 | n.d | 3.4 (à 20 °C) |
| | Nitrate de thallium | TlNO ₃ | 10102-45-1 | Cristaux blancs | 266.39 | 206 | 430 | 5.6 | n.d | 87.6 (à 20 °C) |
| | Acétate de thallium | TlC ₂ H ₃ O ₂ | 563-68-8 | Cristaux blancs | 263.428 | 131 | n.d | 3.7 | n.d | Très soluble |

| Elément | Substance | Formule moléculaire | CAS | Etat physique | Masse molaire (g/mol) | Point de fusion (°C) | Point d'ébullition (°C) | Densité (g/cm ³) | Pression de vapeur (Pa) | Solubilité dans l'eau (g/L) |
|-----------------|--------------------------|--|------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|------------------------------|-------------------------|-----------------------------|
| Titane | Titane | Ti | 7440-32-6 | Solide brillant gris-noir | 47.9 | 1668 | 3287 | 4.5 | n.d | Insoluble |
| | Trifluorure de titane | TiF ₃ | 13470-08-1 | Cristaux violets | 85.7 | 1200 | 1400 | 3.4 | n.d | Moderément soluble |
| | Dichlorure de titane | TiCl ₂ | 1271-19-8 | Cristaux rouge-orange | 248.9 | 289 | n.d | 1.6 | n.d | Moderément soluble |
| | Trichlorure de titane | TiCl ₃ | 7705-07-9 | Cristaux violets/noirs | 151.2 | 440 | Se décompose à > 440 °C | 2.6 | n.d | Soluble |
| | Tétrachlorure de titane | TiCl ₄ | 7550-45-0 | Liquide jaune | 189.7 | -24.1 | 136.4 | 1.7 | 443 (à 20°C) | Soluble |
| | Dioxyde de titane | TiO ₂ | 13463-67-7 | Cristaux blancs | 79.9 | 1843 | 2500-3000 | 4.2 | n.d | Insoluble |
| Uranium | Sulfate de titane | TiSO ₄ | 13693-11-3 | Poudre verte | 144 | n.d | n.d | n.d | n.d | Insoluble |
| | Uranium | U | 7440-61-1 | Solide brillant blanc | 238 | 1135 | 4131 | 19.1 | Négligeable | Insoluble |
| | Nitrate d'uranyle | UO ₂ (NO ₃) ₂ | 10102-06-4 | Cristaux jaunes | 394 | 60.2 | 118 | 2.8 | n.d | Soluble |
| | Uranyle de sodium | UO ₂ SO ₄ | 1314-64-3 | Cristaux jaunes | 366 | Se décompose à 100 °C | Se décompose à 100 °C | 3.3 | n.d | Soluble |
| | Vanadium | V | 7440-62-2 | Métal gris-argent | 50.9 | 1917 | 3407 | 6.1 | 3.12 (à 1916 °C) | Insoluble |
| | Metavanadate d'ammonium: | NH ₄ VO ₃ | 7803-55-6 | Poudre blanc-jaune | 116.98 | 200 | n.d | 2.3 | n.d | 43.5 (à 18 °C) |
| Vanadium | Pentoxyde de vanadium | V ₂ O ₅ | 1314-62-1 | Poudre jaune-rouge | 181.88 | 690 | Se décompose à 1750 °C | 3.4 | Négligeable | 0.7 |
| | Metavanadate de sodium | NaVO ₃ | 13718-26-8 | Poudre blanche | 121.93 | 630 | n.d | 2.8 | n.d | 211 (à 20 – 25 °C) |
| | Zinc | Zn | 7440-66-6 | Solide | 65.38 | 420 | 908 | 7.1 | 31 (à 450 °C) | Insoluble |
| | Distéarate de zinc | Zn(C ₁₈ H ₃₅ O ₂) ₂ | 557-05-1 | Poudre blanche | 632.34 | 130 | n.d | 7.1 | Négligeable | 9E-4 (à 20°C) |
| | Oxyde de zinc | ZnO | 1314-13-2 | Poudre jaunâtre | 81.38 | 1975 | Se sublime à 1200 °C | 5.6 | Négligeable | 1.6E-3 (à 29°C) |
| | Chlorure de zinc | ZnCl ₂ | 7646-85-7 | Solide blanc | 136.27 | 283 | 732 | 2.9 | 133 (à 428 °C) | 4320 (à 25 °C) |
| Zinc | Sulfate de zinc | ZnSO ₄ | 7733-02-0 | Solide | 161.4 | 600 | Se décompose à 600 °C | 3.5 | Négligeable | 220 (à 20°C) |
| | Phosphate de zinc | Zn ₃ (PO ₄) ₂ | 7779-90-0 | Poudre solide | 458.14 | 900 | n.d | 3.3 | Négligeable | Insoluble |

n.d : donnée non disponible

Selon leurs propriétés physico-chimiques, ces 23 substances inorganiques peuvent être regroupées en différentes catégories :

- ✓ Les métaux : étain, thallium
 - Les métaux de transition : argent, cobalt, cuivre, chrome, molybdène, titane, vanadium, zinc
 - Les alcalino-terreux : baryum, béryllium
- ✓ Les métalloïdes : arsenic, bore, antimoine, tellure
- ✓ Les non-métaux : sélénium, phosphore
- ✓ Autres inorganiques : cyanures, fluorures, nitrites et ammoniac

Les métaux sont des éléments chimiques pouvant former des liaisons métalliques et perdre des électrons pour former des cations. Ce sont en général des solides cristallins denses, malléables et ductiles, et de bons conducteurs thermiques et électriques. La plupart du temps, les métaux sont extraits sous forme minérale plus ou moins cristallisée dans leurs minerais et presque toujours combinés à un ou plusieurs autres éléments. Ils sont souvent présents à l'état naturel sous forme d'oxydes, dans des minerais. Parmi les métaux, on distingue la famille des métaux de transition et les alcalino-terreux.

Les métaux de transition, (nom dû à leur position dans la table périodique des éléments) ont en général une forte densité ainsi qu'une température de fusion et de vaporisation élevée. Ils se caractérisent par leur capacité à former des complexes et des états d'oxydation variables.

Les alcalino-terreux sont les éléments constitutifs de la deuxième colonne du tableau périodique des éléments. Ceux-ci sont caractérisés par une couleur argentée, une faible densité, une grande malléabilité et une bonne conductivité électrique et thermique.

A l'inverse des métaux, les non-métaux se distinguent par leur mauvaise conductivité électrique et thermique, et par le fait qu'ils ne sont ni malléables ni ductiles. Les non-métaux peuvent former des liaisons ioniques avec les métaux.

Les métalloïdes sont des éléments dont les propriétés physiques et chimiques sont intermédiaires entre celles d'un métal et d'un non-métal. La différenciation entre métalloïde et métal prend en compte plusieurs critères, mais la différence majeure réside dans le fait que la plupart des métalloïdes sont des semi-conducteurs plutôt que des conducteurs.

1.2 GENERALITES ET CARACTERISTIQUES

Une présentation générale substance par substance (origine, essentialité, utilisation, etc.) est réalisée dans cette partie ; le comportement dans l'environnement ainsi que le potentiel de bioaccumulation chez les organismes aquatiques de chaque substance sont présentés :

- ✓ **Essentialité** : elle se réfère au caractère essentiel à certains processus biologiques que peuvent avoir certains métaux. Certains éléments métalliques ont la propriété de se fixer sur des protéines et ainsi de modifier la structure moléculaire et le mode d'action de ces dernières. Ces modifications de structure peuvent être essentielles à la bonne fonctionnalité de certaines protéines (enzymes, pigments respiratoires), ou au contraire induire un effet toxique en les inactivant.

- ✓ **Devenir dans l'environnement** : il dépend généralement de la spéciation, c'est-à-dire des formes chimiques sous lesquelles se trouvent les substances dans le milieu. Or, cette spéciation est directement liée aux caractéristiques physico-chimiques du milieu (pH, température, dureté, concentration en matière organique dissoute, etc.). D'autre part, des valeurs de K_p sont précisées lorsque l'information est disponible. Il s'agit du coefficient de partage eau / sol, sédiments ou matières en suspension (MES) permettant de quantifier l'adsorption de la substance dans les sols, sédiments ou MES. Le K_p est le rapport entre la concentration en élément adsorbé sur le sol (ou sédiments, ou MES) et la concentration à l'état dissous dans l'eau à l'équilibre (unité : L/kg).

- ✓ **Bioaccumulation** : elle correspond à l'augmentation de la concentration d'une substance dans un organisme vivant par rapport à sa concentration dans le milieu, en intégrant les apports *via* l'eau, les sédiments, l'air, le sol et la nourriture. La bioaccumulation est estimée par le facteur de bioconcentration (BCF) qui s'obtient par le rapport de la concentration dans l'organisme vivant et de la concentration dans le milieu. Pour les métaux, le BCF ne peut être déterminé que sur la base de données expérimentales (ligne directrice OCDE 305). En effet, les modèles existants qui utilisent les relations de type QSAR (*Quantitative Structure Activity Relationship*) et estiment un BCF à partir du log K_{ow} ne sont valables que pour les substances organiques apolaires et ne sont donc pas applicables aux métaux. Par ailleurs, du fait de l'existence de mécanismes de régulations homéostatiques² de la concentration chez certains organismes, la bioaccumulation des métaux est fonction de leurs concentrations dans le milieu. Selon la Directive 67/548/CEE, une substance n'est pas considérée comme bioaccumulable si le BCF est inférieur à 100.

1.2.1 AMMONIAC

- **Devenir dans l'environnement**

La présence de l'ammoniac dans l'environnement résulte de processus naturels (décomposition de la matière organique, excrétion des déchets métaboliques) et anthropiques (surtout par l'utilisation de fertilisants). En solution aqueuse, un équilibre chimique s'établit entre la fraction ionisée ammoniacale (NH_4^+) et non

² Capacité de l'organisme de maintenir un état de stabilité et d'équilibre en dépit des contraintes extérieures.

ionisée ammoniac (NH_3), et la somme des deux ($\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3$) correspond à l'ammoniac total en solution. Un grand nombre de micro-organismes et la plupart des espèces végétales aquatiques peuvent utiliser directement l'ammoniac comme source d'azote. Cependant, à de fortes concentrations ce nutriment peut entraîner des effets délétères sur les communautés végétales et animales (IPCS 1986). L'ammoniac constitue également un toxique endogène métabolique que les organismes aquatiques évacuent principalement par diffusion membranaire (US-EPA 1998).

L'ammoniac fait partie du cycle de l'azote : en milieu aquatique et oxygéné, il est rapidement converti en nitrate par nitrification microbologique. Cette transformation qui utilise l'oxygène et libère de l'hydrogène peut conduire sous des conditions particulières à une eutrophisation et/ou une acidification du milieu (Environment Canada 1993). La température, la concentration en oxygène dissous et le pH de l'eau sont les principaux facteurs qui contrôlent la nitrification de l'ammoniac. (HSDB 2005). Par ailleurs, la volatilisation de l'ammoniac à partir des eaux de surface est également un processus relativement important (Environment Canada 1993).

En conditions d'aérobie, l'ammoniac s'adsorbe fortement sur les particules sédimentaires. En conditions d'anaérobie, la capacité d'adsorption est moindre et un relargage dans l'eau peut avoir lieu (HSDB 2005).

- **Bioaccumulation chez les organismes aquatiques**

Il n'existe pas de données sur l'accumulation de l'ammoniac dans les organismes aquatiques. Cependant IUCLID 2000a rapporte un coefficient de partage de l'ammoniac entre l'octanol et l'eau de -1.14 à 25°C, ce qui suggère un très faible potentiel d'accumulation dans les organismes aquatiques. Les organismes disposent de systèmes d'excrétion de l'ammoniac mais peuvent néanmoins l'accumuler lorsque le gradient de diffusion de l'ammoniac s'inverse (concentration externe > concentration interne) ou encore suite à un dysfonctionnement physiologique du système d'excrétion (Environment Canada 1993).

1.2.2 ANTIMOINE

L'antimoine est un métalloïde non essentiel, présent dans la croûte terrestre (0.2 – 1 mg/kg) et dont la présence dans l'environnement est essentiellement d'origine anthropique (activités minières, combustion du charbon, production d'alliage, de produits ignifugés...).

- **Devenir dans l'environnement**

L'antimoine existe sous différents degrés d'oxydoréduction : -III, 0, +III et +V, les deux derniers étant majoritaires dans l'environnement. Il est présent dans de multiples minéraux, souvent associé au plomb, sous forme d'oxydes ou de sulfures.

Dans l'eau, le comportement de l'antimoine dépend essentiellement de facteurs tels que le pH, le potentiel rédox... En eaux naturelles, l'antimoine est présent essentiellement dans la phase dissoute sous les valences +3 et +5. Les deux formes Sb(III) and Sb(V) s'hydrolysent facilement en $\text{Sb}(\text{OH})_3$ et $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$, respectivement. Selon les lois thermodynamiques, l'antimoine sous forme Sb(V) sera presque

exclusivement présent en milieu oxygène alors que la forme Sb(III) prédominera en milieu anoxique.

L'antimoine a tendance à se concentrer principalement dans les sédiments où il forme des complexes avec les hydroxydes de fer, de manganèse et d'aluminium (Slooff et al. 1992). Selon des études menées par l'US-EPA 1999a des coefficients de partage $\log K_{p_{sol/eau}}$ de 2.4 et $\log K_{p_{sediment/eau}}$ de 4 ont été déterminés.

Outre les formes inorganiques de l'antimoine, des formes méthylées ont également été trouvées.

- **Bioaccumulation chez les organismes aquatiques**

Les données concernant la bioconcentration de l'antimoine chez les organismes aquatiques (eaux douces et marines) sont très variables selon les auteurs (US-EPA, 1979 ; Mulder et al. 1986). Ainsi, selon Bonotto et al. 1983 et Mann et Fyfe 1988 l'accumulation de l'antimoine chez les algues était très faible, voire insignifiante. En revanche, Chapman et al. 1968 met en évidence des BCFs de 16000 et 40 chez des invertébrés et poissons marins, respectivement. Ainsi, la bioconcentration de l'antimoine pourrait être significative chez les invertébrés. Néanmoins, compte tenu des faibles concentrations retrouvées chez les prédateurs, la concentration de l'antimoine le long de la chaîne trophique semble peu probable.

1.2.3 ARGENT

L'argent est un métal blanc ductile naturellement présent dans l'environnement. Très présent en joaillerie, en orfèvrerie, comme métal précieux c'est dans les domaines de l'électronique (très forte conductivité) et surtout de la photographie et de la radiographie (photosensibilités des sels) que l'argent est largement utilisé. Ce métalloïde est également utilisé sous forme d'alliage comme catalyseur dans l'industrie chimique. Les émissions produites lors de la fusion ou de la fabrication et du rejet de certains produits photographiques et appareillages électriques, comptent parmi les principales sources anthropiques.

- **Devenir dans l'environnement**

L'argent existe sous différents degrés d'oxydoréduction : 0, +I, +II et +III, ces deux dernières formes étant moins communes.

Dans l'eau, l'argent est susceptible d'exister sous sa forme la plus toxique Ag^+ ou se complexer avec des ligands organiques et inorganiques. Ainsi, on peut trouver de nombreux sels d'argent tels que les chlorures, les sulfures, les phosphates, les carbonates et les arséniate mais ceux-ci étant assez peu solubles; il en résulte que les concentrations en argent dissous dans les eaux naturelles sont très faibles. Seul le nitrate d'argent est un composé soluble et par conséquent, biodisponible pour les organismes aquatiques. La spéciation de l'argent en milieu marin et en eaux douces dépend principalement de la concentration en ion chlorure Cl^- . En milieu marin, c'est le complexe $[AgCl_3]_2^-$ qui prédomine alors qu'en eaux douces, la concentration en complexe $AgSH$ est nettement supérieure à celle des ions Ag^+ et $AgCl$. D'autre part, d'après Callahan et al. 1979b l'adsorption de l'argent dans les sédiments est un

phénomène important. Ainsi, Freeman 1979 a rapporté une concentration en ion argent dans les sédiments d'un lac 100 fois plus importante que la concentration dans l'eau.

Baes et Sharp 1983 ont déterminé des coefficients de partage eau/solide variant de 10 à 1000.

- **Bioaccumulation chez les organismes aquatiques**

La bioaccumulation a fait l'objet de nombreuses études sur diverses espèces aquatiques. Beaucoup de ces tests ne répondent pas aux exigences des normes actuelles (nombre d'individus testés, durée du test...) mais ils montrent que l'aptitude à accumuler l'argent en solution varie largement d'une espèce à l'autre.

Dans le cas de certaines algues marines, Fisher et al. 1984 font état de facteurs de bioconcentration variant de 13 000 à 66 000. Cependant, ces résultats semblent davantage être le résultat d'une adsorption sur la surface des algues que d'une véritable bioconcentration.

L'EPA. 1980a. rapporte un BCF inférieur à 1 chez *Lepomis macrochirus* exposé durant 28 jours à du nitrate d'argent. Une étude de 6 mois menée par Coleman et Cearley 1974 a permis de déterminer des BCFs allant de 4 à 120 pour *Lepomis macrochirus* et des BCFs allant de 9 à 200 pour *Micropterus salmoides*. Des études de bioconcentration et de bioaccumulation de 10 semaines conduites par Terhaar et al. 1977 chez les algues, les microcrustacés, les moules et les poissons, ont donné les résultats suivants :

| Espèce | BCF | BAF |
|--|------------|------------|
| <i>Scenedesmus sp</i> | 96 - 150 | / |
| <i>Daphnia magna</i> | 12.2 - 26 | 9 - 26 |
| <i>Ligumia sp. et Margaritifera sp</i> | 5.9 - 8.5 | 6.6 - 9.8 |
| <i>Pimephales promelas</i> | 1.8 - 28 | 4.0 - 6.2 |

D'autres études ont montré que la biomagnification de l'argent était peu probable.

1.2.4 ARSENIC

L'arsenic est un métalloïde non essentiel relativement abondant dans la croûte terrestre (20^{ème} élément le plus abondant), et peut être trouvé naturellement dans les sols, l'eau et l'air. D'origine anthropique, il provient essentiellement de l'exploitation minière, la fonte de minerais, les centrales électriques au charbon ou encore l'utilisation de pesticides agricoles ou de produits de traitement du bois.

- **Devenir dans l'environnement**

L'arsenic existe sous différents degrés d'oxydoréduction : -III, 0, +III et +V mais sa forme élémentaire (valence 0) est peu présente dans la nature. Les formes inorganiques les plus répandues dans l'environnement sont l'arséniate (As +V) et l'arsénite (As +III), généralement plus toxique.

La solubilité des composés de l'arsenic est assez variable, certains étant très solubles, d'autres quasiment insolubles. Globalement, la solubilité des formes oxydées de l'arsenic (arséniate, degré d'oxydoréduction +V) serait plus importante que celle des composés de l'arsenic (+III).

Dans le milieu aquatique, les facteurs physico-chimiques (pH, taux de phosphate, fer, sulfure, température...) affectent la capacité d'adsorption de l'arsenic sur les sédiments. De plus, l'activité microbiologique est responsable de la dissolution de certains hydroxydes, l'arsenic des sédiments est ainsi relargué dans l'eau. Dans les eaux naturelles, l'arsenic inorganique est prédominant. Dans les eaux bien aérées (eaux de surface notamment), l'arséniate est largement majoritaire (H_2AsO_4^- , et HAsO_4^{2-}). En conditions réductrices, H_3AsO_3 (As +III) est en théorie la forme la plus stable. Dans les eaux souterraines, l'arséniate serait la forme prédominante, mais l'arsénite peut être un composé important. En plus des réactions d'oxydoréduction, les microorganismes sont responsables des réactions d'oxydoréduction de l'arsenic inorganique. Les composés arséniés organiques (MMAA : acide monométhylarsénique ($\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$), DMAA : acide diméthylarsinique ($(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$), TMAO : oxyde de triméthylarsine ($(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$) sont présents dans les eaux naturelles (douces ou salines) et dans les sédiments. Ils peuvent provenir de la méthylation de l'arsenic minéral par les algues ou par la dégradation microbienne des composés organiques complexés.

- **Bioaccumulation chez les organismes aquatiques**

L'arsenic ne s'accumule que faiblement dans les organismes aquatiques et ne se biomagnifie pas. D'après les travaux de Spehar et al. 1980, l'accumulation de l'As (V) est légèrement supérieure à celle de l'As III chez l'insecte *Pteronarcys dorsata*, les mollusques *Helisoma campanulata* et *Stagnicola emarginata* et chez le crustacé *Daphnia magna* (BCF en poids sec de 131, 99, 92 et 219 pour l'As (V) respectivement). Aucune accumulation n'a pu être mise en évidence chez le poisson (*Oncorhynchus mykiss*), ce qui est également le cas pour Barrows et al. 1980, qui trouve un BCF de 4 pour *Lepomis macrochirus*.

Des données de BCF pour le milieu marin sont disponibles pour plusieurs espèces de mollusques : *Crassostrea virginica* (BCF = 114), *Rangia cuneata* (BCF = 478) ; de crustacés : *Balanus aburneus* (BCF = 400), *Callinectes sapidus* (BCF = 14) ; et de polychètes : *Nereis sp.* (BCF = 224) (Guthrie et al. 1979), *Capitella capitata* et *Neanthes grubei* (BCF = 1000) (Reish et LeMay 1991).

1.2.5 BARYUM

Le baryum est un élément non-essentiel (RIVM 2005) qui existe sous la forme de 7 isotopes stables. C'est un métal alcalino-terreux, fortement électropositif, qui se

trouve à l'état naturel sous forme de cations divalents : Ba^{2+} en combinaison avec d'autres éléments. Il réagit de manière exothermique avec l'ammoniac, l'eau, l'oxygène, l'hydrogène, les halogènes et le soufre (IPCS 1990). Les composés du baryum sont utilisés dans divers produits industriels qui vont des céramiques aux lubrifiants. Ils entrent également dans la fabrication d'alliages (IPCS 1990).

- **Devenir dans l'environnement**

Les sels de baryum solubles (nitrate de baryum, cyanure de baryum, permanganate de baryum et chlorure de baryum) sont relativement mobiles dans l'environnement.

RIVM 2005 rapporte une valeur moyenne de coefficient de partage solide/eau du baryum pour les matières particulaires en suspension : $\log K_{p_{MES}} = 3.18 (\pm 0.954)$ L/kg (Bockting et al. 1992).

- **Bioaccumulation chez les organismes aquatiques**

Friberg et al. 1986 rapportent des facteurs de bioaccumulation de 7 à 100 pour des organismes marins et de 1000 pour des plantes marines.

Les sels de baryum solubles tels que le nitrate de baryum, le cyanure de baryum, le permanganate de baryum et le chlorure de baryum, sont susceptibles de s'accumuler dans les organismes aquatiques : des BCF moyens de 100, 120 et 260 sont rapportés pour les organismes marins, le plancton et les algues brunes respectivement (HSDB 2005).

1.2.6 BERYLLIUM

Le béryllium est un métal alcalino-terreux, présent dans l'écorce terrestre à la concentration d'environ 2.8 à 5 mg/kg. Le traitement du minerai permet d'obtenir le béryllium sous forme de métal, d'alliage ou d'oxyde, qui sont utilisés dans l'industrie aérospatiale, dans le nucléaire et en électronique (IPCS 2001a). A pH élevé, le béryllium peut être fixé par certains micro-organismes et végétaux en tant que substitut de magnésium mais à un $pH < 7$, le béryllium devient toxique, indépendamment de la quantité de magnésium présente dans le milieu (RIVM 2005).

- **Devenir dans l'environnement**

En solution aqueuse, le béryllium est sous forme de cations divalents : Be^{2+} en combinaison avec d'autres éléments. L'hydrolyse de sels de béryllium solubles, tels que $BeCl_2$ et BeF_2 , produit des hydroxydes de béryllium insolubles. La volatilisation du béryllium sous forme ionique et métallique n'est pas susceptible de se produire (HSDB 2005).

Une adsorption relativement forte du béryllium sur les sédiments et les particules en suspension dans l'eau est envisageable (IPCS 2001a).

RIVM 2005 rapporte une valeur moyenne de coefficient de partage solide/eau pour les matières particulaires en suspension : $\log K_{p_{MES}} = 2.93 (\pm 0.879) \text{ L/kg}$ (Bockting et al. 1992).

- **Bioaccumulation chez les organismes aquatiques**

Le potentiel de bioconcentration du béryllium dans les organismes aquatiques est faible (RIVM 2005). Un BCF de 19 a été mesuré sur *Lepomis macrochirus* après 28 jours d'exposition au chlorure de béryllium (US-EPA 1978 cité dans US-EPA 1980a). En raison de sa faible solubilité dans l'eau, la principale voie de bioaccumulation du béryllium serait l'ingestion de particules solides (sédiments et matières particulaires en suspension) par les organismes aquatiques (HSDB 2005).

1.2.7 BORE

Le bore est un métalloïde trivalent qui se trouve à l'état naturel sous forme de borates (composés inorganiques oxygénés du bore) du fait de sa forte affinité avec l'oxygène. Le bore est un micro-nutriment essentiel pour les cyanobactéries, les diatomées et les plantes supérieures.

Les dérivés boriques les plus importants, qu'il s'agisse de minéraux ou de produits du commerce, sont le borax decahydraté ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), le borax pentahydraté ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), le borax anhydre ou tétraborate de sodium ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), les perborates de sodium ($\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{NaBO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), l'acide borique (H_3BO_3), la colémanite, l'ulexite et la kernite. Le borax représente la principale source de bore naturel utilisée dans le commerce et peut être considéré comme la base des borates inorganiques (ECETOC 1997).

Les borates ont des applications diverses : ils sont principalement utilisés dans la fabrication de produits isolants, de fibres de verre de qualité textile, de détergents, d'agents de blanchiment (perborate de sodium), de verres au borosilicate, de retardateurs de flamme, d'engrais et d'herbicides non sélectifs, d'émaux et de vernis pour céramiques.

La présence du bore dans l'environnement est principalement due à l'action des agents météorologiques sur les roches, à la volatilisation de l'acide borique présent dans l'eau de mer et à l'activité volcanique. L'apport de bore dû aux activités humaines est moindre. Parmi ces dernières sources figurent les brûlis agricoles, l'incinération des déchets, la combustion du bois de feu, la production d'énergie à partir du charbon et du pétrole, l'industrie du verre, les borates et perborates utilisés comme produits industriels et ménagers, l'exploitation des mines de borates, le traitement des borates et des bois et papiers imprégnés et enfin le rejet des effluents et des boues. (IPCS 1998b).

- **Devenir dans l'environnement**

Pour un pH acide et proche de la neutralité, c'est le monomère $\text{B}(\text{OH})_3$ de l'acide borique qui est l'espèce prédominante en eau douce, dans les conditions environnementales (IPCS 1998b). L'acide borique peut former des composés très

stables avec des ligands organiques, tels que les hydrates de carbone et les protéines (ECETOC 1997), ce qui peut diminuer la toxicité potentielle du bore (Black et al. 1993). D'autres espèces tels que l'oxyde borique (B_2O_3) et les borates de sodium, se transforment rapidement en H_3BO_3 . A un pH alcalin (> 10), c'est l'anion métaborate $B(OH)_4^-$ qui devient prédominant. Entre pH 6 et pH 11 et pour de fortes concentrations (> 0.025 mol/L), des ions polyborates hautement solubles dans l'eau sont formés tels que $B_3O_3(OH)_4^-$, $B_4O_5(OH)_4^{2-}$ et $B_5O_6(OH)_4^-$ (IPCS 1998b).

Les ions borates présents en solution aqueuse s'y trouvent essentiellement au degré d'oxydation maximum. Il n'y a pas de processus aérobie qui soit susceptible d'influer sur la formation des différentes espèces chimiques. Dans des conditions anaérobies, les borates inorganiques tels que l'acide borique, les borates de sodium et les oxydes boriques, sont stables exceptées à hautes températures où ils sont déshydratés. En solution aqueuse, la spéciation des borates est fonction du pH et de leur concentration (IPCS 1998b).

En milieu aqueux, le bore peut s'adsorber sur les particules en suspension et les sédiments. Les réactions d'adsorption / remise en suspension sont considérées comme étant le seul phénomène significatif qui influe sur la teneur en bore dans l'eau. Le degré d'adsorption est fonction du pH de l'eau et de la concentration du bore en solution. En général, l'adsorption est maximum à pH 7.5 - 9 (IPCS 1998b).

- **Bioaccumulation chez les organismes aquatiques**

Les facteurs de bioconcentration présentés ci-dessous, ont été mesurés sur poisson et témoignent d'un potentiel de bioaccumulation du bore négatif, suggérant un éventuel phénomène de régulation :

| Espèces | Bore en solution mg B/L | BCF | Références |
|---|-------------------------|---------------|--|
| <i>Gambusia affinis</i> | 20 | 0.08-0.2 (1) | Ohlendorf <i>et al.</i> , 1986 (dans ECETOC, 1997) |
| <i>Pimephales promelas</i> & <i>Lepomis cyanellus</i> | 1.23 – 91.7 | 0.3 (2) | Suloway et al. 1983 |
| <i>Lepomis macrochirus</i> | 1.1-3.1 | 0.05-0.71 (1) | Klasing et Pilch, 1988 (dans ECETOC, 1997) |
| <i>Cyprinus carpio</i> | 1.1-3.1 | 0.03-1.25 (1) | Klasing et Pilch, 1988 (dans ECETOC, 1997) |

(1) mesures effectuées sur le terrain et BCF estimés à partir des concentrations mesurées dans les organismes entiers

(2) mesure effectuée en laboratoire après 30 jours d'exposition

Les végétaux ont tendance à accumuler le bore, cependant la fixation du bore par les plantes dépend du pH, de la température, de l'intensité lumineuse et de la concentration d'autres éléments tels que le calcium et le potassium. Des études relatives à l'accumulation du bore par les plantes, les insectes et les poissons montrent que cet élément s'accumule dans les végétaux mais qu'il ne s'amplifie pas de long de la chaîne alimentaire aquatique. (IPCS 1998b).

1.2.8 CHROME

Le chrome est présent dans l'environnement de manière ubiquitaire. Les états d'oxydation les plus communs du chrome sont +2, +3, et +6, +3 étant le plus stable. Seuls les composés trivalents (chrome (III)) et hexavalents (chrome (VI)) sont détectés dans l'environnement en quantités significatives. Le chrome (III) est un élément essentiel pour les organismes (métabolisme du sucre) alors que le chrome (VI) présente une toxicité bien plus importante.

Le chrome entre dans la composition d'aciers inoxydables, d'aciers spéciaux et d'alliages. Il améliore la dureté des métaux et leur résistance à la corrosion. Les autres composés du chrome (VI) (chromate de sodium, dichromate de sodium, trioxyde de chrome, dichromate de potassium, dichromate d'ammonium) sont principalement employés pour la fabrication de produits de conservation du bois, de bandes magnétiques et de pigments. Ils sont utilisés également pour la finition de l'état de surface des métaux (chromage électrolytique), pour la production de catalyseurs et pour la production de chrome.

Les principales sources d'émission du chrome (III) et du chrome (VI) dans le compartiment aquatique sont le tannage du cuir, l'industrie textile, la fabrication des teintures et pigments. Les eaux provenant des installations de chromage peuvent également contenir du chrome (VI). La majeure partie du chrome présent dans les sols ne se dissout pas facilement dans l'eau, la faible fraction soluble se propageant en profondeur vers les eaux souterraines.

• Devenir dans l'environnement

La solubilité des composés du chrome (VI) est relativement importante alors que celle des composés du chrome (III) est généralement faible.

Dans l'eau, les coefficients de partage avec les matières en suspension du chrome (VI) varient de 200 à 2 000 L/kg et de 30 000 à 300 000 L/kg pour le chrome (III), en milieu acide et alcalin respectivement.

Dans les sédiments et le sol, le chrome (VI) est généralement transformé en chrome (III) (favorisé en condition d'anaérobiose et à pH faible) qui aura davantage tendance à s'adsorber que le chrome (VI).

• Bioaccumulation chez les organismes aquatiques

De nombreux facteurs de bioconcentration chez les organismes aquatiques sont disponibles dans la littérature.

| Organisme | Espèce | Substance testée | Durée | BCF (L/kg) | Référence |
|-----------|---------------------------------|------------------|----------|--------------------|------------------|
| Algues | <i>Chlorella autotropica</i> | CrVI | 3 à 10 j | 500 ⁽¹⁾ | Wang et al. 1997 |
| | <i>Prorocentrum minimum</i> | CrVI | 3 à 10 j | 420 ⁽¹⁾ | |
| | <i>Tetraselmis levis</i> | CrVI | 3 à 10 j | 190 ⁽¹⁾ | |
| | <i>Thalassiosira pseudonana</i> | CrVI | 3 à 10 j | 470 ⁽¹⁾ | |

| Organisme | Espèce | Substance testée | Durée | BCF (L/kg) | Référence |
|---------------------------|---|-------------------------------------|---------------|---------------------------|----------------------------|
| | <i>Chlorella sp.</i> | CrVI | 96 h | 612 à 988 ⁽²⁾ | Jouany et al. 1983 |
| | Population algale ⁽³⁾ | CrVI | 2 / 3 sem | 2300 à 29000 | Braunschweiler et al. 1996 |
| Plantes aquatiques | <i>Elodea canadensis</i> ⁽⁴⁾ | CrVI | 24 h | 19 à 38 (poids secs) | Kähkönen et Manninen 1998 |
| Crustacés | <i>Balanus sp</i> | CrVI | 7 j | 110 | van Weerelt et al. 1984 |
| | | CrIII | 24 h | 80 | |
| | <i>Procambius clarkii</i> | CrVI | 96h | 4.3 à 7.4 (poids secs) | Hernandez et al. 1986 |
| Mollusques | <i>Mytilus edulis</i> | CrVI | 84 150 j | 125- 200 | US-EPA 1980b |
| | <i>Mytilus edulis</i> | CrIII | 84 et 150 j | 86- 155 | |
| | <i>Crassostrea virginica</i> | CrVI | 84 et 150 j | 125- 200 | |
| | <i>Neanthes arenaceodentata</i> | CrVI | 84 et 150 j | 125- 200 | |
| Poissons | <i>Oncorhynchus mykiss</i> | CrVI | 22 à 30 jours | 1 | US-EPA 1980b |
| | <i>Oncorhynchus mykiss</i> | Pollution aux chromates dans un lac | 2 ans | 1 | Janus et Krajnc 1990 |

- (1) Pour le chrome (III) : BCFs 100 à 1000 plus élevés (entre 12000 à 13000)
- (2) Les BCFs sont compris entre 612 et 988 (basés sur la teneur en chrome total dans les algues (poids sec)
- (3) Dans le milieu naturel, des BCFs compris entre 2300 et 29000 ont été déterminés pour une population d'algues
- (4) BCFs obtenus suite à une exposition de 24 h à des concentrations initiales dans l'eau de 150, 800 et 2090 µg Cr VI/L.

1.2.9 COBALT

Le cobalt est un élément essentiel, composant de la vitamine B12 (cyanocobalamine) synthétisée par certains micro-organismes (HSDB 2005). Le cobalt est présent dans la nature et sa concentration dans la croûte terrestre avoisine 18 mg/kg. Il est souvent associé au nickel, à l'argent et au cuivre. Les principaux minerais sont la cobaltite (CoAsS), la smaltite (CoAs₂) et la linnéite (Co₃S₄).

Le cobalt entre dans la composition de nombreux alliages utilisés dans les industries électriques, aéronautique et automobile (avec le chrome, le nickel, le molybdène, le béryllium, l'aluminium ou le cuivre) ou d'alliages très durs pour coupe rapide (avec le chrome, le molybdène ou le tungstène). Il est employé dans la fabrication d'aimants permanents, de métaux réfractaires, de pigments pour le verre et les céramiques, de siccatifs et de pigments dans l'industrie des peintures et des vernis, de fertilisants agricoles et d'additifs alimentaires pour animaux. Il est également utilisé comme catalyseur en chimie organique. Les principales sources anthropiques d'exposition sont les fumées des centrales thermiques et des incinérateurs, les échappements des véhicules à moteur thermique et les activités industrielles liées à l'extraction du minerai et aux processus d'élaboration du cobalt et de ses composés.

- **Devenir dans l'environnement**

Le cobalt est présent majoritairement à l'état d'oxydation +II et + III. Dans les rivières, lacs, estuaires ou eaux marines, le cobalt est adsorbé en grande quantité sur les sédiments. On le retrouve également précipité sous forme de carbonate et d'hydroxyde ou avec les oxydes des minéraux présents (ATSDR, 2001). L'adsorption ou la complexation avec des substances humiques est également possible et dépend de facteurs environnementaux comme le pH, mais les complexes formés avec les substances humiques ne sont pas considérés comme stables (ATSDR, 2001).

La distribution des spéciations du cobalt est liée à la quantité de matière organique présente dans le milieu: les quantités de cobalt adsorbé sur les sédiments diminuent au profit du cobalt dissous et du cobalt précipité ou co-précipité quand la concentration en matière organique augmente (ATSDR, 2001).

RIVM 2005 rapporte une valeur moyenne de coefficient de partage solide/eau du cobalt pour les matières particulaires en suspension : $\log K_{p_{MES}} = 3.78$ l/kg (Bockting et al. 1992).

- **Bioaccumulation chez les organismes aquatiques**

Pour les algues et invertébrés, les BCF sont relativement élevés et diminuent généralement le long de la chaîne trophique (HSDB 2005) : le cobalt aurait ainsi un faible potentiel de biomagnification. HSDB 2005 rapporte des valeurs de BCF pour des poissons en eau salée et eau douce allant de 100 à 4000 et de 40 à 1000 respectivement.

1.2.10 CUIVRE

Le cuivre est présent dans l'environnement de manière ubiquitaire. Le transport par le vent des poussières du sol, les éruptions volcaniques, les décompositions végétales, les feux de forêts et les aérosols marins constituent les principales sources naturelles d'exposition. Les principales sources anthropiques sont l'industrie du cuivre et des métaux en général, l'industrie du bois, l'incinération des ordures ménagères, la combustion de charbon, d'huile et d'essence, la fabrication de fertilisants (phosphate), etc. Le cuivre est l'un des métaux les plus employés du fait de ses propriétés physiques et particulièrement de sa conductibilité électrique et thermique. Il est utilisé en métallurgie dans la fabrication de divers alliages, dans la fabrication de matériels électriques (fils, enroulements de moteurs, dynamos, transformateurs), dans la plomberie, dans les équipements industriels, dans l'automobile et en chaudronnerie. Par ailleurs, le cuivre entre dans la composition de fongicides et bactéricides telle que la bouillie bordelaise employée en agriculture et viticulture.

- **Devenir dans l'environnement**

Dans l'environnement, le cuivre existe aux états d'oxydation I ou II (Juste *et al.*, 1995). On trouve principalement le cuivre sous forme de sulfures CuS et Cu₂S, sous

forme d'oxydes Cu_2O (cuprite). Les formes CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et CuCl_2 sont les formes les plus solubles dans l'eau mais le comportement du cuivre en milieux aqueux est influencé par de nombreux processus :

- complexation avec des ligands organiques (surtout sur les groupes $-\text{NH}_2$ et $-\text{SH}$, et dans une moindre mesure sur le groupe $-\text{OH}$) ou minéraux,
- compétition avec certains cations (Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} ...) et sels (OH^- , S^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} ...),
- échange entre les sédiments et l'eau
- adsorption sur des oxydes métalliques, des argiles ou des matières organiques particulières,

Ainsi, dans le compartiment aquatique, une grande majorité du cuivre aura tendance à s'adsorber sur les particules en suspension et la matière organique. Les coefficients de partage eau / solide (en L.kg^{-1}) suivant sont précisés dans RIVM 1999a :

- Coefficient de partage eau-solide dans les sédiments : $\log K_{p_{\text{SED}}} = 4,53$
- Coefficient de partage eau-solide dans les matières en suspension : $\log K_{p_{\text{MES}}} = 4,7$
- Coefficient de partage eau-solide dans le sol : $\log K_{p_{\text{SOL}}} = 2,99$

• Bioaccumulation chez les organismes aquatiques

Le cuivre est un élément essentiel, régulé de façon active par les organismes, tels que les algues, les crustacés et les poissons. Il existe énormément de données disponibles sur la bioaccumulation du cuivre. De récentes études (McGeer et al. 2003) ont cependant montré que, comme bien d'autres métaux, les BCF/BAF du cuivre étaient inversement proportionnels à sa concentration dans le milieu. Ceci s'explique par les mécanismes de régulations homéostatiques³ de la concentration en cuivre dans les tissus internes des organismes.

Par ailleurs, une étude menée Farag et al. 1998 sur la bioaccumulation du cuivre chez les organismes benthiques, donne les résultats suivants :

Concentration dans les sédiments : 77 mg Cu/ kgdw

herbivores: 34 μg Cu/g dw

omnivores: 12 μg Cu/g dw

détrivores: 18 μg Cu/g dw

carnivores: 32 μg Cu/g dw.

³ Capacité de l'organisme de maintenir un état de stabilité et d'équilibre en dépit des contraintes extérieures.

Cette étude vient confirmer les conclusions de nombreuses autres études (Barwick et Maher 2003, IPCS 1998a) à savoir l'absence de biomagnification du cuivre le long de la chaîne trophique. L'empoisonnement secondaire ne semble donc pas être un phénomène important à considérer.

1.2.11 CYANURES

Les cyanures sont un ensemble de composés chimiques caractérisés par la présence du groupe (CN). Le plus commun, le cyanure d'hydrogène (HCN), se présente sous la forme d'un liquide ou d'un gaz incolore à bleu pâle exhalant une odeur caractéristique d'amande amère. Il est utilisé en synthèse organique, pour la fabrication d'acrylonitrile, de dérivés acryliques, de chlorure de cyanogène de percyanoalcoyles et de cyanures métalliques. Il est également utilisé comme insecticide, raticide et en fumigation dans des espaces clos (stockages de grain, entrepôts). D'autres cyanures tels que le cyanure de potassium et le cyanure de sodium, sont employés dans la fabrication de cyanogène (gaz combustible), en galvanoplastie, en photographie, dans la fabrication de pigments, de produits pharmaceutiques, pour la cémentation de l'acier et dans le traitement des minerais pour l'extraction de l'or et l'argent.

La présence de cyanures dans l'environnement résulte de processus naturels et anthropiques. En milieu naturel, les plantes, les algues, les champignons, les bactéries ainsi que les arthropodes contiennent des glycosides cyanogéniques produisant des cyanures, notamment du cyanure d'hydrogène. La décomposition des plantes constitue également une source naturelle de cyanure d'hydrogène. La principale source anthropique de contamination de l'environnement par les cyanures est représentée par les échappements des automobiles. D'autres émissions provenant des industries chimiques (engrais, caoutchouc synthétique), des industries métallurgiques (fer, acier, extraction de l'or et de l'argent, galvanoplastie), des raffineries de pétrole, des incinérateurs d'ordures ménagères, de la combustion de polyuréthanes, d'acrylonitriles, de polyamides, de bois et de papier, lors d'incendies ou de traitements par fumigation, contribuent également à la contamination de l'environnement par les cyanures.

- **Devenir dans l'environnement**

Les cyanures sont présents dans les eaux essentiellement sous la forme de cyanure d'hydrogène (HCN) qui représente la principale forme toxique avec l'ion cyanure CN^- (US-EPA 1984b). Ils peuvent également se présenter sous la forme ionique CN^- , sous les formes KCN, NaCN, CaCN ou bien encore sous la forme de complexes métallo-cyanures (tels les ferrocyanures) et organiques (nitriles et glucosides). La spéciation du cyanure est fonction du pH et de la température : pour un $\text{pH} < 8$ et des températures $< 25\text{ }^\circ\text{C}$ le cyanure libre est sous forme HCN à plus de 93%, la présence de CN^- augmente avec des températures et/ou des pH plus élevés (US-EPA 1984b).

Le cyanure d'hydrogène est très soluble et modérément volatile (constante de Henry de $13.5\text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$; Gaffney et al. 1987). La volatilisation constitue l'un des principaux processus d'élimination du cyanure présent dans l'eau sous forme d'HCN

ou de sels lorsque le pH est inférieur à 9.2. Le taux de volatilisation est fonction de plusieurs variables telles que la température, le pH, la vitesse du vent et la concentration en cyanures dans le milieu (IUCLID 2000c). Une étude de la volatilisation de la substance dans un modèle de rivière et un modèle de lac qui se base sur la constante de Henry à $13.5 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ permet d'estimer des temps de $\frac{1}{2}$ vie dans l'eau de 3h et de 3 jours respectivement (HSDB 2005).

Les formes alcalines des complexes métallo-cyanures sont très solubles dans l'eau et leur dissociation est rapide. La proportion de HCN formé suite à cette dissociation est alors fonction du pH : lorsque celui-ci décroît, la proportion de HCN formé augmente (ATSDR 1997).

La capacité d'adsorption des cyanures libres sur les sédiments et les particules en suspension dans l'eau est modérée. Des valeurs calculées de Koc égales à 17.4 pour HCN et 1000 pour KCN sont rapportées par SRC 1988 et ATSDR 2004 respectivement.

✓ **Dégradation abiotique**

La photodégradation peut entraîner une rupture des liaisons métallo-cyanures et libérer ainsi des cyanures libres dans l'environnement (Boening et Chew 1999). Les composés HCN et ions CN^- libres semblent résistants à la photolyse par la lumière naturelle. Dans les eaux claires ou à la surface des eaux, les métallo-cyanures (tels les ferrocyanures) peuvent se décomposer par photolyse et du cyanure libre est alors relargué au cours de la réaction (ATSDR 1997).

✓ **Biodégradation**

La biodégradation est un mécanisme important pour la transformation des cyanures dans les eaux de surface (ATSDR 1997). Celui-ci est contrôlé par la concentration en cyanure, le pH, la température, la concentration et la disponibilité des nutriments pour les souches dégradantes. Par ailleurs, une adaptation des microorganismes semble nécessaire pour que cette voie d'élimination soit significative : le cyanure (à 10 mg/L) est facilement biodégradable par des cultures acclimatées mais hautement toxique en absence d'acclimatation (Raef et al. 1977 cité par HSDB 2005).

Boening et Chew (1999) mentionnent que la concentration en cyanure doit être au maximum de 50 mg/L pour que la biodégradation en milieu aquatique soit efficace. Une étude de 1951 reportée par l'ATSDR (1997) et réalisée en conditions de laboratoire a montré que la demi-vie des cyanures dans deux eaux de rivière était comprise entre 10 et 24 jours. Cependant, cette valeur est à prendre avec précaution car la dégradation chimique n'a pas été contrôlée lors des expérimentations qui ont conduit à ce résultat. Ainsi, selon certains auteurs, la température des eaux de surface ne serait généralement pas assez élevée et le pH trop neutre pour permettre une transformation significative du cyanure dans le milieu (Boening et Chew 1999).

Raybuck 1992 (cité par ATSDR 1997) a défini les réactions enzymatiques qui régissent la dégradation des cyanures selon la chaîne de réaction suivante : substitution/addition, hydrolyse, oxydation et réduction. Les enzymes de type sulfure-transférase sont impliquées dans les réactions de substitution entraînant la conversion des ions cyanures en ions thiocyanates, moins toxiques ; les enzymes de

type phosphate-pyroxide sont impliquées dans les réactions d'addition/substitution entraînant la production d' α -amino-acides.

- **Bioaccumulation chez les organismes aquatiques**

Le cyanure d'hydrogène ne semble pas avoir le potentiel de se bioaccumuler (HSDB 2005).

1.2.12 ETAIN

L'étain est un métal naturellement présent dans l'environnement. L'étain entre dans la composition de différents alliages avec le zinc, le nickel, le plomb, le cuivre, etc. Il est principalement utilisé dans la fabrication de conteneurs alimentaires, de vaisselle et décorations, de monnaies, etc. Présent sous différentes formes, il convient de préciser que les composés organiques de l'étain, du fait de leur caractère lipophile et de leur persistance dans le milieu, sont bien plus toxiques que l'étain sous sa forme élémentaire et que ses composés inorganiques. Les principaux dérivés inorganiques de l'étain auxquels nous nous intéresserons ici sont le dichlorure d'étain (SnCl_2) et le tétrachlorure d'étain (SnCl_4).

- **Devenir dans l'environnement**

Dans l'eau, les formes inorganiques de l'étain ont tendance à se lier très fortement aux sédiments et matières en suspension. Sun et al. 1996 ont déterminé un coefficient d'adsorption dans les sédiments tel que $\log K_p = 4.5$.

Les coefficients de partage suivant sont sinon donnés dans RIVM 1999a:

| | |
|--|-----------|
| Coefficient de partage eau-solide dans les sédiments : $\log K_{p_{\text{Sed}}} \text{ (L/kg)}$ | 6,09 3 |
| Coefficient de partage eau-solide dans les matières en suspension : $\log K_{p_{\text{MES}}} \text{ (L/kg)}$ | 5,57 |
| Coefficient de partage eau-solide dans le sol : $\log K_{p_{\text{Sol}}} \text{ (L/kg)}$ | 3,28 |

- **Bioaccumulation chez les organismes aquatiques**

Très peu d'informations sont disponibles quant à la bioaccumulation de l'étain et de ses dérivés inorganiques. En effet, les composés organo-étain étant davantage toxiques, l'ensemble des études disponibles sur la bioconcentration portent sur ces formes organiques, notamment les butylétains. Des travaux ont montré que la méthylation de l'étain était possible suite à l'activité microbienne (IPCS 1980), mais peu d'information est disponible.

Des niveaux en étain de 0.2 - 20 mg/kg ont été trouvés par Bowen (1966) dans certains organismes marins et l'accumulation de l'étain par l'éponge *Terpios zeteki* a été reportée par Bowen & Sutton (1951) (IPCS 1980). Cependant, une bioconcentration importante de l'étain inorganique semble peu probable.

Les formes inorganiques et organiques de l'étain ne semblent pas avoir tendance à se biomagnifier le long de la chaîne alimentaire aquatique. Les organismes

aquatiques exposés à l'étain via le milieu où la nourriture auraient tendance à éliminer ou métaboliser l'étain (HSDB 2005).

1.2.13 FLUORURES

Les fluorures sont des composés organiques et inorganiques contenant l'élément fluor. Seuls les fluorures inorganiques seront traités dans cette fiche, plus particulièrement ceux qui sont les plus présents dans l'environnement et qui peuvent avoir des effets sur les organismes vivants (fluorure d'hydrogène (HF), fluorure de calcium (CaF_2), fluorure de sodium (NaF)). Les fluorures se retrouvent dans l'environnement à la fois naturellement (érosion des roches, émissions volcaniques, etc.) et suite à certaines activités humaines. (production d'aluminium, fabrication de produits chimiques utilisés dans la réfrigération, fluoration de l'eau de boisson, etc.). Dans l'eau, la forme prépondérante est l'ion libre F^- .

- **Devenir dans l'environnement**

Dans l'eau, le devenir des fluorures inorganiques dépend en grande partie des caractéristiques physico-chimiques du milieu, tels que le pH, la dureté ou encore la présence d'éléments complexant tels que l'argile ou l'aluminium.

En eaux douces, à des pH supérieurs à 5, l'ion libre F^- est l'espèce prépondérante. A des pH inférieurs, la proportion de fluorures diminue, tandis que les concentrations en HF^{2-} et HF augmentent. En présence de phosphate insoluble, il se forme de la fluorapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) qui est ensuite principalement transférée vers les sédiments (Slooff 1988).

En eaux marines, les fluorures se répartissent en 51 % F^- , 47 % MgF^+ , 2 % CaF^+ , ainsi que des traces de HF et de HF^{2-} (Slooff 1988).

D'autre part, les fluorures se retrouvent dans la plupart des sols ou leur devenir dépend essentiellement du pH et de la présence d'aluminium et de calcium avec lesquels il aura tendance à se complexer. L'adsorption dans les sols est plus importante à pH légèrement acide (5.5 – 6.5) et dans des sols de type argileux.

- **Bioaccumulation chez les organismes aquatiques**

Chez les organismes aquatiques, les fluorures s'accumulent principalement dans l'exosquelette des crustacés et dans les squelettes des poissons (CE 1999). Une accumulation de fluorures dans les muscles n'a pas été observée. Chez les poissons, des valeurs BCF de 53 - 58 (poids sec) ont été observées (Slooff 1988). Chez les crustacés, des valeurs de BCF inférieures à 1 ont été mesurées (poids sec). Les valeurs les plus élevées de BCF rapportés pour des mollusques et des macrophytes aquatiques sont de 3.2 et 7.5 (poids humide) respectivement (CE 1999).

En revanche, des études menées par Hemens et Warwick 1972 en milieu marin sur poissons, crustacés et plantes ont montré que les fluorures s'accumulaient. Un BCF_{max} de 149 chez les poissons et des BCFs variant de 27 à 62 pour les crustacés ont été déterminés.

Aucune information n'est disponible quant à la biomagnification des fluorures chez les organismes aquatiques.

1.2.14 MOLYBDENE

Le molybdène est un métal de transition qui est considéré comme un élément essentiel (agent catalyseur constitutif de plusieurs métallo-enzymes tels que la xanthine et la sulfite oxydase). Sa concentration dans la croûte terrestre est de 1 à 2 mg/kg (HSDB 2005). Il est présent dans la nature principalement sous forme de sulfure de molybdène (molybdénite : MoS_2) et se trouve également dans des minerais tels que la wulfénite (molybdate de plomb : PbMoO_4) ou la powellite (CaMnO_4).

Le molybdène est utilisé comme catalyseur dans le raffinage du pétrole, comme électrode et dans les alliages haute-résistance et les aciers haute-température qui représentent plus des deux tiers de la production de molybdène. Ce métal est également employé dans des applications d'énergie nucléaire, pour des pièces de missile et d'avion et comme matériel de filament dans des applications électroniques et électriques. Les oranges de molybdène sont des pigments utilisés dans les peintures, les encres, les plastiques et les caoutchoucs. Le sulfure de molybdène est utile comme lubrifiant, particulièrement à températures élevées.

- **Devenir dans l'environnement**

Le molybdène se trouve sous forme d'ions molybdates solubles MoO_4^{2-} en milieu oxydé. Le molybdate prédomine pour des $\text{pH} > 6$ tandis qu'à de plus faibles pH , ce sont des formes polymérisées qui dominent tel que le paramolybdate ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) (RIVM 2005). IUCLID indique que la volatilité du molybdène n'est pas significative aux températures environnementales.

RIVM 2005 rapporte une valeur moyenne de coefficient de partage solide/eau pour les matières particulaires en suspension : $\log K_{p_{\text{MES}}} = 3.11 \text{ L/kg}$ (Bockting et al. 1992).

- **Bioaccumulation chez les organismes aquatiques**

Carter et Porter 1997 ont déterminés des BCFs sur des bryophytes aquatiques d'eau douce, *Hygrohypnum ochraceum*, transplantés dans une rivière du Nouveau Mexique : $\text{BCF} = 370$ sur 10 jours et $\text{BCF} = 1900$ sur 60 jours, pour une concentration en molybdène de $30.3 \mu\text{g/L}$. Ter Steeg et al. 1986 (cité dans AQUIRE) rapportent des BCFs de 550 et 3300 mesurés sur *Anabaena oscillarioides* (cyanobactéries) après 7 jours d'exposition au molybdate de sodium (Na_2MoO_4) à $0.073 \mu\text{g/L}$ et $0.005 \mu\text{g/L}$ respectivement. Ces valeurs suggèrent un potentiel de bioaccumulation dans les organismes aquatiques relativement élevé.

1.2.15 NITRITE

L'ion nitrite NO_2^- est largement présent dans l'environnement, notamment parce qu'il constitue l'un des produits majeurs du cycle de l'azote. Forme instable intermédiaire

entre le nitrate et l'ammonium, les nitrites sont formés naturellement suite à l'action de bactéries nitrifiantes. Mais les principales sources sont d'origines anthropiques notamment par l'utilisation d'engrais azotés, les stations d'épuration ou encore la culture intensive des poissons.

- **Devenir dans l'environnement**

Dans l'environnement, la présence des nitrobactéries permet l'oxydation des ions nitrites en nitrates. Ceux-ci peuvent être réduits en azote par les bactéries anaérobiques du sol et des sédiments. Compte tenu de ses propriétés physico-chimiques, le nitrite se trouvera essentiellement dans le compartiment aquatique.

- **Bioaccumulation chez les organismes aquatiques**

La substance est naturellement présente chez les organismes aquatiques et métabolisée. Par conséquent, la bioaccumulation est peu probable.

1.2.16 PHOSPHORE

Le phosphore est présent dans la nature à l'état de phosphate et représente environ 0.12 % de la croûte terrestre (HSDB 2005). Les roches phosphatées qui contiennent de l'apatite constituent une source importante de cet élément.

Le phosphore sert à la fabrication de l'anhydride phosphorique, de l'acide phosphorique, de phosphates, de phosphures et de nombreux composés du phosphore qui entrent notamment dans la composition de fertilisants et de détergents. Il est également utilisé en armement (produits fumigènes, traceurs, obus au phosphore), dans la préparation de rodenticides, dans la fabrication des allumettes, en pyrotechnie, en électronique, dans la production d'alliages métalliques et dans les traitements thérapeutiques au ³²P. (INRS 2003)

Le phosphore existe sous trois principales formes allotropiques dépendant de la configuration cristalline : le phosphore blanc (solide cristallin incolore, blanc ou jaune ambré de consistance cireuse), le phosphore rouge (poudre ou cristaux rouge-brun) et le phosphore noir (poudres ou cristaux noirs).

Le phosphore est principalement présent dans les eaux naturelles sous forme d'ortho-phosphates, de poly-phosphates ou de phosphates organiques, aussi bien dissous que dans la phase particulaire. Le phosphore total, *i.e.* phosphore élémentaire et phosphate, est mesuré en procédant à une digestion de l'échantillon avant l'analyse. La mesure de phosphore total dépend donc de la méthode utilisée pour la digestion et l'analyse de l'échantillon.

Le phosphate est un sel nutritif indispensable à la production végétale : les algues et les plantes aquatiques utilisent le phosphate inorganique pour leur nutrition. Dans la plupart des lacs, des cours d'eau et des eaux marines côtières, ce nutriment est limitant et conditionne la croissance des algues et des plantes. La présence de concentrations excessives peut stimuler la productivité des écosystèmes aquatiques et conduire à une eutrophisation du milieu qui se caractérise par la prolifération d'algues (avec parfois production de phytotoxines), une hausse de la turbidité de

l'eau, la sédimentation de grandes quantités de matières organiques et une baisse de la teneur en oxygène de l'eau.

- **Devenir dans l'environnement**

Le phosphore blanc est un produit très réactif au contact de l'air : il s'enflamme spontanément et brûle en donnant des oxydes de phosphore (INRS 2003). En milieux aqueux, le phosphore peut rester dans l'eau plusieurs heures à quelques jours. Il réagit principalement avec l'oxygène formant des oxydes de phosphore, tels que le pentoxyde de phosphore (P_4O_{10}) et le trioxyde de phosphore (P_4O_6), et des acides polyphosphoriques de formule générale $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ avec $n=2-8$. Cependant, les particules de phosphore peuvent avoir des couches protectrices qui empêchent les réactions chimiques et peuvent persister dans l'eau et le sol pendant plusieurs années si la teneur en oxygène dans ces compartiments est très faible (ATSDR 1997). IUCLID 2000b rapporte des temps de $\frac{1}{2}$ vie de 80 h à 30°C et de 280 h à 0°C pour des suspensions colloïdales de phosphore à 50 mg/L.

En milieu aqueux faiblement oxygéné, la formation de phosphine (PH_3) peut avoir lieu par hydrolyse du phosphore. La phosphine est un gaz hautement toxique qui se volatilise rapidement et se transforme en produits moins nocifs au contact de l'air (ATSDR 1997).

Un log Koc a été estimé à 3.08 pour le phosphore soit un Koc de 1113.2 (ATSDR 1997). Cette valeur suggère une forte adsorption du phosphore sur les sédiments et les particules en suspension dans l'eau.

- **Bioaccumulation chez les organismes aquatiques**

La bioaccumulation du phosphore dans les organismes aquatiques a été largement étudiée et IUCLID 2000b rapporte un nombre élevé de valeurs de BCF dont principalement pour les poissons :

- Algues (*Fucus vesiculosus*) : BCF = 23 pour une exposition à 15 µg/L de phosphore sur 48 h,
- Crustacés (*Homarus americanus*) : les valeurs de BCF s'échelonnent de 9 à 2000 pour une exposition à 23 µg/L de phosphore sur 48 h,
- Mollusques : les valeurs de BCF s'échelonnent de 10 à 42,
- Poissons : les valeurs de BCF s'échelonnent de 5.3 (pour 5780 µg P/L) à 281 000 (pour 29 µg P/L) pour *Gadus morrhua*, de 55.6 à 105.6 (pour 1.8 µg P/L sur 24 et 48 h respectivement) pour *Ictalurus punctatus*, de 8.6 à 154.5 (pour 2.2 µg P/L) pour *Pimephales promelas* et de 0.01 à 0.06 (pour 1900 µg P/L) pour *Salmo salar*.

1.2.17 SELENIUM

Le sélénium est un élément non métallique naturellement présent dans l'écorce terrestre à hauteur de 0.05 – 0.09 mg/kg (HSDB 2005). On le retrouve également dans différents minéraux et roches, le charbon et le pétrole. La part naturelle (d'origine géophysique ou biologique) du sélénium et celle d'origine anthropique n'ont pas été clairement identifiées et quantifiées. Les principales sources naturelles sont la dégradation des roches, du sol et des minéraux, l'activité volcanique, et les dépôts (par exemple, lors de précipitations) des composés du sélénium présents dans l'atmosphère. Les propriétés photovoltaïques et électroniques du sélénium en font un élément idéal pour la fabrication des photomètres employés en photographie. D'autre part, il intervient dans la fabrication du verre, de pigments, d'additifs pour la transformation du métal et certaines applications en agriculture et en biologie (additif dans la nourriture animale et les produits de fertilisation). Ces utilisations et certaines activités humaines, comme l'affinage du cuivre et la combustion du charbon et du pétrole sont à l'origine de sa présence dans l'environnement.

Le sélénium existe sous différents degrés d'oxydoréduction : -II (sélélide), +IV (sélénite) et +VI (séléniate) mais dans le milieu aquatique, ce sont ces deux derniers qui sont majoritairement présents. Les séléniates et les sélérites sont les composés les plus mobiles du fait de leur solubilité élevée et de leur incapacité de se combiner aux particules du sol. Le sélénium élémentaire est abondant dans certains types de sol, mais il est peu soluble dans l'eau et donc peu disponible pour organismes aquatiques. Le sélénium, sous forme de complexes organiques ou inorganiques, peut être transformé chimiquement par les microorganismes du sol, relâché dans l'atmosphère sous forme de vapeur, puis retourner vers le sol par précipitation, constituant ainsi le cycle naturel du sélénium dans l'environnement.

- **Devenir dans l'environnement**

Les sélérites (Se(IV)) sont relativement solubles mais peuvent s'adsorber très fortement aux minéraux et à la matière organique du sol, aux ions ferreux et oxydes de manganèse. L'adsorption du sélénium semble décroître lorsque le pH augmente de 4 à 9. Dans le sol et l'eau, la méthylation biologique du sélénium source de sa volatilisation semble être un phénomène important. La spéciation du sélénium dans l'eau dépend essentiellement du pH et des conditions redox du milieu. Le sélénium sous sa forme élémentaire sera davantage présent dans des conductions réductrices et à faibles pH. Les séléniates sont stables en milieu oxydant et alcalin et auront tendance à peu s'adsorber sur les matières en suspension. A des pH acides et sous des conditions légèrement réductrices, les Sélérites sont réduits en sélénium élémentaire. Enfin, on retrouvera dans les sédiments essentiellement les formes réduites du sélénium, fortement adsorbée et relativement immobiles jusqu'à ce que les sédiments soient chimiquement ou biologiquement oxydés.

- **Bioaccumulation chez les organismes aquatiques**

De nombreuses références indiquent que le sélénium s'accumule dans les tissus vivants (HSDB 2005). Peterson et Nebeker 1992 ont ainsi déterminé un facteur de bioaccumulation s'élevant jusqu'à 6800 chez les poissons.

Une étude en microcosme menée par Besser et al. 1989 a permis de déterminer des facteurs de bioconcentration après une exposition de 28 jours à 3 espèces de sélénium. Les BCFs suivants ont été déterminés à partir de l'élément radioactif Se(75) :

| | Séléniate | Sélénite | Se-méthionine |
|--------------------|-----------|----------|---------------|
| Macrophyte | 72 | 363 | 3 266 |
| Periphyton | 141 | 755 | 16 836 |
| Zooplankton | 351 | 1 087 | 28 870 |

Dans une autre étude de Besser 1993, les BCFs estimés lors d'une exposition à 1µg (75)Se/L Se-méthionine sont de 16 000 pour l'algue *Chlamydomonas reinhardtii*, de 200 000 pour *Daphnia magna*, et de 5 000 pour *Lepomis macrochirus*. Il apparaît dans cette étude que les algues et les daphnies concentrent davantage les sélénites (BCFs variant de 220 à 3 600) que les séléniates (BCFs variant de 65 à 500).

Des BCFs variant de 56 000 et 68 000 ont été déterminés respectivement dans les carapaces et tissus de crevettes (Bertine et Goldberg 1972). Par ailleurs, Callahan et al. 1979a a mesuré les BCFs suivants :

| | | BCFs |
|-------------------|--------------------|------|
| Eau douce | Plantes | 800 |
| | Invertébrés | 400 |
| | Poissons | 400 |
| Eau marine | Plantes | 800 |
| | Invertébrés | 400 |
| | Poissons | 400 |

D'autre part, selon Cleveland et al. 1993, le sélénium aurait tendance à se bioconcentrer le long de la chaîne alimentaire. Cela peut constituer un problème pour l'empoisonnement secondaire des prédateurs consommant des organismes vivant dans un milieu contaminé.

1.2.18 TELLURE

Le tellure est un métalloïde argenté largement présent dans la croûte terrestre (environ 0.01 mg/kg), relativement stable mais insoluble dans l'eau (HSDB 2005). Il se combine avec l'hydrogène ou certains métaux pour former des dérivés telluriques, comme l'hydrure de tellure H₂Te et le tellure de sodium Na₂Te.

Le tellure est un sous-produit du raffinage du cuivre et du plomb. Il est utilisé pour améliorer les qualités mécaniques du cuivre et de l'acier inoxydable ainsi que pour la coloration du verre et des céramiques. Il est également employé dans les dispositifs thermoélectriques, dans l'industrie du caoutchouc et des détonateurs.

- **Devenir dans l'environnement**

Dans le compartiment aquatique, les composés du tellure peuvent se trouver à l'état d'oxydation -2, +2, +4 et +6, selon les conditions rédox du milieu SRC 1988. Le tellure est une substance particulièrement amphotère. La plupart des composés du

tellure sont insolubles dans l'eau, même si sous certaines conditions, le dioxyde de tellure peut se dissoudre pour donner une solution de tellurite $(\text{TeO}_3)^{-2}$. D'autre part, en eaux naturelles, les composés du tellure sont susceptibles d'être méthylés par les microorganismes ou réduits en d'autres composés, tel que le diméthyle de tellure. Ainsi, la production de diméthyle de tellure a pu être mise en évidence chez une souche de *Penicillium* prélevée de boues de STEP exposée à divers composés inorganiques du tellure (e.g. TeCl_4 , H_2TeO_3 ou H_5TeO_6) et en présence de sels de sélénium.

- **Bioaccumulation chez les organismes aquatiques**

Nolan et al. 1991 ont réalisé une étude de bioaccumulation du tellure sur 2 espèces algales marines, *Thalassiosira pseudonana* et *Dunaliella tertiolecta* (exposition de 72 h) et sur le crustacé marin *Artemia salina* (exposition de 168 h). Au cours de cette étude, le radiotracteur, $^{129\text{m}}\text{Te}$ a été suivi et des facteurs de concentration variant de 600 à 10900 ont été déterminés pour le phytoplancton, et de 8 – 20 pour le crustacé. Ces valeurs suggèrent que le phytoplancton aurait tendance à bioconcentrer le tellure contrairement aux crustacés.

Cependant, étant donné qu'aucune autre information n'est disponible à ce sujet, il est difficile de conclure.

1.2.19 THALLIUM

Le thallium est un métal léger et ductile ubiquitaire dans l'environnement et qui se trouve principalement dans les minerais sulfureux et potassique à l'état de traces. La concentration de thallium dans la croûte terrestre est estimée à environ 0.3 - 0.6 mg/kg et ses isotopes naturels sont le ^{203}Tl (29.50%) et le ^{205}Tl (70.50%). Les utilisations industrielles du thallium sont variées : il a été longtemps utilisé pour la fabrication de pesticides et aujourd'hui il est principalement employé dans les industries électriques, électroniques et en verrerie. Un autre domaine d'utilisation important du thallium est en médecine où il intervient en tant que radio-isotope.

- **Devenir dans l'environnement**

Le thallium existe sous deux états d'oxydation : +I (valence principale) et +III à partir desquels il se complexe en formant des composés relativement solubles dans l'eau tels que les sulfates, nitrates, chlorures, bromures, iodures, carbonates ou acétates de thallium. En eau douce, le thallium est préférentiellement sous son état de valence +I. Mais en eau douce fortement oxydée et en milieu marin c'est l'état de valence +III qui prédomine avec la formation de chloro-complexes stables $(\text{Tl}(\text{OH})_2\text{Cl})$.

La volatilisation des composés du thallium n'est probablement pas significative (HSDB 2005).

RIVM 2005 rapporte une valeur moyenne de coefficient de partage solide/eau du thallium pour les matières particulaires en suspension : $\log K_{\text{pMES}} = 3.18$ L/kg (Bockting et al. 1992).

- **Bioaccumulation chez les organismes aquatiques**

Dans HSDB 2005 il est rapporté que chez des poissons exposés au thallium pendant 10 jours, les concentrations en thallium ont augmenté 10 fois. Zitko et al. 1975 ont mesurés un BCF de 146 dans le tissu musculaire de *Salmo salar* exposé à Tl_2SO_4 pendant 12.5 jours. Ces auteurs ont également obtenu des valeurs supérieures dans d'autres organes comme les branchies (BCF = 1430). Un BCF de 7000 a été mesuré par Kwan et Smith 1991 chez *Lemna minor* après 300 h d'exposition au $TlCH_3COO$ ($0.2 \mu M$). D'après IPCS 1996, le thallium est bioconcentrable mais la biomagnification du thallium ne semble pas être un phénomène important à considérer.

1.2.20 TITANE

Le titane est un métal de transition très présent dans la croûte terrestre (environ 4400 mg/kg) et dans de nombreux minerais (HSDB 2005). D'après la publication de Den Dooren de Jong 1965, le titane serait un élément essentiel à l'état de trace pour la photosynthèse chez *Chlorella vulgaris*.

De par sa résistance à la corrosion, le titane est principalement utilisé dans les alliages légers et résistants (secteurs de l'aérospatial, de l'armement, produits de consommation,...) tels que des alliages avec l'aluminium, le fer, le manganèse, le molybdène, etc. Le titane est majoritairement utilisé sous forme de dioxyde de titane (TiO_2), pigment blanc important utilisé à la fois dans les peintures domestiques, les matières plastiques, le papier, les médicaments, etc. Les peintures à base de titane sont de très bons réflecteurs d'infrarouges.

- **Devenir dans l'environnement**

Le titane ne trouve pas sous forme pure dans l'environnement.

Dans le compartiment aquatique, le titane se trouve principalement à l'état d'oxydation Ti(IV). Les états d'oxydation inférieurs (Ti(0), Ti(III)) existent également mais sont rapidement oxydés en Ti(IV). En solution acide, Ti(IV) est présent sous ses formes ioniques solubles TiO_2^+ ou $Ti(OH)_2^{2+}$. En solution neutre ou basique, les composés solubles du titane s'hydrolysent rapidement en oxydes de titane et autres sels insolubles. D'autre part, le titane peut former des complexes appelés "titanates" (e.g. $FeTiO_3$; $CaTiO_3$) avec certains métaux.

- **Bioaccumulation chez les organismes aquatiques**

Les composés du titane ne sont pas susceptibles de se bioconcentrer chez les organismes aquatiques (SRC 1988, HSDB 2005).

1.2.21 URANIUM

L'uranium est un métal lourd radioactif (radioactivité α et β) très largement présent dans l'environnement, dans de nombreuses roches (pechblende, carnotite, etc.) et dans l'écorce terrestre à la concentration d'environ 2 mg/kg (HSDB 2005). Très rarement sous sa forme élémentaire, il se présente toujours en combinaison avec d'autres éléments avec lesquels il peut former jusqu'à 155 minerais (uranite, carnotite, autunite,...). L'uranium existe sous plusieurs isotopes (au total 16, tous radioactifs), en particulier l'uranium 238 et l'uranium 235. L'uranium naturel est principalement composé d'uranium 238 (99.28 %), et ne contient que peu d'uranium 235 (0.71 %).

D'abord utilisé comme pigment pour le verre, l'uranium est aujourd'hui utilisé comme combustible dans les réacteurs nucléaires. L'uranium 235 peut servir à la réalisation de bombes atomiques (A) ou de bombes thermonucléaires (H). L'uranium appauvri, qui est un déchet de l'enrichissement de l'uranium combustible, est également utilisé dans l'armement comme composé de munitions ayant un fort pouvoir pénétrant.

Les principales sources d'émission de l'uranium ont lieu au cours de l'exploitation des mines, lors d'opérations nucléaires, et lors de son utilisation en tant que carburants nucléaires ou agent de rayon X.

- **Devenir dans l'environnement**

Dans l'environnement, l'uranium existe principalement aux états d'oxydation stables IV et VI. Les composés de l'uranium (IV) sont insolubles dans l'eau mais se solubilisent lorsqu'ils passent à l'état d'oxydation (VI). Les composés solubles de l'uranium et donc potentiellement biodisponibles, sont les fluorures, les chlorures, les nitrates et les carbonates d'uranium. Les oxydes d'uranium (UO_2 , U_3O_8 ...), composés très peu solubles, se retrouvent fortement adsorbés dans les sols. Dans le compartiment aquatique, les composés de l'uranium auront tendance à s'adsorber sur les sédiments ou les particules en suspension. Outre l'hexafluorure d'uranium, les composés de l'uranium sont très peu volatiles.

- **Bioaccumulation chez les organismes aquatiques**

La faible solubilité des composés de l'uranium et leur faible concentration dans le milieu conduisent à une exposition négligeable des organismes aquatiques. Une étude a mis en évidence des BFCs de 14.7 chez le poisson.

L'uranium semble donc avoir un faible potentiel de bioaccumulation chez les organismes aquatiques.

1.2.22 VANADIUM

Le vanadium est un métal ductile, présent naturellement dans la croûte terrestre (environ 0.017 %, RIVM 2005). On ne trouve pas de vanadium libre dans la nature, mais sous forme liée dans plus d'une cinquantaine de minerais différents, associés à des combustibles fossiles, comme la patronite, la carnotite et la vanadite. Sa forme

commerciale la plus courante est le pentoxyde de vanadium V_2O_5 (n°CAS : 1314-62-1) correspondant à la valence +5 (IPCS 2001b).

Environ 80% du vanadium produit est utilisé en métallurgie pour fabriquer des aciers spéciaux et d'autres alliages ayant une forte résistance mécanique et/ou à la corrosion. Il est également utilisé comme catalyseur en industrie chimique, dans les processus de production de peintures anti salissures et de produits chimiques variés. La plus importante source de pollution par le vanadium est constituée par la combustion du pétrole et du charbon.

Le vanadium semble être un élément essentiel pour les biosystèmes enzymatiques bactériens qui fixent l'azote atmosphérique et il est concentré par certains organismes comme les tuniciers, certaines annélides de la classe des polychètes et certaines algues. On ne sait cependant pas avec certitude quelle est sa fonction chez ces organismes. La question de l'essentialité du vanadium pour d'autres organismes reste mal connue (IPCS 2001b).

- **Devenir dans l'environnement**

Le comportement du vanadium dans l'environnement est fonction de son degré d'oxydation (HSDB 2005).

Le vanadium peut exister sous divers degrés d'oxydation : -1, 0, +2, +3, +4 et +5. En eau douce et en milieu réducteur, la forme la plus commune du vanadium est l'ion vanadyl V^{4+} dans VO^{2+} , $VO(OH)^+$, en milieu oxydé c'est l'ion vanadate V^{5+} dans $H_2VO_4^-$ et HVO_4^{-2} qui prédomine. Toutes les espèces ioniques du vanadium ont une forte tendance à se complexer et à s'adsorber sur les minéraux, les oxydes et les matières organiques (HSDB 2005 ; RIVM 2005).

RIVM 2005 rapporte une valeur moyenne de coefficient de partage solide/eau du vanadium pour les matières particulaires en suspension : $\log K_{pMES} = 3.76 (\pm 1.128)$ L/kg (Bockting et al. 1992).

- **Bioaccumulation chez les organismes aquatiques**

Miramand & Fowler (IPCS 2001b) ont calculé des BCF en milieu aquatique pour différents niveaux trophiques : ils s'échelonnent de 40 à 560 pour les producteurs primaires, de 40 à 150 pour les consommateurs primaires, de 20 à 150 environ pour les consommateurs secondaires et de 2 à 400 environ pour les tertiaires. Bien que les concentrations en vanadium soient plus élevées dans les sédiments que dans la colonne d'eau, une étude de Miramand 1979 rapporte un BCF de seulement 0.02 pour *Nereis diversicolor*. Par ailleurs, aucun élément ne permet d'indiquer que le vanadium s'accumule ou subisse une bioamplification dans la chaîne alimentaire des organismes marins (IPCS 2001b).

1.2.23 ZINC

Le zinc est un élément assez commun dans la croûte terrestre (concentration d'environ 70 mg/kg, HSDB 2005). Il s'agit d'un métal essentiel pour un grand nombre d'organismes. Le zinc métallique est utilisé dans l'industrie pour la galvanisation du

fer ou d'autres métaux, pour former des alliages, confectionner des piles électriques. Il est aussi combiné avec d'autres éléments comme le chlore, l'oxygène ou le soufre. Les composés du zinc sont utilisés dans des cas divers : revêtement protecteur dans le bâtiment, fabrication de pigments, industrie textile, produits pharmaceutiques. Présent dans l'alimentation animale, le zinc se retrouve dans les épandages agricoles, composts et aussi dans les pesticides et engrais.

• Devenir dans l'environnement

Dans l'environnement, le zinc se trouve principalement à l'état d'oxydation +2 (souvent sous la forme ZnS). Dans l'eau, le zinc existe sous diverses formes : ion hydraté ($Zn(H_2O)^{2+}$), zinc complexé par les ligands organiques (acides fulviques et humiques), zinc adsorbé sur la matière solide, oxydes de zinc, chlorures et sulfates de zinc etc. La spéciation du zinc dans le compartiment aquatique est complexe et dépend de nombreux facteurs abiotiques tels que le pH, la quantité de matière organique dissoute, le potentiel redox etc.

Le chlorure de zinc ($ZnCl_2$) et le sulfate de zinc ($ZnSO_4$) sont très solubles dans l'eau, mais peuvent s'hydrolyser en solution pour former un précipité d'hydroxyde de zinc, sous conditions réductrices. Un pH faible est nécessaire pour maintenir le zinc en solution, un pH élevé (> 7) permettant une meilleure adsorption.

L'adsorption du zinc peut se faire selon deux mécanismes :

- en milieu acide, par échange de cations,
- en milieu alcalin, par chimisorption⁴, sous l'influence des ligands organiques

L'adsorption du zinc par échange de cations se fait préférentiellement dans l'ordre suivant: $H < Ca < Mg < K < Na$. Les minéraux argileux, les hydroxydes, le pH et la salinité sont les principaux facteurs qui contrôlent la solubilité du zinc.

Une augmentation de la salinité du milieu entraîne la désorption du zinc dans les sédiments.

• Bioaccumulation chez les organismes aquatiques

Le zinc est un métal essentiel. L'accumulation du zinc dans l'organisme est régulée pour de nombreuses espèces, par exemple chez les mollusques, les crustacés, les poissons et les mammifères. Les BCFs suivants ont été mesurés en laboratoire sur poissons (AQUIRE) :

| Espèce | Durée | BCF | Référence |
|--------------------------------|-------|-------|-------------------------|
| <i>Gobius sp*</i> | 3 m | 10 | Renfro et al. 1975 |
| <i>Clarias gariepinus</i> | 2 s | 12,2 | Annune et Iyanwura 1993 |
| <i>Clarias gariepinus</i> | 4 s | 21,46 | Annune et Iyanwura 1993 |
| <i>Gobius sp*</i> | 3 m | 25 | Renfro et al. 1975 |
| <i>Clarias gariepinus</i> | 6 s | 33,25 | Annune et Iyanwura 1993 |
| <i>Myoxocephalus scorpius*</i> | 9 j | 50 | Deutch et al. 1980 |

⁴ Adsorption avec création d'une liaison covalente

| | | | |
|---------------------------------|-----|------------|--------------------------|
| <i>Clarias gariepinus</i> | 8 s | 64,06 | Annune et Iyaniwura 1993 |
| <i>Pungitius pungitius</i> * | 9 j | 130 | Deutch et al. 1980 |
| <i>Gasterosteus aculeatus</i> * | 9 j | 130 | Deutch et al. 1980 |
| <i>Spinachia vulgaris</i> * | 9 j | 200 | Deutch et al. 1980 |
| <i>Gobius sp</i> * | 3 s | 900 - 1400 | Renfro et al. 1975 |

* espèce marine

D'après l'évaluation des risques européenne du zinc, la bioaccumulation et la biomagnification du zinc ne sont pas des phénomènes à considérer.

2. METHODOLOGIES DE DETERMINATION DES PNECS

La méthodologie n'est pas unique. Deux approches distinctes détaillées ci-dessous ont été adoptées pour déterminer les PNECs des 23 substances inorganiques étudiées.

D'une part, nous avons considéré les substances ayant déjà été évaluées ou étant actuellement en cours d'évaluation au niveau européen ou international. D'autre part, pour celles qui ne rentrent pas dans cette catégorie, nous avons traité différemment celles pour lesquelles un large ensemble de données d'écotoxicité chronique était disponible de celles pour lesquelles peu de données étaient disponibles. De manière générale, les méthodologies appliquées à l'ensemble des 23 substances sont conformes à la méthodologie européenne décrite dans le "Technical Guidance Document" (E.C. 2003).

2.1 CAS DES INORGANIQUES EVALUES OU EN COURS D'EVALUATION

Les risques liés à la présence de certains composés inorganiques ont été évalués ou sont en cours d'évaluation dans le cadre du programme sur les substances existantes de l'Union Européenne (Règlement CE/793/93) ou du programme HPVC⁵ de l'OCDE.

A ce jour, parmi les 23 substances qui font l'objet de ce rapport, seules les évaluations des risques des composés du **chrome** et des **fluorures** sont finalisées. Les composés de **zinc** et l'**antimoine** sont actuellement en cours d'évaluation. Par ailleurs, le **cuivre** est également en cours d'évaluation mais dans le cadre d'un programme volontaire de l'industrie en liaison avec le Règlement 793/93.

Enfin, le **nitrite** de sodium a fait l'objet d'une évaluation des dangers dans le cadre du programme HPVC de l'OCDE.

Pour les substances dont l'évaluation est finalisée (chrome, fluorures, nitrite) et pour certaines en cours d'évaluation (zinc, antimoine), les données d'écotoxicité ont fait

⁵ High Production Volume Chemicals

l'objet d'une validation de la part des experts de l'Union Européenne et de l'OCDE. Par conséquent, la validité des études ne sera pas rediscutée dans ce rapport et les résultats d'écotoxicité seront considérés tels quels.

Le dossier du cuivre étant actuellement en cours de discussion précoce, une PNECaqua **provisoire** est proposée sur la base des essais d'écotoxicité présentés dans ce dossier.

2.2 CAS DES INORGANIQUES NON ENCORE EVALUES

Pour les substances qui n'ont pas encore fait l'objet d'une évaluation, la détermination de la PNECaqua a tout d'abord exigée une recherche bibliographique des données d'écotoxicité disponibles dans la littérature.

- **Recherche bibliographique**

Il existe de nombreuses sources qui compilent ces données d'écotoxicité :

- IUCLID (*International Uniform Chemical Information Database*) : base de données éditée sur CD-ROM par le Bureau Européen des Substances Chimiques qui recense les substances chimiques industrielles dont la production est supérieure à 1000 t/a,
- EXICHEM. base de données de l'OCDE répertoriant les différents travaux (fiches d'information, tests, évaluations des risques ou monographies,...) effectués par les pays membres sur une substance donnée,
- IPCS INCHEM (*Chemical Safety Information from Intergovernmental Organizations*) : site proposant de nombreux documents et monographies sur les risques chimiques,
- HSDB (*Hazardous Substances Databank*) : base de données présentant 4500 substances potentiellement dangereuses (données physico-chimiques, toxicologie humaine et environnementale),
- Rapports RIVM (*Rijkinstituut Voor Volksgezondheid en Milieu*) : rapports édités par l'institut néerlandais pour la santé publique et l'environnement,
- AQUIRE : (*AQUatic toxicity Information REtrieval*), base de données de l'Agence de Protection de l'Environnement américaine (US-EPA) qui donne des résultats de test d'écotoxicité, pour de nombreuses substances.

Il a été décidé, conformément à ce que recommande le TGD, de prendre en considération les données d'écotoxicité relatives aux organismes aquatiques d'eau douce et d'eau marine. En effet, il n'existe pas d'évidence scientifique forte montrant que les organismes marins aient une sensibilité différente de celle des organismes d'eau douce.

Les données concernant les organismes aquatiques suivants ont été considérées pour la détermination des PNECaqua : cyanobactéries (algues bleues), protozoaires, algues, crustacés, cnidaires, échinodermes, insectes, mollusques, poissons, annélides, amphibiens, plathelminthes et plantes aquatiques supérieures.

- **Pertinence des données**

Une fois toutes les données recueillies, seuls les résultats les plus pertinents selon les critères détaillés ci-dessous, sont sélectionnés. En effet, la recherche bibliographique permet d'obtenir un certain nombre de résultats d'essais mais tous ne sont pas utilisables pour déterminer la PNEC.

La base de données AQUIRE est l'une des plus riches. Pour la majorité des substances, la sélection des résultats d'essais d'écotoxicité aiguë et chronique utilisés pour dériver la PNECaqua s'est fait à partir de cette base de données. Pour cela, certains critères bien définis ont été utilisés et seuls les essais répondant à ceux-ci ont été retenus. Ces critères sont basés sur les indications fournies par la base AQUIRE :

- **Documentation Code** : champs indiquant le niveau d'information relatif à la méthode utilisée et à la présentation des résultats dans le rapport d'essai original.
 - ✓ Documentation Code = C : description de la méthode et des résultats complète
 - ✓ Documentation Code = M : description de la méthode et des résultats généralement satisfaisants mais certains éléments sont absents.
 - ✓ Documentation Code = I : description de la méthode et des résultats insuffisants

Seules les études dont le « Documentation Code » est C ou M ont été considérées, celles dont le « Documentation Code » est I étant systématiquement rejetées.

- **Control type** : champs indiquant la présence d'information relative au contrôle dans la publication. Les études dont les codes sont I (*indeterminate control*), U (*unsatisfactory control*) et Z (*no controls were used in the study*) sont systématiquement rejetées.

Par ailleurs, d'autres paramètres essentiels sur la base desquels, certains résultats peuvent être rejetés sont pris en compte :

- les effets mesurés (effets pertinents par rapport au type d'organisme et à la durée d'exposition ; les effets chroniques étant préférentiellement la croissance ou la reproduction, même si parfois la mortalité s'avère être l'effet le plus sensible),
- le critère d'effet (critères standards classiques : LC₅₀, EC₅₀, NOEC, MATC et EC₁₀),

- le mode d'exposition,
- durée des tests (durées d'exposition standard ; une attention toute particulière pour les essais chroniques sur algues au cours desquels les algues doivent être en phase de croissance exponentielle)

2.2.1 CAS DES METAUX DISPOSANT DE PEU DE DONNEES D'ECOTOXICITE CHRONIQUE

Les substances pour lesquelles peu de données d'écotoxicité sont disponibles sont : l'ammoniac, le baryum, le béryllium, le cobalt, les cyanures, l'étain, le molybdène, le phosphore, le tellure, le thallium, le titane, l'uranium et le vanadium.

La recherche bibliographique et la sélection des données d'écotoxicité pertinentes relatives à chacune de ces substances a été réalisé comme décrit ci-avant. Cependant, compte tenu de la quantité de données de toxicité aiguë disponibles, seules les données de toxicité chronique sont présentées ici en annexe I (tableaux récapitulatifs). La gamme de toxicité aiguë pour chaque substance est néanmoins décrite. Pour le titane, étant donné qu'aucune donnée chronique n'est disponible dans la littérature, seules les données de toxicité aiguë sont considérées pour la dérivation de la PNECaqua.

La validation des données chroniques n'a pas été systématique. En effet, seule l'étude clef (étude présentant le plus faible résultat d'écotoxicité chronique et donc susceptible de conditionner directement la valeur de la PNEC) parmi l'ensemble des études jugées pertinentes a généralement fait l'objet d'une validation approfondie à partir de la publication originale. Celle-ci consiste à étudier en détail la fiabilité du protocole et attribuer un note de validité au résultat de l'essai :

- L'essai est jugé valide sans restriction (protocole établi selon les lignes directrices OCDE, US-EPA, ISO, etc., sans déviation)
- L'essai pour lequel certaines informations non cruciales sont manquantes ou pour lequel des déviations mineures par rapport aux normes sont constatées, est validé sous réserve de ces restrictions.
- L'essai pour lequel des informations cruciales sont manquantes (% de mortalité dans le lot témoin, concentration en oxygène dissous pour les essais sur poissons...) et/ou pour lequel les conditions expérimentales ne sont pas satisfaisantes est jugé invalide et ne sera pris en compte pour la détermination de la PNECaqua.

Puis, pour ces substances disposant de peu de données d'écotoxicité chronique, la méthodologie des facteurs d'extrapolation décrite dans le TGD (E.C. 2003) a été choisie pour dériver la PNECaqua. La PNEC est dérivée à partir du résultat d'essai pour l'espèce la plus sensible à la substance. Puis, un facteur d'extrapolation est appliqué afin de tenir compte des variations et incertitudes. La valeur de ce facteur dépend de la quantité et de la qualité des données disponibles. Ainsi, le facteur

d'extrapolation décroît en fonction du nombre de résultats de toxicité valides (voir table 16 du TGD (E.C. 2003)).

2.2.2 CAS DES METAUX DISPOSANT D'UN LARGE ENSEMBLE DE DONNEES D'ECOTOXICITE CHRONIQUE

Pour l'argent, l'arsenic, le bore, le sélénium ainsi que pour le cuivre, de nombreuses données d'écotoxicité chroniques jugées pertinentes étaient disponibles. La totalité de ces données n'a pas pu faire l'objet d'une validation à partir des publications originales. Cependant, nombre de ces données ont déjà été validées dans le cadre de travaux réalisés auparavant :

- ✓ Rédaction des fiches toxicologiques de l'INERIS (cas de l'arsenic et du bore),
- ✓ Travaux réalisés par d'autres instituts (cas du sélénium et du bore (RIVM)),
- ✓ Travaux réalisés par l'Industrie dans le cadre d'évaluations volontaires (cas du cuivre et du bore (HERA 2005)).

Pour l'argent, en l'absence de travaux disponibles, l'ensemble des données utilisées pour déterminer la PNECaqua ont été validées sur la base des rapports d'essais.

La quantité d'essais considérés pour ces quatre substances étant importante, les études n'ont pas été résumées ici, seuls les résultats d'essais sont présentés en annexe I.

Pour ces substances disposant d'un grand nombre de données de toxicité à long terme, la méthode d'extrapolation statistique telle que proposée par Aldenberg et Slob 1993 peut être utilisée pour la dérivation de la PNEC. Cette méthode repose sur l'hypothèse que les NOEC observées sur différentes espèces sont distribuées suivant une loi statistique (e.g. : log-normale, ou log-logistique). L'utilisation de cette méthode d'extrapolation n'a été acceptée par les groupes techniques de l'Union Européenne, que si au moins 10 (et de préférence 15) NOECs sur des espèces différentes appartenant à 8 groupes taxonomiques différents étaient disponibles. Ces NOEC doivent correspondre à des effets à long terme. Pour la dérivation de la PNECaqua, les règles résumées ci-dessous ont été suivies :

- Lorsque plusieurs NOECs sont disponibles pour une même espèce mais pour des critères d'effet différents, c'est la NOEC relative au critère d'effet le plus sensible qui est utilisé.
- Lorsque plusieurs NOECs sont disponibles pour une même espèce et sont relatives au même critère d'effet, alors, conformément au TGD, l'origine de la différence de ces valeurs doit être étudiée au cas par cas. Si cette différence ne peut être expliquée et traduit la variabilité statistique, alors une moyenne géométrique est calculée et utilisée. Dans le cas contraire, le résultat correspondant à une biodisponibilité maximale du métal (*i.e* toxicité maximale : résultat le plus faible) a été utilisé.

Une courbe de sensibilité des espèces ou SSD (*Species Sensitivity Distribution*) permet de déterminer le 5^{ème} percentile ou HC₅. La PNEC est ensuite dérivée en appliquant à cette HC₅ un facteur d'extrapolation variant de 1 à 5. La valeur de ce facteur d'extrapolation est choisie au cas par cas suivant les critères suivants :

- Diversité et représentativité des espèces et des stades de développement testés,
- Qualité des données et des critères d'effets observés (critères d'effets chroniques en particulier),
- Connaissance du mode d'action toxicologique de la substance étudiée,
- Incertitude dans l'estimation du percentile (conformité entre la distribution observée et la distribution théorique, taille de l'intervalle de confiance),

3. DERIVATION DES PNECS POUR LES INORGANIQUES

L'ensemble des données d'écotoxicité utilisées pour dériver les PNECaqua des 23 substances sont présentées dans les tableaux récapitulatifs en annexe I. Dans cette section, la toxicité de chaque substance est discutée et une PNECaqua est proposée.

3.1 AMMONIAC

La toxicité de l'ammoniac vis-à-vis des organismes aquatiques est étroitement liée à sa spéciation chimique car la forme non ionisée NH_3 se révèle être plus toxique que l'ion ammonium. Or, la spéciation de l'ammoniac est principalement contrôlée par le pH, la température et la composition ionique du milieu : en eau douce, la fraction non ionisée représente 3.8 % à 20 °C et pH 8, 5.4 % à 25 °C et pH 8 et 11.2 % à 20 °C et pH 8.5 (la fraction non ionisée est plus faible en eau salée : 3.3 % à 25 °C et pH 8) (Environment Canada 1993). Ainsi, une augmentation de pH et/ou de température s'accompagne d'une augmentation de la fraction non ionisée de l'ammoniac dans le milieu et par conséquent d'une plus forte toxicité. Cependant, la complexité de ces relations entre les paramètres physico-chimiques du milieu, la spéciation et la toxicité de l'ammoniac ont été réévalués récemment (US-EPA 1998) et il a été montré que certains invertébrés avaient une forte sensibilité à l'ammoniac lorsque le pH et la concentration ionique sont faibles (Borgmann 1994 ; Ankley et al. 1995). Ainsi, en 1998, l'US-EPA a pris en compte les deux formes de l'ammoniac (somme de la fraction ionisée (NH_4^+) et non ionisée (NH_3)). Toutes les concentrations en ammoniac total dans l'eau sont ensuite rapportées en équivalent d'azote. Les résultats d'écotoxicité en NH_3 sont donc exprimés en azote puis finalement réajustés à une valeur générique de pH = 8.

- **Ecotoxicité aiguë de l'ammoniac**

Il existe un nombre important de données d'écotoxicité aiguë vis-à-vis des poissons et des invertébrés (US-EPA 1999b) : les L(E)C_{50} à pH 8 sur invertébrés s'échelonnent de 15.48 mg N/L (pour *Daphnia magna*) à 1466.35 mg N/L (pour *Orconectes immunis*) et pour les poissons, de 5.98 mg N/L (pour *Lepomis gibbosus*) à 190.54 mg N/L (pour *Pimephales promelas*). Concernant les algues, les données expérimentales trouvées dans la littérature sont limitées et contradictoires. À des concentrations relativement élevées (par comparaison aux niveaux d'exposition chez le poisson), certaines algues et la plupart des macrophytes aquatiques peuvent utiliser l'ammoniac comme nutriment. À des concentrations variant entre 330 et 820 mg N/L, Przytocka-Jusiak 1976 a observé une inhibition de la croissance chez *Chlorella vulgaris* (EC_{50} (5 j.) = 395 mg N/L). La plus faible EC_{50} trouvée dans la littérature est celle relative à l'algue *Scenedesmus obliquus* (EC_{50} (5 j.) = 27 mg N/L, US-EPA 1985). Enfin, bien que les données sur les concentrations de NH_3 toxiques pour le phytoplancton soient limitées, elles indiquent néanmoins que les espèces végétales d'eau douce tolèrent beaucoup mieux le NH_3 que les invertébrés ou les poissons.

- **Ecotoxicité chronique de l'ammoniac**

Les données d'écotoxicité chronique relatives à l'ammoniac sont présentées dans le Tableau I.1 en annexe I.

L'US-EPA 1998 a effectué une revue bibliographique des données de toxicité de l'ammoniac qui est reprise dans US-EPA 1999b. La pertinence et la validité des

données ont été évaluées selon les critères de qualité de l'eau fixés par l'US-EPA 1986 et les normes E1193, E1241 et E1295 de l'ASTM (ASTM 1997a ; ASTM 1997b ; ASTM 1997c). L'US-EPA a estimé par régression à partir des données brutes les concentrations ayant 20% d'effets à pH = 8 (US-EPA 1998) et 25 °C (US-EPA 1999b). L'US-EPA 1999b a préféré des EC₂₀ car dans la majorité des cas, la EC₁₀ n'était pas significativement différente par rapport aux témoins.

Le plus faible résultat d'écotoxicité chronique a été obtenu par Smith et al. 1984 sur *Lepomis macrochirus* aux premiers stades de la vie. L'essai a été réalisé en flux continu sur une période de 30 jours d'exposition au chlorure d'ammonium. 5 concentrations et 1 témoin ont été testés en 4 réplicats chacun. 50 embryons (≤ 28 h) ont été utilisés par réplicat. Un suivi analytique des concentrations d'essai sous forme d'ammoniac total ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$) a été réalisé 2 fois par semaine et les concentrations en ammoniac non ionisé (NH_3) ont été dérivées à partir de celles-ci, suivant la méthode de Thurston et al. 1979. La dureté, l'alcalinité et la concentration en oxygène dissous ont été mesurées une fois par semaine. Les éclosions ont été examinées et dénombrées deux fois par jour, les embryons morts étaient retirés des enceintes d'essai. Après éclosion totale (au 3^{ème} jour d'essai), les survivants ont été comptés une fois par jour de même que la présence de larves déformées. Les individus morts ont été ôtés. Des nauplius d'*artémia* ont été fournis *ad libitum* 4 fois par jours. Au bout de 14 jours d'exposition, le nombre d'individus par enceinte d'essai a été réduit à 20 poissons. A la fin de l'essai, tous les poissons survivants ont été pesés. La NOEC déterminée à partir des concentrations mesurées et par rapport aux poids des individus et au pourcentage de survivants obtenus au bout de 30 jours d'exposition à pH 7.75 ± 0.72 et $22.5 \text{ °C} \pm 0.3$ est de 1.64 ± 0.29 mg ($\text{NH}_3 + \text{NH}_4^+$)/L, soit 0.063 ± 0.02 mg (NH_3)/L. Le taux de survie des témoins était de 92.5 % à l'éclosion et de 100% à la fin de l'essai. A partir des résultats bruts obtenus pour la biomasse, l'US-EPA 1999b a déterminé par régression une EC₂₀ de 1.85 (1.42 – 2.42) mg N/L à pH = 7.76 et 22.5°C qui, ajustée à pH=8 et 25°C, est égale à 1.35 mg N/L.

Le protocole d'essai est relativement bien renseigné et globalement satisfaisant avec néanmoins certains paramètres qui s'écartent quelque peu de ceux recommandés par la Ligne directrice 210 de l'OCDE : la température devrait être de 28 °C, la durée de l'essai de 32 jours et la fréquence des apports alimentaires de 3 fois par jour. Par ailleurs, aucune information sur la concentration en oxygène dissous n'est fournie mai il est indiqué que celle-ci a été contrôlée et mesurée chaque semaine. Compte tenu de ces remarques, l'essai est considéré comme valide sous restrictions.

- **Concentration sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC)**

Des données d'écotoxicité chroniques sont disponibles pour les poissons et les crustacés. L'espèce la plus sensible est le poisson *Lepomis macrochirus* (EC₂₀ = 1.35 mg N/L, Smith et al. 1984). Cette EC₂₀ peut être assimilé à une LOEC et la NOEC peut être estimée comme recommandé par le TGD (cf. Table 15 p 98, E.C. 2003) : NOEC \approx LOEC = EC₂₀ / 2 = 1.35 / 2 = 0.675 mg N/L.

Aucune donnée chronique n'a pu être trouvée pour les algues mais comme cela a été justifié plus haut, celles-ci ne constituent pas le groupe trophique le plus sensible. Ainsi, même si l'on ne dispose pas de donnée chronique pour les algues, on peut

malgré tout conclure que les organismes les plus sensibles ont été examinés. Donc, conformément aux recommandations du TGD (cf. Table 16 point d) p.101, E.C. 2003) la PNECaqua sera dérivée en utilisant la NOEC déterminée ci-dessus à laquelle un facteur d'extrapolation de 10 sera appliqué : $PNEC_{aqua} = 0.675 / 10 = 0.0675$ mg N/L, soit :

$$PNEC_{aqua} = 67.5 \mu\text{g N/L (à pH 8 et 25 }^{\circ}\text{C)}$$

Soit $4.4 \mu\text{g NH}_3/\text{L}$

3.2 ANTIMOINE

Le trioxyde de diantimoine (CAS n° 1309644) fait l'objet d'une évaluation des risques dans le cadre du règlement (CEE) n° 793/93 du Conseil. Pour une raison de confidentialité, les données d'écotoxicité validées ne peuvent être présentées ici. Le rapport d'évaluation est en cours de discussion et est susceptible d'être modifié. Nous retiendrons donc de façon provisoire la valeur de $PNEC_{aqua}$ qui y est actuellement proposée :

$$PNECaqua = 113 \mu\text{g Sb/L}$$

3.3 ARGENT

La toxicité de l'argent vis-à-vis des organismes aquatiques dépend totalement de sa spéciation chimique dans le milieu. Or, celle-ci est directement liée aux caractéristiques physico-chimiques du milieu. Ainsi, en l'absence de sulfures, la spéciation de l'argent dissous est fortement influencée par des réactions de complexation avec les ions chlorure et thiosulfate, ainsi qu'avec la matière organique dissoute naturelle. Par ailleurs, au vu des tests d'écotoxicité, les ions argent apparaissent moins toxiques lorsque le pH, la dureté et la concentration en sulfures augmentent.

- **Ecotoxicité aiguë de l'argent**

Un grand nombre de données d'écotoxicité est disponible pour l'argent. Ainsi, sa toxicité aiguë vis-à-vis des organismes marins varie de $3.3 \mu\text{g/L}$ (mesurée sur l'algue marine *Prorocentrum mariae lebouriae*, Sanders et Abbe 1989) à $1400 \mu\text{g/L}$ (mesurée sur le poisson *Cyprinodon variegatus*, US-EPA 1980c). L'argent semble davantage toxique vis-à-vis des organismes d'eau douce : les $L(E)C_{50}$ s'échelonnent de $0.9 \mu\text{g/L}$ (mesurée sur le micro-crustacé *Daphnia magna*, Nebeker et al. 1983) à $450 \mu\text{g/L}$ (mesurée sur le poisson *Pleuronectes americanus*, US-EPA 1980c).

- **Ecotoxicité chronique de l'argent**

Compte tenu du nombre important de NOECs long terme disponibles, la PNEC peut être évaluée par la méthode statistique. Les données d'écotoxicité chronique de l'argent utilisées pour dériver la PNECaqua statistique sont présentées dans le Tableau I.2.

- **Détermination statistique de la concentration sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC)**

La valeur suivante de HC₅ a été calculée à l'aide des données d'écotoxicité aquatiques présentées en gras dans le Tableau I.2, d'après Aldenberg et Jaworska 2000 :

$$HC_5 = 0.14 \mu\text{g/l} \text{ (Intervalle de Confiance : IC}_{90\%} = [0.03; 0.41]).$$

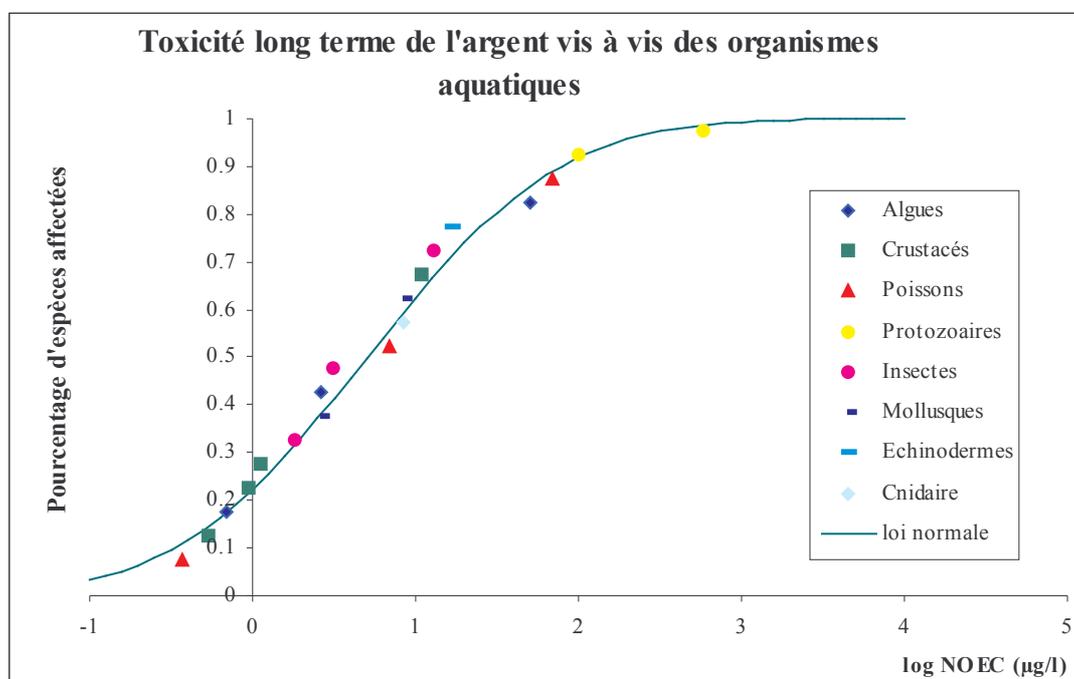


Figure 3.1 : Courbe de sensibilité des espèces - SSD (*Species – Sensitivity - Distribution*) pour l'argent

Au total, 20 données long terme relatives à des espèces appartenant à plus de 8 groupes taxonomiques différents (minimum requis par le TGD) sont disponibles. Compte tenu de la quantité de données valides disponibles et de la taille de l'intervalle de confiance, nous proposons d'utiliser un facteur d'extrapolation de 3 pour dériver la PNECaqua : $PNEC_{\text{aqua}} = 0.14 / 3$, soit :

$PNEC_{\text{aqua}} = 0.05 \mu\text{g Ag/L}$

3.4 ARSENIC

- **Ecotoxicité aiguë de l'arsenic**

De nombreuses données d'écotoxicité aiguë sont disponibles pour l'arsenic. Ainsi, les plus faibles L(E)C₅₀ trouvées dans la littérature pour les organismes d'eau douce sont de 0.68 mg/L pour les invertébrés (mesurée sur *Chironomus tentans*, Khangarot et Ray 1989), de 0.69 mg/L pour les algues (mesurée sur *Selenastrum capricornutum*, US-EPA 1984a) et de 4.8 mg/L pour les poissons (mesurée sur *Thymallus arcticus*, Buhl et Hamilton 1990). L'arsenic semble davantage toxique vis-à-vis des organismes marins avec des L(E)C₅₀ de 0.007 mg/L pour les diatomées (mesurée sur *Nitzschia closterium*, Florence et al. 1994), de 0.011 mg/L pour les invertébrés (mesurée sur *Acartia clausi*, Forget et al. 1998) et de 3.38 mg/L pour les poissons (mesurée sur *Therapon jarbua*, Krishnakumari et al. 1983).

- **Ecotoxicité chronique de l'arsenic**

Compte tenu du nombre important de NOECs long terme disponibles, la PNECaqua peut être évaluée par la méthode statistique. Les données d'écotoxicité chronique de l'arsenic utilisées pour dériver la PNECaqua statistique sont présentées dans le Tableau I.3.

- **Détermination statistique de la concentration sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC)**

La valeur suivante de HC₅ a été calculée à l'aide des données d'écotoxicité aquatiques présentées en gras dans le Tableau I.3, d'après Aldenberg et Jaworska 2000 :

$$HC_5 = \mathbf{21,04} \text{ } \mu\text{g/l} \text{ (Intervalle de Confiance : IC}_{90}\% = [3.9; 64.3]).$$

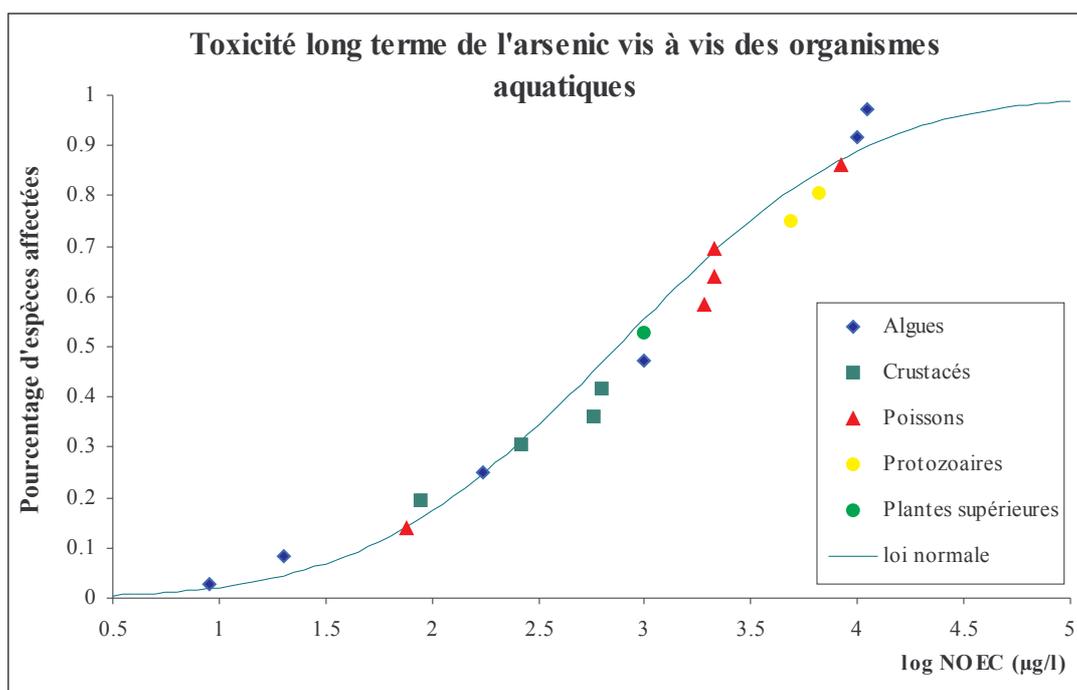


Figure 3.2 : Courbe de sensibilité des espèces - SSD (*Species – Sensitivity - Distribution*) pour l'arsenic

Au total, 18 données long terme relatives à des espèces appartenant à plus de 8 groupes taxonomiques différents (minimum requis par le TGD) sont disponibles. Cependant, nous ne disposons pas de données valides sur insectes. Par ailleurs, l'intervalle de confiance autour de la HC₅ est assez important. Par conséquent, nous proposons d'utiliser un facteur d'extrapolation maximal de 5 pour dériver la PNEC. D'où:

| |
|-------------------------------|
| PNECaqua = 4.2 µg As/L |
|-------------------------------|

3.5 BARYUM

- **Ecotoxicité aiguë du baryum**

De nombreuses données d'écotoxicité aiguë sont disponibles pour les crustacés qui s'avèrent être les organismes testés les plus sensibles. Les L(E)C₅₀ sur le micro-crustacé *Daphnia magna* s'échelonnent de 14.5 mg/L (Biesinger et Christensen 1972) à 412 mg/L (LeBlanc 1980). Les poissons apparaissent peu sensibles en aigu, avec des LC₅₀ variant de 150 mg/L (mesurée sur *Salmo trutta* par Woodiwiss et Fretwell 1974) à 870 mg/L (mesurée sur *Leuciscus idus melanotus* par Juhnke et Lüdemann 1978).

- **Ecotoxicité chronique du baryum**

Les données d'écotoxicité chronique relatives au baryum sont présentées dans le Tableau I.4 en annexe I.

La plus faible valeur d'essai long terme a été obtenue par Biesinger et Christensen 1972 sur *Daphnia magna*. L'essai a été réalisé en système fermé, dans des conditions de milieu (eau naturelle non diluée, $18 \pm 1^\circ\text{C}$; pH : 7.4 – 8.2 ; dureté totale : 45,3 mg/L ; alcalinité : 42.3 mg/L ; teneur en oxygène dissous proche de la saturation) semi-statiques (renouvellement hebdomadaire). Les caractéristiques chimiques du milieu d'essai ont été mesurées et sont présentées. L'effet toxique du baryum sur la reproduction des daphnies a été étudié. Au total, 20 daphnies (≤ 24 h), séparées en 4 groupes de 5 individus, ont été utilisées pour chaque concentration d'essai (au minimum 5 concentrations testées) et pour le témoin. Elles ont été alimentées de façon hebdomadaire, mais l'auteur précise qu'un apport en nutriments est également assuré par le milieu naturel utilisé. Une photopériode de 16 h a été appliquée. Au bout de 21 jours d'exposition, une EC_{16} correspondant à la concentration nominale ajoutée en Ba^{2+} qui produit un abaissement de la reproduction de 16 %, a été déterminée à 5.8 mg/L. A partir de cette EC_{16} assimilable à une LOEC, une NOEC peut être estimée comme recommandé par le TGD (cf. Table 15 p 98, E.C. 2003) : $NOEC \approx EC_{16} / 2 = 5.8 / 2 = 2.9$ mg/L.

Cet essai est bien renseigné mis à part sur les résultats obtenus pour le groupe témoin. Néanmoins, une étude statistique a été conduite et les effets observés sur la reproduction sont bien statistiquement significatifs par rapport aux témoins. Certains paramètres sont également différents de ceux préconisés par la Ligne directrice 211 de l'OCDE : la dureté de l'eau (une dureté > 140 mg/L est recommandée), les fréquences de renouvellement du milieu et de l'apport alimentaire (devraient être au moins trihebdomadaires). L'essai est donc considéré comme valide sous ces restrictions.

- **Concentration sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC)**

Il existe des données chroniques pour deux niveaux trophiques standards : les algues et les invertébrés. Au vu des données, les micro-crustacés sont les organismes les plus sensibles en aigu et en chronique. La $PNEC_{\text{aqua}}$ proposée est donc déterminée conformément à la Table 16 du TGD (E.C. 2003), en appliquant à la plus faible valeur chronique (NOEC sur 21 jours = 2.9 mg/L pour *Daphnia magna*, Biesinger et Christensen 1972) un facteur d'extrapolation de 50 :

$PNEC_{\text{aqua}} = 2.9 / 50 = 0.058$ mg/L, soit :

| |
|--|
| $PNEC_{\text{aqua}} = 58 \mu\text{g Ba/L}$ |
|--|

3.6 BERYLLIUM

- **Ecotoxicité aiguë du béryllium**

Les valeurs de $L(E)C_{50}$ obtenues sur les algues, les crustacés et les poissons s'échelonnent de 0.1 mg/L (mesurée sur le poisson *Rutilus rutilus* par Jagoe et al. 1993) à 55.9 mg/L (mesurée sur *Carassius auratus* par Cardwell et al. 1976). La toxicité aiguë du béryllium varie en fonction des espèces étudiées et des conditions expérimentales de l'essai, en particulier la dureté de l'eau (la toxicité étant plus forte dans une eau de faible dureté ; IPCS 2001a).

- **Ecotoxicité chronique du béryllium**

Les données d'écotoxicité chronique relatives au béryllium sont présentées dans le Tableau I.5 en annexe I.

Bringmann 1978 a étudié la toxicité du nitrate de béryllium sur *Entosiphon sulcatum* (euglénophyte, protozoaire autotrophe) dans des conditions (température : 25°C, pH : 6.9) statiques et en enceinte fermée. Les détails du protocole expérimental sont repris dans Bringmann et Kühn 1980b. La concentration cellulaire initiale dans les cultures d'essai était approximativement de 15000 cellules/mL. L'effet étudié était la croissance de la population. Les concentrations ont été testées en deux réplicats et des groupes témoins ont été réalisés. Après 72 heures d'exposition, la concentration entraînant une inhibition du taux de croissance de 3 % à 5 % qui peut-être assimilée à une NOEC, a été déterminée à 4 µg/L à partir des concentrations nominales.

L'essai est moyennement documenté : les résultats obtenus dans les cultures témoins ne sont pas indiqués et il n'y a pas eu de suivi analytique des concentrations d'essai. Cependant, les conditions d'essai semblent globalement satisfaisantes. Cet essai est considéré valide avec restrictions.

Le plus faible résultat d'écotoxicité chronique a été obtenu par Kimball 1978 lors d'un essai de reproduction de 28 jours sur *Daphnia magna*. Au cours de cet essai semi-statique (renouvellement du milieu 3 fois par semaine), 6 concentrations (3.8 µg/L – 108.1 µg/L) et un témoin ont été testés avec 10 organismes âgés de moins de 24 h répartis individuellement par concentration et dans le témoin. Les caractéristiques physico-chimiques (température, oxygène dissous, pH, alcalinité) ont été suivies au cours du test. Un suivi analytique des concentrations par spectrophotométrie d'absorption atomique a été réalisé et toutes les valeurs sont exprimées en terme de concentrations mesurées. Les critères d'effet étudiés sont la survie des organismes parents et le nombre de jeunes produits par mère. Les résultats ont fait l'objet d'une analyse statistique (ANOVA et test de Dunnett). La LOEC a pu être déterminée à 7.3 µg/L et la NOEC à 3.8 µg/L.

Le rapport d'essai est complet et le protocole valide. Les critères de validité définis dans la ligne directrice OCDE 211 (mortalité des organismes parents ≤ 20 % à la fin de l'essai ; nombre moyen de descendants vivants produits par organisme parent survivant à la fin de l'essai ≥ 60) ont été respectés. Aucune déviation n'a été observée au cours de l'essai. Par conséquent, ce résultat est jugé valide.

- **Concentration sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC)**

Des données chroniques valides existent pour deux niveaux trophiques standards : les algues et les invertébrés. La plus faible valeur d'essai long terme validée est une NOEC (28 j) à 3.8 mg/L sur *Daphnia magna* ; Kimball 1978). Mais le plus bas résultat d'essai aigu a été déterminé pour les poissons (LC₅₀ sur 96 h = 0.1 mg/L ; Jagoe et al. 1993). Ainsi, conformément à la Table 16 du TGD (E.C. 2003), un facteur d'extrapolation de 100 sera appliqué à cette NOEC pour dériver une PNEC_{aqua} à 3.8 / 100 µg/L, soit :

3.7 BORE

- **Ecotoxicité aiguë du bore**

HERA 2005, IPCS 1998b et ECETOC 1997 ont répertorié des données d'écotoxicité aiguës sur les algues et les invertébrés pour les composés du bore. Les L(E)C₅₀ s'échelonnent de 14.2 mg B/L (mesurée sur 96 h pour *Oncorhynchus kisutch*, Guhl 1992) à 1376 mg B/L (mesurée sur 48 h pour *Chironomus decorus*, Maier et Knight 1991). Pour les invertébrés et plus particulièrement les crustacés, la plupart des valeurs se situent dans l'intervalle 100 - 300 mg B/L. La gamme des LC₅₀ (96 h) sur poissons répertoriée dans HERA 2005, IPCS 1998b et ECETOC 1997 est très étendue (de 14.2 mg B/L à 979 mg B/L) et les valeurs varient en fonction de l'espèce étudiée et de la substance testée. Il convient de noter qu'une LC₅₀ plus faible est rapportée pour *Lepomis macrochirus* à 4.6 mg B/L sur 24 h (Turnbull et al. 1954) dans la base de données AQUIRE.

- **Ecotoxicité chronique du bore**

Compte tenu du nombre important de NOECs long terme disponibles, la PNECaqua peut être évaluée par la méthode statistique. Les données d'écotoxicité chronique du bore utilisées pour dériver statistiquement la PNECaqua sont présentées dans le Tableau I.6 en annexe I.

- **Détermination statistique de la concentration sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC)**

La valeur suivante de HC₅ a été calculée à l'aide des données aquatiques d'eau douce présentées en gras dans le Tableau I.6, d'après Aldenberg et Jaworska 2000 :

HC₅ = **0.66** mg/L (Intervalle de Confiance : IC_{90%} = [0.16; 1.67]).

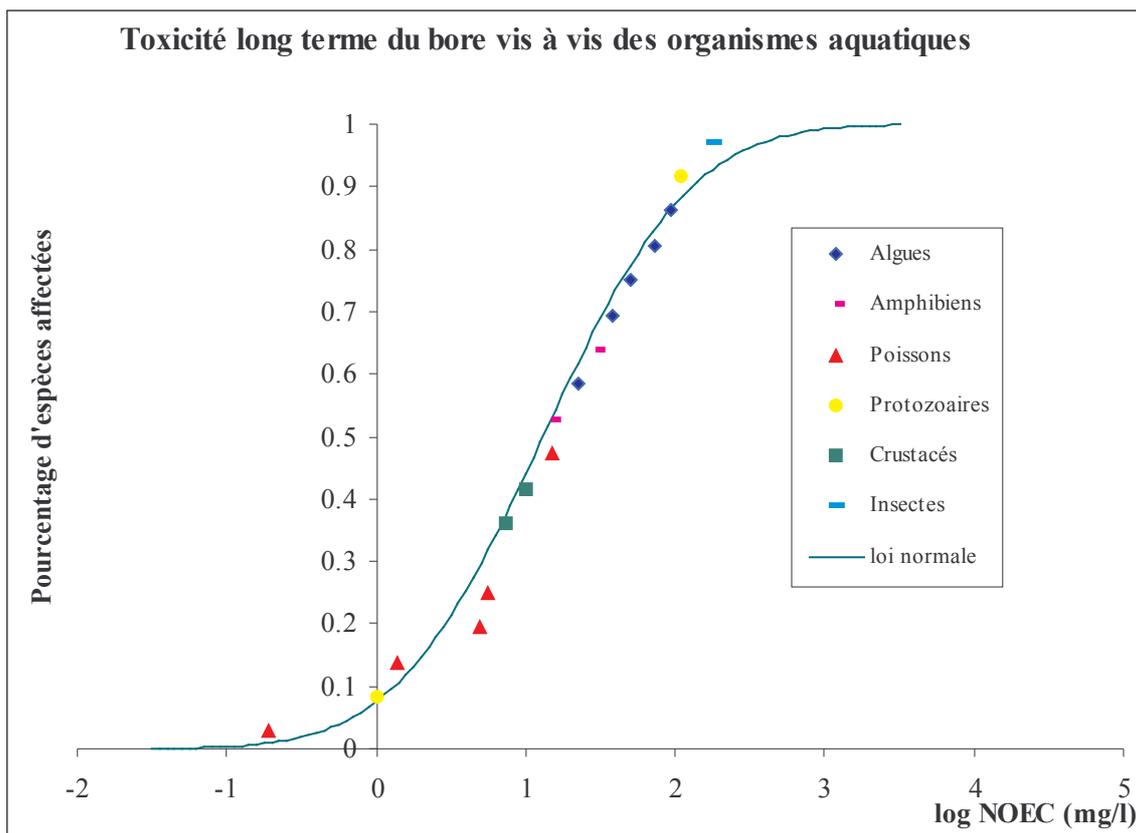


Figure 3.3 : Courbe de sensibilité des espèces - SSD (*Species – Sensitivity - Distribution*) pour le bore

Au total, 18 données long terme relatives à des espèces appartenant à 8 groupes taxonomiques différents (minimum requis par le TGD) sont disponibles. Compte tenu de la quantité de données disponibles et de l'intervalle de confiance sur la HC₅, un facteur d'extrapolation de 3 sera utilisé pour dériver la PNEC. D'où : $PNEC = 0.66 / 3 = 0.218 \text{ mg/L}$

PNECaqua = 218,5 µg B/L

3.8 CHROME

Le chrome et ses composés ont fait l'objet d'une évaluation des risques dans le cadre du règlement (CEE)793/93. Dans cette évaluation des risques, l'approche statistique a été retenue pour le chrome (VI). Après discussion et approbation des membres du Technical Meeting, un facteur d'extrapolation de 3 a été préconisé pour la valeur de HC₅, conduisant à la valeur de PNEC suivante pour le chrome (VI) :

PNECaqua = 3.4 µg Cr (VI)/L

Pour le chrome (III), le nombre de données n'étant pas suffisant pour appliquer la méthode d'extrapolation statistique, la PNEC_{aqua} a donc été dérivée par la méthode des facteurs d'extrapolation, conduisant à la valeur suivante :

| |
|-------------------------------------|
| PNECaqua = 4.7 µg Cr (III)/L |
|-------------------------------------|

3.9 COBALT

- **Ecotoxicité aiguë du cobalt**

Un nombre élevé de données d'écotoxicité aiguës pour les organismes d'eau douce et d'eau marine est disponible. Des valeurs de L(E)C50 ont été trouvées pour les protozoaires, les algues, les plantes aquatiques, les plathelminthes, les nématodes, les rotifères, les annélides, les mollusques, les crustacés, les insectes, les poissons et les amphibiens : elles s'échelonnent de 0.14 mg Co/L (mesurée sur la plante aquatique *Spirodela polyrhiza*, Gaur et al. 1994) à 1273 mg Co/L (mesurée sur le nématode *Caenorhabditis elegans*, Tatara et al. 1998) en fonction des espèces étudiées et des conditions expérimentales, en particulier la dureté de l'eau (une augmentation de la dureté de l'eau s'accompagne d'une réduction de la toxicité aiguë du cobalt, Diamond et al. 1992).

D'après les données compilées par le RIVM (RIVM 2005), on a : toxicité aiguë plantes aquatiques > algues > crustacés > poissons.

- **Ecotoxicité chronique du cobalt**

Les données d'écotoxicité chronique relatives au cobalt sont présentées dans le Tableau I.7 en annexe I. Au vu des données présentées dans ce tableau, il apparaît que *Daphnia magna* est l'organisme le plus sensible en chronique comme le montre les deux essais long terme réalisés par Biesinger et Christensen 1972 et Kimball 1978.

Le plus faible résultat d'écotoxicité chronique a été obtenu par Kimball 1978 lors d'un essai de reproduction de 28 jours sur *Daphnia magna*. Cet essai est décrit en détail au paragraphe 1.2.6 relatif au béryllium. Pour le cobalt, deux essais avec des gammes de concentrations différentes ont été réalisés. La première gamme trop large était : 4.4 µg/L – 88 µg/L et la seconde : 1.2 µg/L – 5.2 µg/L. La NOEC_{repro} déterminée à l'issue de ces deux essais est de 2.8 µg/L.

Le rapport d'essai est complet et le protocole valide. Les critères de validité définis dans la ligne directrice OCDE 211 (mortalité des organismes parents ≤ 20 % à la fin de l'essai ; nombre moyen de descendants vivants produits par organisme parent survivant à la fin de l'essai ≥ 60) ont été respectés. Par conséquent, ce résultat est jugé valide.

- **Concentration sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC)**

Il existe des données aiguës et chroniques pour les algues, les plantes aquatiques, les plathelminthes, les crustacés et les poissons. La valeur chronique la plus faible a été obtenue sur *Daphnia magna* (NOEC sur 28 jours = 0.0028 mg/L, Kimball 1978).

En aigu, les invertébrés ne sont pas les plus sensibles, il existe en effet des données de toxicité aiguë plus faibles pour les plantes aquatiques et les algues. Néanmoins on dispose également de données chroniques pour les plantes aquatiques et les algues qui tendraient à montrer que sur le long terme ces espèces ne sont pas les plus sensibles. La PNECaqua proposée sera déterminée en appliquant à cette valeur un facteur d'extrapolation de 10 : $PNECaqua = 0.0028/10 = 0.00028 \text{ mg/L}$, soit :

| |
|---|
| $PNECaqua = 0.28 \text{ } \mu\text{g Co/L}$ |
|---|

3.10 CUIVRE

Le cuivre (métal et sels dérivés) fait l'objet d'une évaluation volontaire par l'industrie dans le cadre du règlement (CEE) n° 793/93. Il est aussi évalué dans le cadre de la réglementation relative aux biocides (directive 98/8 CE) et phytosanitaires agricoles (directive 91/414 CEE). Ces évaluations sont en cours d'examen par les experts des différents Etats membres de l'Union Européenne.

- **Ecotoxicité aiguë du cuivre**

Il est difficile de donner un intervalle d'écotoxicité aiguë pour le cuivre car une trop grande quantité de données est disponible. Etant donné que seuls les résultats de tests conduits sur le long terme sont utilisés pour la détermination d'une PNEC statistique, seules ces données seront présentées ici.

- **Ecotoxicité chronique du cuivre**

Les données d'écotoxicité chronique figurant dans le rapport d'évaluation volontaire de l'industrie ont fait l'objet d'une validation pertinente, quoique restrictive (voir les critères de sélection ci-après) ; elles seront utilisées ici pour dériver statistiquement la PNECaqua. En effet, compte tenu du nombre important de NOECs long terme disponibles, la PNEC peut être évaluée par la méthode statistique.

Ces données d'écotoxicité chronique, répertoriées dans le Tableau I.8, sont relatives aux organismes d'eau douce uniquement car l'évaluation des risques pour le compartiment marin n'a pas été abordée dans l'évaluation volontaire de l'industrie.

Ces études ont été validées sur la base des critères fixés par le Technical Guidance Document (E.C. 2003). D'autre part, il convient de préciser que la sélection des données par l'industrie est en outre basée sur d'autres critères plus spécifiques : pH compris entre 5.5 et 9, valeur de la dureté reportée. Ainsi, seules les études répondant à l'ensemble de ces critères ont été validées et utilisées.

Parmi toutes ces données, sont uniquement présentées dans le Tableau I.8 celles que nous avons jugées pertinentes pour la détermination statistique de la PNECaqua, c'est-à-dire pour une espèce donnée la plus faible NOEC correspondant au critère d'effet le plus sensible. Cette sélection de données s'est fait en considérant les conditions de pH, de dureté et de concentration en matière organique (DOC) les plus sévères (*i.e* entraînant le plus de toxicité) pour chaque espèce. Ainsi, lorsque plusieurs valeurs étaient disponibles pour la même espèce et le même critère d'effet, la valeur la plus faible a été retenue. Cette sélection a donc été réalisée sur un jeu de données constitué initialement de 20 NOECs pour les algues, de 5 NOECs pour les insectes, de 3 NOECs pour les mollusques, de 39 NOECs pour les crustacés, de 46 NOECs pour les poissons et de 14 NOECs pour les plantes.

- **Détermination statistique de la concentration sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC)**

La valeur suivante de HC₅ a été calculée à l'aide des données aquatiques d'eau douce présentées en gras dans le Tableau I.8, d'après Aldenberg et Jaworska 2000 :

HC₅ = 2.8 mg/L (Intervalle de Confiance : IC_{90%} = [1.5; 4.3])

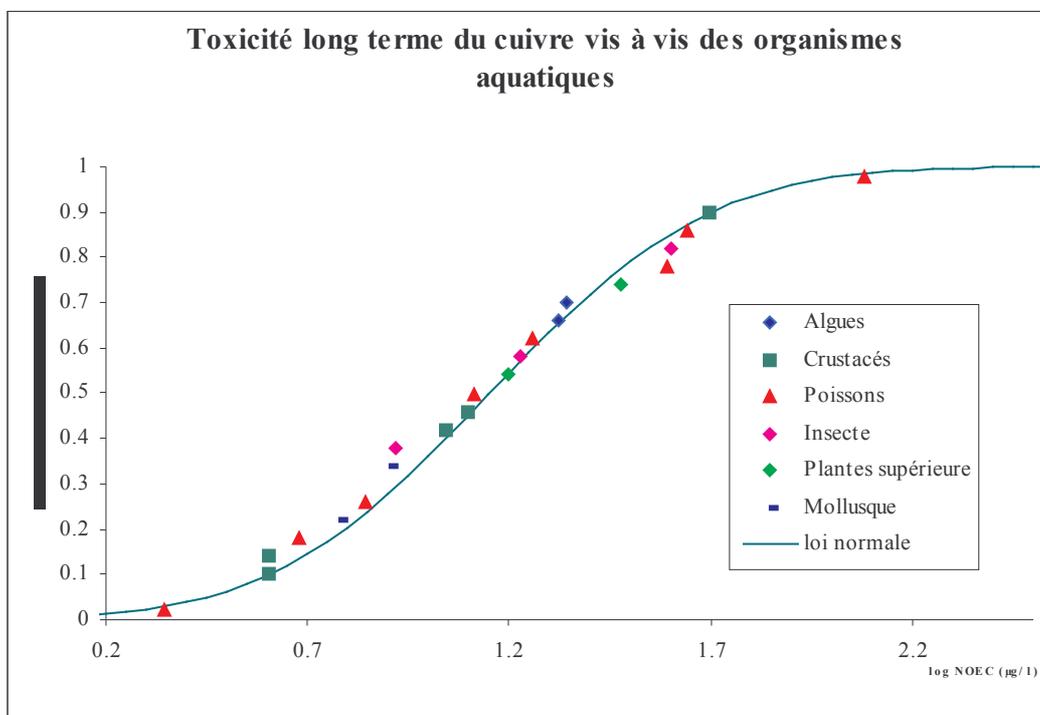


Figure 3.4 : Courbe de sensibilité des espèces - SSD (*Species – Sensitivity - Distribution*) pour le cuivre

Au total, 24 données long terme relatives à des espèces appartenant à plus de 8 groupes taxonomiques différents (minimum requis par le TGD) sont disponibles. Compte tenu du nombre important de données d'écotoxicité chronique disponibles, nous proposons d'utiliser un facteur d'extrapolation de 2 pour dériver la PNEC, soit :

PNECaqua = 1.4 µg Cu/L

Il convient de préciser que cette valeur est **provisoire** et sera amenée à être révisée pour tenir compte des commentaires des différents Etats Membres sur l'évaluation des risques volontaires de l'industrie. La validité de certains essais est donc susceptible d'être revue, et inversement, de nouvelles études pourront être considérées. Par ailleurs, une évaluation des risques du cuivre pour le compartiment marin sera réalisée par l'industrie ultérieurement.

3.11 CYANURES

- **Ecotoxicité aiguë des cyanures**

Des données d'écotoxicité aiguë sont disponibles pour un grand nombre d'espèces aquatiques et sont rapportées par US-EPA 1984b et la base de données AQUIRE. Ainsi, *Oncorhynchus mykiss* s'avère être l'espèce la plus sensible avec une LC₅₀ à 96 h de 28 µg/L (Kovacs et Leduc 1982). Cairns et Scheier 1959 ont déterminé une LC₅₀ à 96 h de 570 µg/L sur *Lepomis macrochirus*. Pour les invertébrés, les L(E)C₅₀ à 48 h s'échelonnent de 83 µg/L (mesurée sur *Daphnia pulex* par Lee 1976) à 2490 µg/L (mesurée sur *Tanytarsus dissimilis* par Call et al. 1983). Enfin, une EC₅₀ à 72 h de 400 µg/L a été déterminée par Pandard 1992 sur les algues *Selenastrum capricornutum*, *Chlorella vulgaris* et *Scenedesmus subspicatus*.

- **Ecotoxicité chronique des cyanures**

Les données d'écotoxicité chronique relatives aux cyanures sont présentées dans le Tableau I.9 en annexe I.

La plus faible valeur d'essai long terme a été obtenue par Koest et al. 1977 au cours d'un essai de toxicité chronique sur *Salvelinus fontinalis* depuis le stade adulte et jusqu'aux premiers stades de la vie de la deuxième génération. Les effets sur la survie, la croissance et la reproduction ont été mesurés sur une période de 234 jours d'exposition au HCN répartie entre 144 jours pour les adultes géniteurs et 90 jours pour les œufs, larves et juvéniles. Un système de renouvellement continu a été utilisé durant la totalité de l'essai. Un suivi analytique a été réalisé à raison de trois fois par semaine pour les concentrations d'essai, le pH et la température et de deux fois par semaine pour la concentration en oxygène dissous. Le pH mesuré s'échelonnait de 7.94 à 8.01 et l'alcalinité totale de 236 à 239 mg/L en CaCO₃. La concentration moyenne en oxygène dissous était située entre 64 % et 74 % de saturation. Pour les adultes géniteurs, la température a été ajustée suivant les variations saisonnières en milieu naturel (de 9 à 14 °C) tandis que pour les œufs et les juvéniles, elle a été fixée à 9 °C. Les poissons géniteurs âgés de 19 mois (103.9 g en moyenne) ont été traités à la tétracycline, anesthésiés, pesés puis acclimatés aux conditions de laboratoire pendant 5 jours. Huit concentrations ont été testées (valeurs nominales : 5, 11, 22, 33, 44, 55, 66 et 77 µg/L). Durant la période de frai (fin septembre), le nombre d'œufs émis par femelle a été enregistré tous les jours. Pour chaque concentration d'essai, 100 œufs ont été répartis de façon égale entre deux enceintes d'essai jusqu'à l'éclosion. Après l'éclosion des œufs, des groupes de 25 larves ont été transférés dans des enceintes d'essai avec un minimum de deux réplicats par concentration. Des groupes témoins ont été réalisés. De la nourriture a été administrée aux poissons adultes et juvéniles tous les jours (3 fois/jour pour les juvéniles). Les valeurs moyennes obtenues par concentration d'essai mesurée sont fournies pour chaque effet étudié (le nombre de pontes, le nombre d'œufs émis par femelle, le % d'œufs viables, le % d'œufs éclos, la croissance et la survie des adultes et des juvéniles). Dans les contrôles témoins, 72.5 % en moyenne des œufs ont

éclos et le taux de survie moyen des témoins après éclosion était de 98.6 %. Pour des concentrations en HCN > à 44 µg/L le nombre de poissons vivants à la fin de l'essai était significativement différent de celui des témoins. A la différence des plus fortes concentrations testées qui ont eu un effet inhibiteur sur la croissance des juvéniles, une augmentation de celle-ci a été observée pour les plus faibles concentrations d'essai. Une NOEC a été déterminée à partir de l'effet mesuré le plus sensible, qui était le nombre d'œufs produits par femelle : NOEC (144 j.) = 5.7 µg/L.

L'essai est relativement bien renseigné et un suivi analytique régulier a été réalisé sur toute la durée de l'essai. Les critères de validité de l'essai définis par la Ligne directrice 210 de l'OCDE sont remplis. Cependant, le protocole ne correspond pas à celui recommandé : les poissons géniteurs ont été exposés au toxique, durée d'acclimatation, fréquence de l'apport alimentaire, etc. L'essai est néanmoins considéré comme valide.

- **Concentration sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC)**

En combinant les données d'écotoxicité obtenues en eau douce et en milieu marin, les trois niveaux trophiques (algues, invertébrés, poissons) sont représentés en aigu et en chronique. La NOEC la plus faible a été obtenue sur *Salvelinus fontinalis* (NOEC sur 144 jours = 5.7 µg/L, Koenst et al. 1977) et la plus faible L(E)C₅₀ a également été obtenue sur poissons (LC₅₀ (96h) = 28 µg/L, *Oncorhynchus mykiss*, Kovacs et Leduc 1982), indiquant que ceux-ci appartiennent au niveau trophique le plus sensible. Ainsi, conformément à la Table 16 du TGD (E.C. 2003), la PNEC_{aqua} est déterminée en appliquant à la plus faible NOEC un facteur d'extrapolation de 10 : PNEC_{aqua} = 5.7/10 µg/L, soit :

| |
|---|
| PNEC_{aqua} = 0.57 µg CN/L |
|---|

3.12 ETAIN

- **Ecotoxicité aiguë de l'étain**

Des valeurs de L(E)C₅₀ ont été trouvées pour les protozoaires, les algues, les annélides, les crustacés, les insectes, et les amphibiens : elles s'échelonnent de 0.1 mg Sn/L (mesurée sur *Gastrophryne carolinensis*, Birge 1978) à 90 mg Sn/L (mesurée sur le protozoaire *Tetrahymena pyriformis*, Sauvart et al. 1995).

- **Ecotoxicité chronique de l'étain**

Deux essais d'écotoxicité chronique valides ont été trouvés dans la littérature pour l'étain (Tableau I.10, annexe I).

L'un d'eux est un essai long terme sur *Daphnia magna* réalisé par Biesinger et Christensen 1972. Cet essai est décrit en détail au paragraphe 3.5 relatif au baryum et a été jugé valide sous restrictions.

La plus faible valeur d'essai long terme a été obtenue par Birge et Black 1981a au cours d'essais semi-statiques (renouvellement du milieu toutes les 12 heures) sur *Oncorhynchus mykiss* au stade embryon-larvaire. Dans cette étude, 15 métaux différents ont été testés. L'exposition a eu lieu juste après que les œufs aient été fécondés et durant 28 jours après, soit 4 jours après éclosion. Au total, cinq à dix concentrations (non précisées) ont été testées avec 100 œufs par concentration. Un suivi analytique du milieu et des mesures de pH ([7.2 – 7.8]), de dureté (100 mg CaCO₃/L), de température ([12.5 ± 0.5 °C]) et d'oxygène dissous (saturation en O₂ maintenue tout au long de l'essai) ont été réalisés. Le pourcentage de survie chez les témoins est supérieur ou égal à 80 %. Le critère d'effet étudié est la mortalité et la tératogénèse chez les embryons. Une EC₁₀ de 0.076 mg/L a été déterminée par analyse log-probit et constitue la plus faible valeur de toxicité chronique.

Le protocole d'essai est relativement bien renseigné. Cependant, les concentrations testées ne sont pas précisées dans le rapport. L'essai est néanmoins considéré valide sous restrictions.

- **Concentration sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC)**

De nombreuses données d'écotoxicité court terme sont disponibles pour différents taxons représentant les trois groupes trophiques standards. Il apparaît au vu de ces données que les amphibiens sont les plus sensibles avec une EC₅₀ à 0.1 µg/L (Birge 1978). En revanche, les données d'écotoxicité chronique sont peu nombreuses et aucune donnée valide n'a pu être trouvée pour les algues. Le poisson *Oncorhynchus mykiss* présente la plus faible donnée chronique avec une EC₁₀ à 28 jours de 76 µg/L. Étant donné que nous disposons de 2 NOECs, dont la plus faible correspond au niveau trophique le plus sensible (consommateur secondaire, cf. TGD p 287, E.C. 2003), un facteur de sécurité de 50 est utilisé : PNEC_{aqua} = 76 / 50 µg/L, soit :

| |
|---|
| PNEC_{aqua} = 1.52 µg Sn/L |
|---|

3.13 FLUORURES

L'acide fluorhydrique a été évalué dans le cadre du règlement (CEE) n° 793/93 du Conseil. Les données d'écotoxicité relatives à l'ion fluorures ont déjà fait l'objet d'une validation de la part des experts des différents Etats Membres de l'Union Européenne.

Les invertébrés apparaissent comme étant les plus sensibles en aigu (LC₅₀ (96 h) = 10.5 mg/L pour *Mysidopsis bahia*) et en chronique avec une NOEC de 3.7 mg/L sur *Daphnia magna* (Janssen 1989). Dans l'évaluation des risques européenne, une seconde NOEC sur daphnie de 14.1 mg/L (Kühn et al 1989), provenant d'auteurs différents, a été utilisée pour déterminer une moyenne arithmétique de 9 mg/L permettant de dériver une PNEC_{aqua} à 900 µg/L. Ces deux NOEC daphnies ont été obtenues pour une dureté de 250 mg CaCO₃/L. Une seconde PNEC à 400 µg/L

(Slooff 1988) est proposée dans le rapport d'évaluation des risques européen basée sur une NOEC à 4 mg/L obtenue sur *Oncorhynchus mykiss* pour une valeur de dureté de 12 mg CaCO₃/L.

Nous retiendrons comme valeur la plus faible NOEC (3.7 mg/L sur la daphnie). Ainsi, une valeur unique de PNEC protectrice de tous types d'eaux (faible et forte dureté) est dérivée conformément aux recommandations du TGD, en appliquant un facteur de sécurité de 10 à la plus faible NOEC, soit :

| |
|------------------------------|
| PNECaqua = 370 µg F/L |
|------------------------------|

3.14 MOLYBDENE

- **Ecotoxicité aiguë du molybdène**

De nombreuses données d'écotoxicité aiguë ont pu être trouvées dans la littérature. Des valeurs de L(E)C₅₀ ont été trouvées pour les protozoaires, les algues, les annélides, les crustacés, les mollusques et les poissons : elles s'échelonnent de 1.3mg/L (mesurée sur le dinoflagellé marin *Gymnodinium splendens*, Wilson et Freiburg 1980) à 2600 mg/L (mesurée sur le poisson *Cyprinodon variegatus*, Knothe et Van Riper 1988). La plus faible donnée d'écotoxicité aiguë pour les micro-crustacés est de 34.4 mg/L déterminée par Kimball 1978 sur *Daphnia magna*.

- **Ecotoxicité chronique du molybdène**

Les deux seules données d'écotoxicité chronique disponibles pour le molybdène sont présentées dans le Tableau I.11 en annexe I.

Le plus faible résultat d'écotoxicité chronique a été obtenu par Kimball 1978 lors d'un essai de reproduction de 28 jours sur *Daphnia magna*. Cet essai est décrit en détail au paragraphe 1.2.6 relatif au béryllium. Au cours de cet essai, 6 concentrations s'échelonnant de 0.36 µg/L à 8.68 mg/L ont été testées. La LOEC a pu être déterminée à 1.15 mg/L et la NOEC à 0.67 mg/L.

Le rapport d'essai est complet et le protocole valide. Les critères de validité définis dans la ligne directrice OCDE 211 (mortalité des organismes parents ≤ 20 % à la fin de l'essai ; nombre moyen de descendants vivants produits par organisme parent survivant à la fin de l'essai ≥ 60) ont été respectés. Par conséquent, ce résultat est jugé valide.

- **Concentration sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC)**

Des données chroniques valides ont été trouvées dans la littérature pour les algues et les crustacés.. La plus faible des données d'écotoxicité aiguë a été obtenue pour l'espèce marine, *Gymnodinium splendens* (EC₃₅ sur 48h 1.3 mg/L, Wilson et Freiburg 1980). Etant donnée que la NOEC la plus basse est celle relative à *Daphnia magna* qui ne représente pas le niveaux trophique le plus sensible en aigu,, la PNECaqua sera donc déterminée en utilisant un facteur d'extrapolation de 100

conformément à ce que recommande la table 16 du TGD : $PNECaqua = 0.67/100 = 0.0067$ mg/L, soit :

| |
|---|
| $PNECaqua = 6.7 \mu\text{g Mo/L}$ |
|---|

3.15 NITRITES

Les données d'écotoxicité relatives aux nitrites ont fait l'objet d'une validation lors de l'évaluation du nitrite de sodium dans le cadre du programme HPVC de l'OCDE. Cependant, dans cette évaluation des dangers, l'étude chronique de Wedemeyer et Yasutake 1978 décrite ci-dessous, s'est vue attribuée une validité 4 selon les codes de Klimisch (Klimisch et al. 1997), ce qui correspond à une insuffisance d'information dans les bases de données ou une indisponibilité du rapport d'essai pour juger de la validité du test. Le rapport d'essai a donc été examiné en détail pour juger de la validité des résultats.

- **Ecotoxicité aiguë du nitrite**

Pour les organismes aquatiques, des données aiguës pour les trois niveaux trophiques (algues, invertébrés et poissons) sont disponibles. Le nitrite peut constituer un nutriment essentiel pour les algues lorsqu'il n'atteint pas de trop fortes concentrations. Très peu de données existent à ce sujet et peu de tests sur les algues ont donc été réalisés. En revanche, plusieurs tests aiguës sont disponibles pour les poissons, qui représentent le niveau trophique le plus sensible. Une différence de sensibilité peut être observée entre les différentes espèces de poissons testés, la plus sensible étant *Salmo gairdneri* (i.e. *O. mykiss*) avec une LC_{50} (96 h) de 0.11 mg N/L. Russo et Thurston 1981 ont mené quatre séries de bioessais sur *Salmo gairdneri* durant 96 heures, soit au total 44 tests de toxicité du nitrite. Les deux premières séries ont permis de tester une gamme de pH de 6.5 – 9 alors que les séries 3 et 4 visaient l'étude de l'influence des sulfates, nitrates et chlorures sur la toxicité du nitrite. Cette étude a montré que le nitrite était davantage toxique à pH faible et en présence de sulfates alors qu'à l'inverse, sa toxicité diminuait en présence de nitrates et de chlorures. La LC_{50} (96 h) de 0.11 mg N/L obtenue à pH 7 et en présence de sulfates correspond à la plus faible valeur déterminée au cours de cette étude.

- **Ecotoxicité chronique du nitrite**

Les données d'écotoxicité chronique relatives aux nitrites présentées dans le Tableau I.12 en annexe I confirment que, d'une part, les poissons représentent les organismes les plus sensibles, et que d'autre part, *Salmo gairdneri* est l'espèce la plus sensible chez les poissons.

La plus faible valeur d'essai long terme a été obtenue par Wedemeyer et Yasutake 1978. Ils ont étudié les effets du pH, de la dureté, ainsi que l'influence de la taille des organismes au cours d'une étude de 6 mois. Les essais ont été réalisés en conditions dynamiques sur des juvéniles. Le milieu d'essai utilisé était une eau de pH = 6.2 et

de dureté égale à 25 mg/L de CaCO₃. La gamme testée comportait trois concentrations : 0.015 mg/L – 0.030 mg/L – 0.060 mg/L. Un suivi analytique hebdomadaire a été réalisé. Aucun effet sur la croissance n'a pu être observé à la plus forte concentration testée (0.060 mg N/L), mais des signes d'hyperplasie et d'hypertrophie de l'épithélium branchial ont été notés entre la 3^{ème} et la 7^{ème} semaine d'exposition. Au terme des 28 semaines d'exposition, peu ou pas de différences étaient visibles suggérant l'adaptation des organismes. Ces effets ont été sans conséquence sur la survie et la croissance des organismes contaminés. Cette valeur de 0.060 mg N/L peut donc être considérée comme une NOEC.

L'étude est complète et conforme aux exigences de la ligne directrice OCDE. Les conditions expérimentales sont bien renseignées, et les concentrations d'essais ont été suivies analytiquement. Cet essai est donc jugé valide.

- **Concentration sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC)**

Des données court terme et long terme sont disponibles pour les trois niveaux trophiques (algues, invertébrés et poissons). Etant donné que l'espèce la plus sensible en aigu et en chronique est le poisson *Oncorhynchus mykiss*, la PNECaqua sera dérivée en appliquant un facteur de sécurité de 10 à la NOEC déterminée par Wedemeyer et Yasutake 1978 (NOEC = 0.060 mg N/L) : $PNEC_{aqua} = 0.060/10 = 0.006$ mg N/L, soit :

| |
|----------------------------|
| PNECaqua = 6 µg N/L |
|----------------------------|

| |
|----------------------------------|
| Soit 19.74 µg NO ₂ /L |
|----------------------------------|

3.16 PHOSPHORE

- **Ecotoxicité aiguë du phosphore**

Des données d'écotoxicité aiguë sont disponibles pour les trois niveaux trophiques standards : les algues, les micro-crustacés, les poissons. Les plus faibles valeurs sont une LC₅₀ (96 h) à 2.3 µg/L sur le poisson marin *Salmo salar* (Fletcher et Hoyle 1972) et une LC₅₀ (96 h) à 2.4 µg/L sur le poisson *Lepomis macrochirus* (Bentley et al. 1978).

Par ailleurs, d'autres études sont également rapportées : Zitko et al. 1970 sur *Gammarus oceanicus*, Fletcher et al. 1970 sur *Salvelinus fontinalis* avec une LC₅₀ (121 h) = 0.5 µg/L, Pearson et al. 1978 sur *Gambusia affinis* (LC₅₀ (96 h) = 75 µg/L), *Palaemonetes kadiakensis* (EC₅₀ (48 h) = 59.6 µg/L) et *Lepomis macrochirus* (LC₅₀ (96 h) = 29 µg/L). Ces études n'ont pas été jugées pertinentes car elles sont peu renseignées dans la base de données AQUIRE et l'indisponibilité des rapports d'essai n'a pas permis de juger de leur validité.

- **Ecotoxicité chronique du phosphore**

Les données d'écotoxicité chronique du phosphore sont présentées dans le Tableau I.13 en annexe I.

La plus faible valeur d'essai long terme a été obtenue par Bentley et al. 1978 au cours d'essais de toxicité chronique aux premiers stades de la vie sur *Ictalurus punctatus* et *Pimephales promelas*. L'exposition a eu lieu durant 30 jours en flux continu. Les effets mesurés étaient : taux de survie à l'éclosion (nombre de juvéniles survivants après éclosion totale), la croissance (mesure de la longueur des juvéniles au bout de 30 jours d'exposition) et la mortalité obtenue à la fin de l'essai. Les 5 concentrations d'essai et chaque contrôle témoin ont été dupliqués. Un suivi analytique des concentrations d'essai, du pH et de la dureté de l'eau a été réalisé au minimum une fois par semaine. Une température constante de 22 ± 1 °C a été maintenue durant la totalité des essais. La dureté était de 35 mg/L en CaCO₃, le pH de 7.1 et la concentration en oxygène dissous était supérieure à 60% de la valeur de saturation en air. Les essais ont démarré 96 h et 24 h après la fécondation des œufs et 50 et 35 œufs ont été utilisés par concentration d'essai pour *Ictalurus punctatus* et *Pimephales promelas* respectivement. Un transfert a eu lieu après éclosion totale. 25 et 20 juvéniles pour *Ictalurus punctatus* et *Pimephales promelas* respectivement ont été exposés par réplicat. Les régimes alimentaires administrés sont appropriés et suivent les recommandations de la ligne directrice 210 de l'OCDE. Les NOECs sur 30 jours ont été déterminées à partir des concentrations mesurées et pour la croissance des juvéniles qui représente le critère d'effet mesuré le plus sensible : NOEC (30 j.) = 5 µg P₄/L pour *Ictalurus punctatus* ; NOEC (30 j.) = 0.7 µg P₄/L pour *Pimephales promelas*. Pour ces deux essais la mortalité dans les groupes témoins à l'éclosion et à la fin de l'essai n'a pas dépassé 12 %.

*Les protocoles de ces essais sont bien renseignés et les critères de validité de l'essai tels que le définis la Ligne directrice 210 de l'OCDE sont bien remplis. Cependant, les caractéristiques chimiques de l'eau de dilution ne sont pas présentés et la température diffère de celle recommandé par la Ligne directrice de l'OCDE : des températures de 25 ± 2 °C et de 26 °C sont préconisées pour *Pimephales promelas* et *Ictalurus punctatus* respectivement. Sous ces restrictions, les essais réalisés sur *Ictalurus punctatus* et *Pimephales promelas* sont considérés comme valides avec restrictions.*

- **Concentration sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC)**

Des données chroniques sont disponibles pour seulement un niveau trophique standard (les poissons). En aigu, les poissons s'avèrent être les organismes les plus sensibles. Conformément à la Table 16 du TGD (E.C. 2003), la PNEC_{aqua} sera dérivée en appliquant un facteur de sécurité de 100 à la plus faible NOEC obtenue sur *Pimephales promelas* (NOEC sur 30 jours = 0.7 µg P₄/L, Bentley et al. 1978) : PNEC_{aqua} = 0.7 µg/L / 100, soit :

| |
|--|
| PNECaqua = 0.007 µg P₄/L |
|--|

Cette PNEC_{aqua} a été dérivée à partir de données d'écotoxicité aquatique pour le phosphore élémentaire, seules données d'écotoxicité disponibles dans la littérature.

La PNECaqua déterminée ne peut donc s'appliquer que par rapport au phosphore élémentaire.

Le phosphore ne se retrouve pas sous forme élémentaire dans la nature et est donc uniquement d'origine anthropique. Il est beaucoup plus toxique que les formes retrouvées naturellement (principalement phosphates). La concentration en phosphore élémentaire dans le milieu peut se déduire après plusieurs étapes d'analyse:

- ✓ mesure de la concentration totale en phosphore (par ex. par ICP-AES)
- ✓ mesure de la concentration en ions phosphates (par ex. par HPLC)
- ✓ la teneur en phosphore élémentaire peut être estimée par la différence entre la concentration en phosphore total et la concentration en phosphates.

Mais le phosphore se retrouve dans les eaux principalement sous forme de phosphates, peu toxiques. La dérivation d'une norme de qualité pour le phosphore total (telle que demandée par la Directive 76/464/CEE) inclurait donc les phosphates.

Les phosphates sont des nutriments essentiels à la production végétale et se retrouvent de façon naturelle dans le milieu mais peuvent également être d'origine anthropique (agriculture, lessive...). La teneur en phosphates est souvent un facteur limitant pour la croissance végétale, et détermine le potentiel trophique de l'écosystème. Un écosystème est qualifié d'ultra-oligotrophe, d'oligotrophe, de mésotrophe, de méso-eutrophe, d'eutrophe ou d'hyper-eutrophe s'il présente une concentration naturelle en phosphore total (PT) < 4, de l'ordre de 4 – 10, de 10 – 20, de 20 – 35 de 35 – 100 et > 100 µg PT/L respectivement.

Une forte teneur en phosphates favorise l'eutrophisation du milieu et donc la prolifération algale au détriment des autres espèces (occultation de la lumière, excès de matière organique, appauvrissement en oxygène dissous,...). À terme, un déséquilibre écologique peut apparaître. Déterminer la toxicité des phosphates n'a donc pas de sens, car ceux-ci impactent l'environnement d'abord par effets d'eutrophisation.

Il est néanmoins utile de déterminer des critères de qualité pour les phosphates mais par rapport aux effets d'eutrophisation et non par rapport à des effets toxiques. Pour cela, on pourra se référer à l'approche suivie par le Canada (Bureau national des recommandations et des normes d'Environnement Canada). Selon cette approche, l'apport anthropique à ne pas dépasser est fonction des concentrations naturelles en phosphate : pour un écosystème de qualité trophique donné, un dépassement de la concentration maximale naturelle en phosphore total de plus de 50% peut être considéré comme représentant un risque non négligeable pour l'écosystème.

Ainsi, des normes de qualité pour l'eau (NQ) peuvent être calculées pour les différents systèmes trophiques identifiés :

- ✓ pour un milieu ultra-oligotrophe (< 4 µg PT /L) :
NQ = 6 µg PT/L
- ✓ pour un milieu oligotrophe (4 - 10 µg PT/L) :
NQ = 15 µg PT/L
- ✓ pour un milieu mésotrophe (10 – 20 µg PT/L) :
NQ = 30 µg PT/L
- ✓ - pour un milieu méso-eutrophe (20 – 35 µg PT/L) :
NQ = 52.5 µg PT/L
- ✓ - pour un milieu eutrophe (35 – 100 µg PT/L) :
NQ = 150 µg PT/L

3.17 SELENIUM

- **Ecotoxicité aiguë du sélénium**

Un nombre élevé de données d'écotoxicité aiguës pour les organismes d'eau douce et d'eau marine est disponible. Des valeurs de L(E)C₅₀ ont été trouvées pour les cyanobactéries, les protozoaires, les algues, les plantes aquatiques, les rotifères, les annélides, les mollusques, les crustacés, les insectes, les poissons et les amphibiens : elles s'échelonnent de 0.1 mg Se/L (mesurée sur l'algue *Scenedesmus obliquus*, Abdel-Hamid et Skulberg 1995) à 470 mg Se/L (mesurée sur le poisson *Oncorhynchus mykiss*, Buhl et Hamilton 1991).

- **Ecotoxicité chronique du sélénium**

Les données d'écotoxicité chronique du sélénium présentées dans le Tableau I.14 en annexe I ont fait l'objet d'une validation par le RIVM (RIVM 2005). Compte tenu du nombre important de NOECs long terme disponibles, la PNEC peut être évaluée par la méthode statistique.

- **Détermination statistique de la concentration sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC)**

La valeur suivante de HC₅ a été calculée à l'aide des données aquatiques d'eau douce présentées en gras dans le Tableau I.14, d'après Aldenberg et Jaworska 2000 :

$$HC_5 = \mathbf{2.86 \mu g/l} \text{ (Intervalle de Confiance : IC}_{90\%} = [0.45 ; 9.59])$$

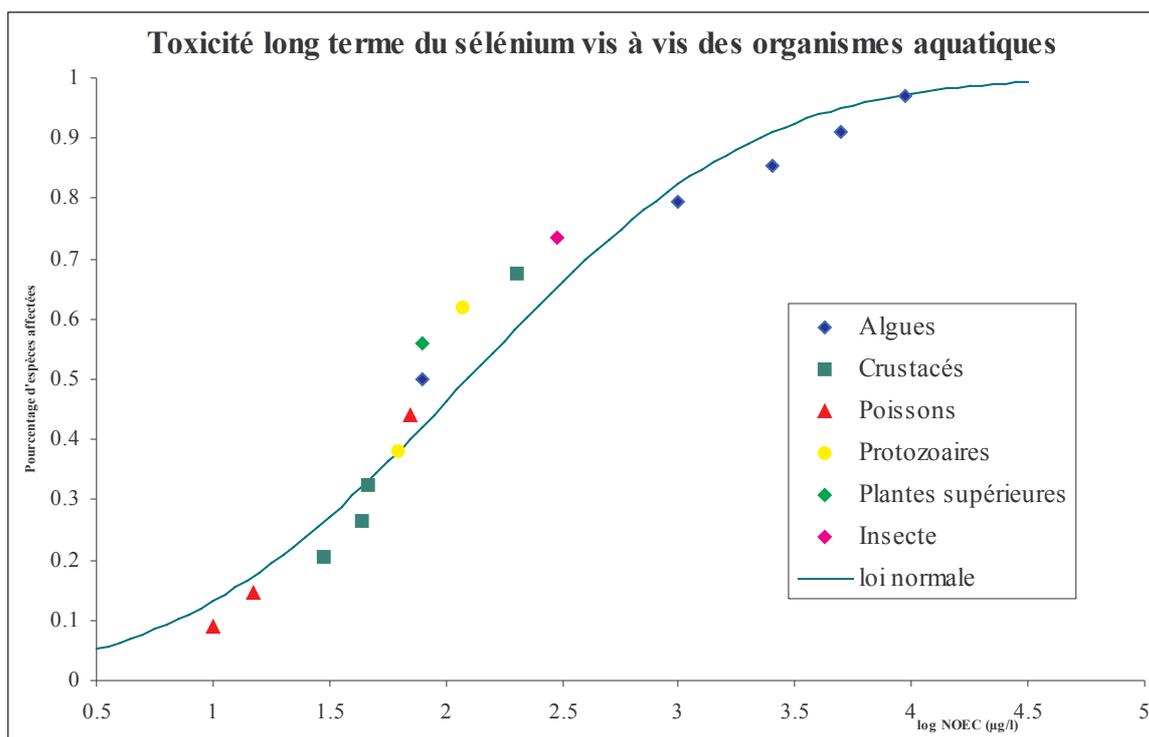


Figure 3.5 : Courbe de sensibilité des espèces - SSD (*Species – Sensitivity - Distribution*) pour le sélénium

Au total, 17 données long terme relatives à des espèces de 8 groupes taxonomiques différents sont disponibles. Compte tenu de la quantité de données et de la taille de l'intervalle de confiance autour de la HC₅, nous proposons d'utiliser un facteur d'extrapolation de 3 pour dériver la PNEC : PNECaqua = 2.86 / 3, soit :

PNECaqua = 0.95 µg Se/L

Par ailleurs, il est intéressant de préciser que des données de toxicité orales pour des poissons carnivores consommant des proies contaminées sont présentées dans un rapport de l'agence américaine pour la protection de l'environnement (US-EPA 2004).

L'US-EPA a proposé de réviser son critère de qualité pour le sélénium en le basant sur ces données d'empoisonnement secondaire. Ainsi, l'ingestion de proies contaminées est prise en compte en plus des données de toxicité directe via l'eau. En effet, compte tenu du potentiel de bioaccumulation du sélénium et de sa toxicité orale pour les prédateurs, des effets indirects sur les prédateurs peuvent apparaître à des concentrations en sélénium dans l'eau plus faibles que celle prédite par la PNEC aquatique.

La donnée de toxicité la plus faible parmi celles présentées dans ce rapport est une EC₂₀ à 60 jours rapportée par Coyle et al., 1993, sur *Lepomis macrochirus*. Cette EC₂₀ s'élève à 8.954 µg/g de nourriture.

En se basant sur la valeur de bioaccumulation rapportée par Peterson et Nebeker, (1992) à 6800, on peut exprimer cette EC₂₀ en terme de concentration de sélénium correspondante dans l'eau :

$$8954 (\mu\text{g}/\text{kg de nourriture}) / 6800 \text{ L}/\text{kg} = 1.317 \mu\text{g}/\text{L}$$

Cela signifie qu'à cette concentration de 1.317 $\mu\text{g}/\text{L}$ dans l'eau et compte tenu du facteur de bioaccumulation de 6800, les proies exposées accumuleront le sélénium jusqu'à 8954 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Si ces proies sont consommées par des prédateurs, ces derniers peuvent être affectés.

Par conséquent, la valeur de PNEC_{aqua} proposée à 0.95 $\mu\text{g Se}/\text{L}$ paraît suffisamment protectrice pour protéger également les prédateurs d'un empoisonnement secondaire via la nourriture.

3.18 TELLURE

On ne dispose pas de données suffisantes pour évaluer la toxicité aquatique du tellure. Il n'est pas possible de déterminer une PNEC_{aqua}.

3.19 THALLIUM

- **Ecotoxicité aiguë du thallium**

Des valeurs de L(E)C₅₀ ont été trouvées pour les algues, les nématodes, les rotifères, les crustacés et les poissons. Pour les algues, une EC₅₀ (5 j) de 0.33 mg/L a été déterminée sur l'espèce marine *Ditylum brightwellii* par Canterford et Canterford 1980 (substance testée : TICI). Pour les crustacés, les L(E)₅₀ s'échelonnent de 0.065 mg/L (mesurée sur *Hyalella azteca*, Borgmann et al. 1998) à 1.6 mg/L (mesurée sur *Daphnia magna*, Bringmann et Kühn 1977) (substance testée : TINO₃). Pour les poissons, les L(E)C₅₀ vont de 0.86 mg/L (mesurée sur *Pimephales promelas*, LeBlanc et Dean 1984) à 170 mg/L (mesurée sur *Lepomis macrochirus*, Dawson et al. 1977) (TI₂SO₄ et TICH₃COO respectivement).

- **Ecotoxicité chronique du thallium**

Les données d'écotoxicité chronique relatives au thallium sont présentées dans le Tableau I.15 en annexe I.

La plus faible valeur d'essai long terme a été obtenue par Ralph et Twiss 2002. Ceux-ci ont réalisé une étude comparative de la toxicité du thallium (I), du thallium (III) et du cadmium (II) sur des algues vertes unicellulaires d'eau douce du genre *Chlorella sp.* La température était de 20 – 23 °C, le pH de 7.3 et une illumination constante de 150 $\mu\text{mole photons}/\text{m}^2\text{s}$ a été employée. La densité initiale était de

2×10^4 cellules/mL et les algues étaient en phase de croissance exponentielle. Des protections ont été prises pour éviter toutes contaminations microbiologiques (stérilisation du milieu, manipulations sous hotte). Le thallium a été testé sous forme de $(\text{TlNO}_3)_3$ (Tl III+) et de TlNO_3 (Tl I+) avec deux concentrations d'essai nominales pour le premier sel (10^{-7} et 10^{-6} mol/L) et trois pour le second (10^{-8} , 10^{-9} et 10^{-10} mol/L). Un contrôle témoin a été réalisé et des triplicats ont été réalisés pour chaque traitement. Les concentrations sont exprimées en terme d'ions libres, estimées par le modèle de spéciation MINEQL+ à partir de concentration de thallium dissous mesurées. Les auteurs ont mis en évidence qu'une grande partie des ions Tl^{+3} étaient complexés avec des hydroxydes. Ils ont estimé que la concentration en ions libre Tl^{+3} était réduite à 2×10^{-12} mol/L approximativement. Par contre aucune baisse significative en ions Tl^{+1} n'est rapportée. Les densités algales ont été déterminées chaque jour sur 96 heures et des taux de croissance spécifique ont été calculés. Au bout de 4 jours, un taux de croissance spécifique journalier du contrôle témoin a été calculé à 0.5 ± 0.03 indiquant que la concentration cellulaire dans les cultures témoins a été multipliée par un facteur de 30 environ sur une période de 3 jours. Une inhibition du taux de croissance de 13 % a été obtenue pour la plus forte des concentrations testées en TlNO_3 soit 10^{-8} mol/L. L' EC_{13} est donc égale à 0.002 mg Tl/L. et peut être assimilée à une LOEC. Il a également été observé une réduction du taux de croissance de 21 % pour 2×10^{-13} mol/L d'ions libres Tl^{+3} (soit 0.04 ng/L).

Le protocole expérimental est relativement bien renseigné mis à part sur les paramètres physico-chimiques du milieu de culture. La condition de validité de l'essai définie par la Ligne directrice 201 de l'OCDE (la concentration cellulaire dans les cultures témoins doit être multipliée par un facteur au moins égal à 16 sur 3 j.) est remplie. Cependant, certains paramètres ne sont pas conformes à ceux préconisés par cette même Ligne directrice : un minimum de cinq concentrations d'essai est recommandé et la température doit normalement être constante à ± 2 °C.

Les auteurs ont exprimé les concentrations en terme d'ions libres en supposant que la toxicité était uniquement induite par ces ions libres. Les ions Tl^{+3} sont très largement complexés sous forme d'hydroxydes, et seule une très faible concentration persiste sous forme d'ions libres. Néanmoins des effets toxiques sont malgré tout observés, ce qui conduit à un critère d'effet très faible s'il est exprimé en terme d'ions libres (21% d'effet sur la croissance à 0.04 ng/L de Tl^{+3} libres). Pour d'autres métaux, des effets toxiques dus à des formes complexés et notamment des hydroxydes ont été mis en évidence. Les connaissances sont insuffisantes pour exclure le fait que cela ne puisse pas être le cas également pour le thallium.

Par ailleurs, les auteurs signalent que les ions Tl^{+3} peuvent se réduire spontanément en Tl^{+1} dans le milieu d'essai (les Tl^{+3} ne se forment que dans des conditions eaux en conditions fortement oxydantes), et la toxicité pourrait s'expliquer en partie par les Tl^{+1} . Mais les auteurs reconnaissent que le taux de réduction des ions Tl^{+3} vers les ions Tl^{+1} n'est pas connu et qu'il n'est donc pas possible d'estimer quantitativement ce phénomène.

Pour les ions Tl^{+1} , les concentrations exprimées en termes d'ions libres sont équivalentes aux concentrations de Tl^{+1} total dissous (le TlNO_3 est un sel très soluble). Nous retiendrons donc l' EC_{13} à 0.002 mg Tl/L que nous assimilerons à une LOEC et l'essai est considéré comme valide sous restrictions.

D'autre part, Borgmann et al. 1998 donnent également des valeurs de toxicité chronique très faibles. Des séries de trois essais (avec pour chacun trois réplicats) ont été réalisés sur *Hyalella azteca*, sur la survie (sur 4 semaines), la croissance (sur 6 semaines) et la reproduction (sur 10 semaines). La valeur la plus faible relevée concerne une EC_{25} sur la reproduction à $0.51 \mu\text{g/L}$, mais les résultats sur la reproduction montrent une dispersion très importante des valeurs entre les réplicats et les différents essais (les valeurs s'échelonnent entre 0.08 et $15 \mu\text{g/L}$) ; ils ne sont donc pas jugés pertinents. Nous retiendrons plutôt la moyenne géométrique des résultats obtenus sur la croissance, à $7 \mu\text{g/L}$, pour lesquels les intervalles de confiance sont beaucoup plus précis (valeurs s'échelonnant de 4.5 à $8.8 \mu\text{g/L}$).

- **Concentration sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC)**

Il existe des données aiguës et chroniques pour les algues, les invertébrés et les poissons. La valeur chronique la plus faible a été obtenue sur *Chlorella sp.* (EC_{13} à 96 heures = 0.002 mg/L , Ralph et Twiss 2002). Cette EC_{13} peut être assimilée à une LOEC et la NOEC peut être estimée comme recommandé par le TGD (cf. Table 15 p 98, E.C. 2003) : $NOEC \approx LOEC / 2 = EC_{13} / 2 = 0.002 / 2 = 0.001 \text{ mg/L}$. La $PNEC_{\text{aqua}}$ proposée sera déterminée en appliquant un facteur d'extrapolation de 10 à cette valeur, soit : $PNEC_{\text{aqua}} = 0.001 / 10 = 0.0001 \text{ mg/L}$, soit :

| |
|---|
| $PNEC_{\text{aqua}} = 0.1 \mu\text{g TI/L}$ |
|---|

Il faut noter qu'en aigu, les invertébrés semblent plus sensibles que les algues, mais ces différentes données sont difficilement comparables, les résultats ne portant pas sur les mêmes sels. En chronique, les invertébrés semblent avoir une toxicité équivalente à celle des algues.

Il faut également signaler que la plupart des valeurs disponibles portent sur le thallium à l'état d'oxydation Tl^{+1} . Seule une valeur est disponible pour les effets des Tl^{3+} sur les algues, qui suggère une toxicité bien plus forte avec ces ions, du moins si la toxicité est exprimée par rapport aux ions libres. Les informations sont néanmoins insuffisantes pour interpréter et exploiter véritablement ce résultat (la toxicité est-elle effectivement induites uniquement par les ions libres ou les ions complexés peuvent-ils également avoir des effets ? Quel est le taux d'oxydo-réduction entre les ions Tl^{3+} et les ions Tl^{+1} ?). Dans les eaux douces naturelles, la forme Tl^{+1} est prédominante. Mais ce n'est pas le cas pour les eaux marines et sous conditions fortement oxydantes.

3.20 TITANE

- **Ecotoxicité aiguë du titane**

Les données d'écotoxicité aiguë relatives au titane sont présentées dans le Tableau I.16 en annexe I.

Le plus faible résultat d'essai court terme a été obtenu par Bringmann et Kühn 1959a au cours d'essais réalisés sur *Scenedesmus quadricauda* et *Daphnia magna* en présence de trichlorure de titane. La température des essais est de 12 °C et le pH compris entre 7.5 et 7.8. Un début d'inhibition de division cellulaire des algues a été mesuré à 96 h pour une concentration de 2 mg/L (concentration entraînant une inhibition du taux de croissance de 3 à 5%) et une inhibition de la mobilité des daphnies à 48 h pour une concentration de 4.6 mg/L.

Il n'y a pas eu de suivi analytique du milieu mais d'après HSDB 2005 le tétrachlorure de titane est soluble. Sous cette restriction, l'essai est jugé valide et sera utilisé pour la détermination de la PNEC.

- **Ecotoxicité chronique du titane**

L'essai de Birge et al. 1980 portant sur l'espèce *Oncorhynchus mykiss* a été réalisé dans des conditions statiques. La durée de l'essai (28 jours) est conforme aux recommandations de l'OCDE. Il y a eu un suivi analytique. Le pH a été maintenu entre 6.9 et 7.8 et la température à 12 – 13 °C. La dureté de l'eau est comprise entre 92 et 100 mg CaCO₃/L. La LC₅₀ à 28 jours, correspondant à une mesure du taux de croissance, a été déterminée à 7.31 mg/L (IC à 95% : 5.33 - 9.51 mg/L).

Les conditions expérimentales décrites pour cet essai sont satisfaisantes. Il est précisé que les concentrations testées ont été suivies analytiquement, mais il n'est pas précisé s'il s'agit de concentrations totales ou de concentration en titane dissous. Compte tenu du fait que le tétrachlorure de titane est soluble en eau froide, (HSDB 2005) cet essai est jugé valide sous restriction.

- **Concentration sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC)**

Seules deux données d'écotoxicité aiguë valides relatives à *Scenedesmus quadricauda* et *Daphnia magna* sont disponibles (Bringmann et Kühn 1959a). Cependant, une LC₅₀ à 28 jours sur *Oncorhynchus mykiss* supérieure aux données aiguës sur algues et crustacés est disponible, ce qui indiquerait que les poissons n'appartiennent pas au niveau trophique le plus sensible. En l'absence de données supplémentaires, il paraît approprié en première approche, d'utiliser la plus faible donnée d'écotoxicité aiguë (2 mg/L) pour dériver la PNEC en appliquant un facteur de sécurité maximal de 1000, soit :

| |
|-----------------------------|
| PNECaqua = 2 µg Ti/L |
|-----------------------------|

3.21 URANIUM

- **Ecotoxicité aiguë de l'uranium**

Des données d'écotoxicité aiguës ont été trouvées pour les algues, les crustacés, les cnidaires, les mollusques et les poissons. Les valeurs de L(E)C₅₀ s'échelonnent de 50 µg/L (mesurée sur *Ceriodaphnia dubia*, Pickett et al. 1993) à 135 mg/L (mesurée sur *Giga elegans*, Buhl et Hamilton 1996).

- **Ecotoxicité chronique de l'uranium**

Les données d'écotoxicité chronique relatives à l'uranium sont présentées dans le Tableau I.17 en annexe I.

La plus faible donnée chronique valide a été obtenue sur *Ceriodaphnia dubia* par Pickett et al. 1993. Ces derniers ont réalisé des tests de toxicité aiguë (48 h) et chronique (7 j.) semi-statiques (renouvellement du milieu chaque jour). Au cours de l'essai long-terme, 10 organismes (par concentration) d'essais âgés de moins de 24 heures et acclimatées durant 3 semaines ont été exposés à 7 concentrations de nitrate d'uranyle : 0.0032 mg/L, 0.056 mg/L, 0.010 mg/L, 0.018 mg/L, 0.032 mg/L, 0.056 mg/L et 0.10 mg/L. Des duplicats et un contrôle ont été réalisés. Les organismes ont été nourris quotidiennement avec 10⁶ cellules/mL de *Selenastrum capricornutum*. Une photopériode de 16 heures a été appliquée. Un suivi analytique des concentrations a été réalisé. Le pH, la température, la dureté, la concentration en oxygène dissous, la conductivité et l'alcalinité du milieu ont fait l'objet d'un suivi au cours de l'essai. Une analyse statistique des données a été conduite. La NOEC basée sur la reproduction a été déterminée à 2.7 µg/L.

L'essai est relativement bien documenté. Une déviation du pH (pH < 6 à J5 et J6) dans les concentrations d'essai et dans les témoins est précisée dans le rapport. Cependant, cette déviation ne semble pas avoir affecté de manière significative les organismes. Cet essai est jugé valide.

- **Concentration sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC)**

Des données d'écotoxicité chronique sont disponibles pour les trois niveaux trophiques (algues, crustacés et poissons). L'organisme le plus sensible à la fois en aigu et en chronique est *Ceriodaphnia dubia* avec une LC₅₀ (48 h) de 50 µg/L et une NOEC (7 j.) de 3 µg/L (Pickett et al. 1993). Ainsi, conformément à la Table 16 du TGD, (E.C. 2003), la PNEC aquatique sera dérivée à partir de la plus faible valeur chronique, en appliquant un facteur d'extrapolation de 10, soit :

| |
|------------------------------|
| PNECaqua = 0.3 µg U/L |
|------------------------------|

3.22 VANADIUM

- **Ecotoxicité aiguë du vanadium**

De nombreuses données d'écotoxicité aiguës sont disponibles pour les organismes aquatiques. Des valeurs de L(E)C₅₀ ont été trouvées pour les protozoaires, les algues, les annélides, les mollusques, les crustacés, les poissons. De nombreuses données d'écotoxicité aiguë sont disponibles pour les poissons qui apparaissent comme étant les organismes les plus sensibles. Les L(E)C₅₀ s'échelonnent de 0.62 mg/L (mesurée sur l'espèce marine *Terapon jarbua*, Krishnakumari et al. 1983) à 28 mg/L (mesurée sur *Limanda limanda*, Taylor et al. 1985).

- **Ecotoxicité chronique du vanadium**

Les données d'écotoxicité chronique relatives au vanadium sont présentées dans le Tableau I.18 en annexe I.

Le plus faible résultat d'écotoxicité chronique a été obtenu pour les poissons par Holdway et Sprague 1979. Ils ont étudié la toxicité chronique du pentoxide de vanadium vis-à-vis de *Jordanella floridae* sur deux générations et 96 jours d'exposition pour la première génération. A partir du 71^{ème} jour d'exposition, le nombre d'œufs émis a été enregistré quotidiennement et les effets sur la survie et la croissance de la deuxième génération ont été mesurés sur une période de 30 jours suivant l'éclosion. Un système de renouvellement continu du milieu a été utilisé durant la totalité de l'essai. Quatre concentrations ont été testées (valeurs nominales : 0.041 mg/L ; 0.17 mg/L ; 0.48 mg/l et 1.5 mg/L) et un groupe témoin a été réalisé. L'essai réalisé sur la deuxième génération utilise des groupes de 30 – 60 larves pour chaque concentration d'essai. Un suivi analytique des concentrations d'essai et des principales caractéristiques de l'eau de dilution (pH, température, oxygène dissous, dureté) a été effectué durant l'exposition. Le pH était de 8.15 (± 0.07 – 0.09), la température de 24.5°C (± 0.2 – 0.3°C), la concentration en oxygène dissous de 7.4 mg/L (± 0.3 – 0.5 mg/L), la dureté de l'eau de 347 (± 4 – 8) mg CaCO₃/L et l'alcalinité totale de 230 mg CaCO₃/L. Une NOEC a été déterminée pour la deuxième génération, à partir du critère d'effet mesuré le plus significatif qui était la croissance (mesure du poids sec) : NOEC (30j.) = 0.041 mg/L.

L'essai est relativement bien renseigné et un suivi analytique a été réalisé. Cependant, les résultats obtenus pour les groupes témoins ne sont pas précisés de même que l'alimentation administrée aux poissons. Sous ces restrictions, l'essai est considéré comme valide.

- **Concentration sans effet prévisible pour l'environnement (PNEC)**

Des données chroniques sont disponibles pour deux niveaux trophiques standards : les crustacés et les poissons. Pour déterminer la PNEC aquatique, un facteur de 50 s'applique à la plus faible des données chroniques (NOEC sur 30 j. = 0.041 mg/L pour *Jordanella floridae*; Holdway et Sprague 1979) si les NOECs obtenues couvrent le groupe trophique le plus sensible en aigu. Aucune donnée pertinente pour les

algues n'a été trouvée dans la littérature mais on peut supposer que ce taxon ne représente pas le niveau trophique le plus sensible étant donné que le vanadium est considéré comme un élément essentiel pour certaines espèces d'algues. Le plus faible résultat d'essai aigu disponible concerne également les poissons (LC₅₀ sur 96 h = 0.62 mg/L ; Krishnakumari et al. 1983). Conformément à la Table 16 du TGD, (E.C. 2003), la PNEC aquatique sera dérivée à partir de la plus faible valeur chronique, en appliquant un facteur d'extrapolation de 50 :

$PNEC_{\text{aqua}} = 0.041 / 50 \text{ mg/L}$, soit :

| |
|---|
| $PNEC_{\text{aqua}} = 0.82 \mu\text{g V/L}$ |
|---|

3.23 ZINC

Le zinc et ses composés font l'objet d'une évaluation des risques dans le cadre du règlement CE/793/93 du Conseil. Pour une raison de confidentialité, les données d'écotoxicité validées ne peuvent être présentées ici. Cette évaluation européenne est actuellement en cours de discussion pour la partie exposition (compartiment sédiment), mais la détermination des $PNEC_{\text{aqua}}$ a déjà fait l'objet d'un consensus. Les valeurs de $PNEC_{\text{aqua}}$ qui y sont proposées sont fonction de la dureté du milieu et exprimées en zinc dissous. L'approche statistique a été retenue pour dériver la valeur de la PNEC en eau dure et un ratio⁶ de 2.5 a été choisi pour déterminer la valeur en eau douce. Ainsi les valeurs de $PNEC_{\text{aqua}}$ suivantes seront retenues pour le zinc :

| | |
|---|---|
| Dureté < 24 mg CaCO₃/L : | $PNEC_{\text{aqua}} = 3.1 \mu\text{g Zn/L}$ |
| Dureté > 24 mgCaCO₃/L : | $PNEC_{\text{aqua}} = 7.8 \mu\text{g Zn/L}$ |

⁶ Water Effect Ratio (WER): facteur correctif permettant de tenir compte des différences de chimie de l'eau sur la toxicité.

4. APPLICATIONS

La détermination des normes de qualité pour les métaux est particulièrement problématique en raison de leur présence naturelle dans l'environnement. En effet, les éléments métalliques étant des constituants naturels de l'écorce terrestre, ceux-ci peuvent être dispersés dans l'environnement suite à des phénomènes naturels de dispersion (érosion, ruissellement, sédimentation, volcanisme,...). Par ailleurs, les organismes peuvent être adaptés à des niveaux de concentration élevés en métal.

4.1 PRINCIPE DU RISQUE TOTAL

Cette approche consiste à évaluer le risque en considérant une exposition totale au métal dans l'environnement, sans distinguer les apports naturel et anthropique. La concentration totale en métal dans l'environnement est alors directement comparée à la norme de qualité (QS : *Quality Standard*) qui est égale à la PNECaqua déterminée pour ce métal : **QS = PNECaqua**.

Cette méthode est celle classiquement utilisée pour les substances chimiques organiques et qui consiste à comparer la PEC à la PNEC.

Cependant, avec cette approche, il arrive parfois que la norme de qualité soit inférieure aux concentrations naturelles auxquelles sont adaptés les organismes. Ceci est d'autant plus valable pour les métaux dits « essentiels » impliqués dans certains processus biologiques. Pour ces substances naturellement présentes dans l'environnement, le TGD ne propose aucune méthodologie particulière.

Pour remédier à cette incohérence, d'autres méthodologies peuvent être proposées afin d'évaluer plus justement les risques liés aux métaux et, plus généralement, aux substances inorganiques.

4.2 PRISE EN COMPTE DE LA BIODISPONIBILITE

Les métaux sont présents dans l'environnement sous différentes formes chimiques qui ne sont pas toutes biodisponibles. Dans les eaux naturelles, on les trouve :

- ✓ dans la phase dissoute (par convention, c'est la fraction inférieure à 0,45 µm) sous forme d'ions hydratés, de complexes inorganiques et organiques,
- ✓ dans la phase particulaire, liés aux particules.

Pour que les métaux présents dans les différents compartiments de l'environnement exercent un effet sur les organismes vivants, ils doivent être sous une forme chimique assimilable par les organismes, c'est-à-dire sous forme biodisponible.

Généralement, on considère que la fraction particulaire n'entraîne pas d'effet, seule la fraction dissoute présente dans le milieu peut impacter les organismes. La biodisponibilité du métal au sein de cette fraction dissoute est conditionnée par les caractéristiques physico-chimiques du milieu (température, dureté, présence de matière organique, de cations, d'autres métaux, etc.). Par ailleurs, selon l'organisme considéré, les modes d'assimilation peuvent être différents. Pour un même organisme, des facteurs comme l'âge, la taille, le cycle de reproduction peuvent aussi modifier les modes d'assimilation.

De récentes études ont conduit au développement de modèles capables de décrire la biodisponibilité d'un métal et sa toxicité en fonction des caractéristiques physico-chimiques du milieu : les BLM⁷. Ces modèles sont utilisés pour déterminer la part du métal réellement biodisponible et la relier ensuite à la toxicité observée. Les données d'écotoxicité disponibles dans la littérature peuvent être normalisées pour des conditions bien spécifiques (à un site donné, à un prie-cas, à un site représentatif,...).

A ce jour, plusieurs BLMs ont déjà été développés pour différents métaux (cuivre, plomb, nickel, zinc). Cependant, les BLMs sont actuellement en cours de développement et leur validation fait l'objet de nombreuses discussions. Dans le cadre de notre étude, nous disposons de trop peu d'information pour pouvoir utiliser cette approche, qui aurait notamment requis par la suite de surveiller un nombre important de paramètres supplémentaires (DOC, concentration en matières organiques, concentration en cations,...).

4.3 PRINCIPE DU RISQUE AJOUTE

La méthode dite du risque ajouté, initialement proposée par Struijs et al. 1997 puis modifiée par Crommentuijn et al. 2000, a été développée aux Pays Bas où il a été constaté que la plupart des concentrations en métaux mesurées dans l'environnement étaient supérieures aux normes de qualité déterminés sur la base d'essais en laboratoire. La méthode du risque ajouté tient compte des concentrations naturelles en métaux et propose de déterminer un apport anthropique à ne pas dépasser. Les hypothèses de base de cette méthode sont :

- ✓ Les écosystèmes étant adaptés aux concentrations naturelles en métaux, seuls les apports anthropiques seraient dommageables.
- ✓ Le même apport anthropique induirait le même effet, que les espèces soient issues d'un milieu à fortes concentrations naturelles ou à faibles concentrations.

⁷ Biotic Ligand Model

La norme de qualité QS est alors calculée comme étant la somme de la concentration naturelle (Cb : *Background Concentration*) et de la concentration maximale ajoutée dans l'environnement de façon anthropogénique :

$$QS = Cb + PNECaqua$$

Les hypothèses énoncées ci-dessus sont contestables mais compte tenu des connaissances actuelles, cette approche est probablement la plus pragmatique.

La difficulté de cette méthode réside essentiellement à la détermination de la concentration naturelle de référence. En effet, celles-ci varient en fonction de la nature géologique du milieu.

- **Détermination des concentrations naturelles de référence : Cb**

Il est essentiel de distinguer la concentration naturelle en métaux de la concentration ambiante. La concentration naturelle (ou concentration de fond) n'est imputable qu'aux phénomènes naturels de dispersion. La concentration ambiante inclut les concentrations naturelles auxquelles s'ajoute la pollution induite par les activités humaines. Les concentrations naturelles sont généralement déterminées par des prélèvements en des sites de référence, préservés de la pollution ou grâce à la modélisation à partir de données géologiques et hydrologiques.

Les sites préservés de toute pollution sont rares dans les pays industrialisés. La difficulté majeure pour modéliser ces concentrations de référence réside essentiellement dans l'existence d'hétérogénéités géologiques au niveau du bassin hydrographique.

Une approche statistique est quelques fois proposée en assimilant la concentration de fond à un faible percentile de la distribution statistique de l'ensemble des concentrations mesurées. Cette approche peut être affinée en considérant des distributions statistiques distinctes selon les régions hydrogéologiques. Il ne s'agit pas d'un point de vue strict de concentrations de fond naturelles mais de concentrations de fond statistiques.

Suite à l'inventaire exceptionnel des milieux aquatiques réalisé dans le cadre de l'arrêté du 30 juin 2005, de nombreuses données sont disponibles, et en particulier pour les 23 substances faisant l'objet de ce rapport. Connaissant les coordonnées géographiques des stations de mesures, il serait possible de déterminer dans quelle région hydroécologique ces stations se trouvent. La caractérisation géologique des masses d'eau a déjà été réalisée dans le cadre de la définition des hydroécorégions (HER) par Wasson et al. 2002.

Ainsi, une concentration de fond statistique serait définie pour chaque hydroécorégion, indépendamment du découpage en bassin hydrographique.

En définitive, la norme de qualité serait également spécifique à chaque hydroécorégion :

$$QS_{HER} = Cb_{HER} + PNECaqua$$

I. ANNEXE 1 : DONNEES D'ECOTOXICITE CHRONIQUE POUR LES ORGANISMES AQUATIQUES

Tableau I.1: Données d'écotoxicité chronique pour l'ammoniac

| Organisme | Espèce | Critère d'effet ⁽¹⁾ | Valeur (mg N/L) | Valeur "corrigée" à pH=8 et 25 °C (mg N/L) | Référence |
|----------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-----------------|--|---|
| Mollusques | <i>Musculium transversum</i> | EC ₂₀ (42 j.) Juv (s) | 1.23 | 0.77 | Sparks et Sandusky 1981 |
| | | | 5.82 | 6.63 | Anderson et al. 1978 |
| | | | | 3.7 | Moyenne géométrique ⁽²⁾ |
| Crustacés | <i>Daphnia magna</i> | EC ₂₀ (20 j.) cdv (r) | 7.37 | 10.8 | Gersich et al. 1985 |
| | <i>Ceriodaphnia dubia</i> | EC ₂₀ (7 j.) cdv (r) | 15.2 | 11.6 | Nimmo et al. 1989 |
| | <i>Daphnia magna</i> | EC ₂₀ (20 j.) cdv (r) | 21.7 | 14.1 | Reinbold et Pescitelli 1982 |
| | <i>Ceriodaphnia dubia</i> | EC ₂₀ (7 j.) cdv (r) | 5.8 | 15.6 | Willingham 1987 |
| | <i>Ceriodaphnia acanthina</i> | EC ₂₀ cdv (r) | 44.9 | 19.1 | Mount 1982 |
| Poissons | <i>Lepomis macrochirus</i> | EC ₂₀ (30 j.) els (b) | 1.85 | 1.35 | Smith et al. 1984 |
| | <i>Pimephales promelas</i> | EC ₂₀ cdv (e) | 1.97 | 1.97 | Thurston et al. 1986 |
| | <i>Pimephales promelas</i> | EC ₂₀ (30 j.) els (b) | 3.73 | 2.92 | Swigert et Spacie 1983 |
| | <i>Micropterus dolomieu</i> | EC ₂₀ (32 j.) els (b) | 9.61 | 3.57 | Broderius et al. 1985 |
| | | | 8.62 | 4.01 | |
| | <i>Micropterus dolomieu</i> | EC ₂₀ (32 j.) els (b) | 1.54 | 4.65 | Broderius et al. 1985 |
| | <i>Catostomus commersoni</i> | EC ₂₀ (30 j.) els (b) | > 2.9 | > 4.79 | Reinbold et Pescitelli 1982 |
| | <i>Lepomis cyanellus</i> | EC ₂₀ (30 j.) els (b) | 5.61 | 4.88 | McCormick et al. 1984 |
| | <i>Pimephales promelas</i> | EC ₂₀ (28 j.) els (s) | 5.12 | 5.12 | Mayes et al. 1986 |
| | <i>Micropterus dolomieu</i> | EC ₂₀ (32 j.) els (b) | 8.18 | 6.5 | Broderius et al. 1985 |
| | <i>Lepomis cyanellus</i> | EC ₂₀ (28 j.) els (s) | 5.84 | 7.44 | Reinbold et Pescitelli 1982 |
| <i>Ictalurus punctatus</i> | EC ₂₀ (30 j.) els (b) | 11.5 | 8.38 | Swigert et Spacie 1983 | |
| | | 12.2 | 9.33 | Reinbold et Pescitelli 1982 | |

(1) : Juv : essai réalisé au stade juvénile ; cdv : essai réalisé sur un cycle de vie ; els : (« early life stage ») essai réalisé aux premiers stades de la vie. Les effets observés sont sur la survie (s), la reproduction (r), l'éclosion (e) et la biomasse (b)

(2) : Une moyenne géométrique a été calculée pour *Musculium transversum* car il n'est pas possible d'expliquer les différences de valeurs entre les deux tests (facteur 9). En effet, les deux essais ont été réalisés par le même laboratoire et dans les mêmes conditions expérimentales ; il est indiqué que seule la nourriture était de qualité différente entre les deux essais (US-EPA 1999b).

Tableau I.2 : Données d'écotoxicité chronique pour l'argent

| Organisme | Espèce | Critère d'effet | Valeur (µg Ag/L) ⁽¹⁾ | Référence |
|----------------|--------------------------------|--------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| Protozoaires | <i>Uronema parduczi</i> | NOEC (20h) croissance | 100 | Bringmann et Kühn 1980c |
| | <i>Entosiphon sulcatum</i> | NOEC (72 h) croissance | 580 | Bringmann 1978 |
| Cyanobactéries | <i>Mycrocystis aeruginosa</i> | NOEC (8 j) croissance | 0.7 | Bringmann et Kühn 1978a |
| Algues | <i>Chilomonas paramecium</i> | NOEC (48 h) croissance | 2.6 | Bringmann et Kühn 1980c |
| | <i>Scenedesmus quadricauda</i> | NOEC (96 h) croissance | 50 | Bringmann et Kühn 1959a |
| Insectes | <i>Stenomema modestum</i> | NOEC (14 j) croissance | 1.84 | Diamond et al. 1992 |
| | <i>Isonychia bicolor</i> | NOEC (14 j) mortalité | 3.1 | Diamond et al. 1990 |
| | <i>Chironomus tentans</i> | NOEC (10 j) croissance | 13 | Call et al. 1999 |
| | <i>Chironomus tentans</i> | NOEC (10 j) croissance | 125 | Rodgers et al. 1997 |
| Cnidaires | <i>Phymactis cavernata</i> | NOEC (28 j) croissance | 8.5 | Breteler et al. 1982 |
| Echinodermes | <i>Paracentrotus lividus</i> | NOEC (72 h) croissance | 16.9 | Warnau et al. 1996 |
| Mollusques | <i>Corbicula fluminea</i> | NOEC (21 j) croissance | 2.6 | Diamond et al. 1990 |
| | <i>Mytilus edulis</i> | NOEC (28 j) croissance | 8.5 | Breteler et al. 1982 |
| Crustacés | <i>Ceriodaphnia dubia</i> | NOEC (10 j) reproduction | 0.53 | Rodgers et al. 1997 |
| | <i>Daphnia magna</i> | NOEC (10 j) reproduction | 0.8 | Rodgers et al. 1997 |
| | <i>Daphnia magna</i> | NOEC (21 j) reproduction | 1.6 | Nebeker et al. 1983 |
| | <i>Daphnia magna</i> | | 1.13 | Moyenne géométrique |
| | <i>Hyalella azteca</i> | NOEC (21 j) mortalité | 0.95 | Diamond et al. 1990 |
| | <i>Hyalella azteca</i> | NOEC (10 j) mortalité | 4 ⁽²⁾ | Rodgers et al. 1997 |
| | <i>Mysidopsis bahia</i> * | NOEC (38 j) reproduction | 11 | Lussier et al. 1985a |

| Organisme | Espèce | Critère d'effet | Valeur (µg Ag/L) ⁽¹⁾ | Référence |
|-----------|------------------------------|---------------------------|---------------------------------|-------------------------|
| Poissons | <i>Oncorhynchus mykiss</i> | NOEC (18 m) Mortalité | 0.09 | Davies et al. 1978 |
| | <i>Oncorhynchus mykiss</i> | NOEC (28 j) croissance | 0.34 | Davies et al. 1978 |
| | <i>Oncorhynchus mykiss</i> | NOEC (28 j) croissance | 0.7 | Galvez et al. 1998 |
| | <i>Pimephales promelas</i> | NOEC (28 j) mortalité | 0.37 | Holcombe et al. 1983 |
| | <i>Micropterus salmoides</i> | NOEC (6 m) croissance | 7 | Coleman et Cearley 1974 |
| | <i>Lepomis macrochirus</i> | NOEC (6 m) croissance | 70 | Coleman et Cearley 1974 |

*espèce marine

(1) : L'ensemble des données écotoxicologiques présentées ici sont relatives au nitrate d'argent (AgNO₃) mais exprimées en µg Ag/L

(2) : Les résultats de Rodgers et al. 1997 sur *Hyaella azteca* et *Chironomus tentans* sont nettement plus élevés que les autres données disponibles pour les mêmes espèces. L'étude menée par Rodgers et al. 1997 a été jugée valide mais ne sera pas prise en compte pour la détermination de la SSD car ces essais sur *Hyaella azteca* et *Chironomus tentans* ont été réalisés avec une eau d'étang non modifiée, probablement chargée en éléments complexants. Or, lorsque la quantité de ligands dans le milieu est importante, il en résulte une diminution de la biodisponibilité de l'argent, et par conséquent une diminution de la toxicité. C'est ce qui semblerait expliquer les valeurs plus élevées de NOECs trouvées par Rodgers et al. 1997.

Les données grisées dans le tableau ne sont pas utilisées pour l'étude statistique (cf 3.3) car elles correspondent à un critère d'effet qui n'est pas le plus sensible pour l'espèce concernée. ces données ne sont fournies ici qu'à titre indicatif.

Tableau I.3 : Données d'écotoxicité chronique pour l'arsenic

| Organisme | Espèce | Substance testée | Critère d'effet | Valeur (µg As/L) | Référence |
|---------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|----------------------|-------------------------------|
| Protozoaires | <i>Entosiphon sulcatum</i> | Na ₂ HAsO ₄ | NOEC (72 h) croissance | 4800 | Bringmann et Kühn 1978b |
| | <i>Tetrahymena thermophila</i> | H ₃ AsO ₄ | NOEC (48h) croissance | 6600 | Pauli et al. 1993 |
| Cyanobactérie | <i>Mycrocystis aeruginosa</i> | Na ₂ HAsO ₄ | NOEC (8 j) croissance | 11000 | Bringmann 1975 |
| Algues | Classe des Bacillariophyceae | Na ₃ AsO ₄ | NOEC (72-96h) | 9 ⁽¹⁾ | Hörnström 1989 |
| | Classe des Chlorophyceae | Na ₃ AsO ₄ | NOEC (72-96h) | 20 ⁽²⁾ | Hörnström 1989 |
| | Classe des Chrysophyceae | Na ₃ AsO ₄ | NOEC (72-96h) | 173 ⁽³⁾ | Hörnström 1989 |
| | <i>Tetraselmis chui</i> * | NaAsO ₂ | NOEC (96h) croissance | 1000 | Bottino et al. 1978 |
| | <i>Hymenomas carterae</i> * | NaAsO ₂ | NOEC (72h) croissance | 10000 | |
| Crustacés | <i>Gammarus pseudolimnaeus</i> | As ₂ O ₃ | NOEC (14 j) mortalité | 88 | Spehar et al. 1980 |
| | <i>Daphnia magna</i> | NaAsO ₄ | NOEC (21 j) reproduction | 260 | Biesinger et Christensen 1972 |
| | | | NOEC (21 j) croissance | 498 | |
| | <i>Daphnia magna</i> | NaAsO ₂ | NOEC (28 j) croissance | 633 | Lima et al. 1984 |
| | <i>Daphnia magna</i> | As ₂ O ₅ | NOEC (21 j) croissance | 1100 | BKH 1995 |
| | <i>Daphnia magna</i> | As ₂ O ₃ | NOEC (21 j) croissance | 1700 | Enserink et al. 1991 |
| | <i>Ceriodaphnia dubia</i> | Na ₈ AsO ₄ | NOEC (7 j) croissance | 570 | BKH 1995 |
| | <i>Ceriodaphnia dubia</i> | NaAsO ₂ | NOEC (8 j) reproduction | 1420 | Naddy et al. 1995 |
| <i>Mysidopsis bahia</i> * | NaAsO ₂ | NOEC (29 j) reproduction | 631 | Lussier et al. 1985b | |
| Poissons | <i>Oncorhynchus kisutch</i> | As ₂ O ₃ | NOEC (6 m) reproduction | 76 | Nichols et al. 1984 |
| | <i>Pimephales promelas</i> | Na ₈ AsO ₄ | NOEC (31 j) reproduction | 1700 | BKH 1995 |
| | <i>Pimephales promelas</i> | NaAsO ₂ | NOEC (29-51 j) reproduction | 2130 | Lima et al. 1984 |
| | <i>Pimephales promelas</i> | | | 1900 | Moyenne géométrique |
| | <i>Channa punctatus</i> | As ₂ O ₃ | NOEC (31 j) croissance | 2100 | BKH 1995 |
| | <i>Jordanella floridae</i> | NaAsO ₂ | NOEC (31 j) croissance | 2130 | Lima et al. 1984 |
| | <i>Oncorhynchus mykiss</i> | Na ₂ HAsO ₄ | NOEC (11 s) | 8400 | BKH 1995 |
| Plantes supérieures | <i>Azolla pinnata</i> | Na ₂ HAsO ₄ | NOEC (28 j) croissance | 1000 | Sarkar et Jana 1986 |

*espèce marine

(1) : Cette NOEC représente la moyenne géométrique de 4 NOECs obtenues pour 4 espèces différentes de la classe des Bacillariophyceae.

(2) : Cette NOEC représente la moyenne géométrique de 10 NOECs obtenues pour 10 espèces différentes de la classe des Chlorophyceae.

(3) : Cette NOEC représente la moyenne géométrique de 5 NOECs obtenues pour 5 espèces différentes de la classe des Chrysophyceae.

Les données grisées dans le tableau ne sont pas utilisées pour l'étude statistique (cf 3.4) car elles correspondent à un critère d'effet qui n'est pas le plus sensible pour l'espèce concernée. Ces données ne sont fournies ici qu'à titre indicatif.

Tableau I.4 : Données d'écotoxicité chronique pour le baryum

| Organisme | Espèce | Substance testée | Critère d'effet | Valeur (mg Ba/l) | Référence |
|-----------|--------------------------------|-------------------|------------------------------------|-------------------|-------------------------------|
| Algues | <i>Scenedesmus quadricauda</i> | BaCl ₂ | NOEC (96 h) croissance | 34 | Bringmann et Kühn 1959a |
| | <i>Anacystis nidulans</i> | BaCl ₂ | EC ₁₀ (7 j.) croissance | 47 ⁽¹⁾ | Lee et Lustigman 1996 |
| Crustacés | <i>Daphnia magna</i> | BaCl ₂ | NOEC (21 j.) reproduction | 2.9 | Biesinger et Christensen 1972 |

(1) : EC₁₀ calculées par le RIVM (RIVM 2005) après extrapolation graphique des données brutes.

Tableau I.5 : Données d'écotoxicité chronique pour le béryllium

| Organisme | Espèce | Substance testée | Critère d'effet | Valeur (µg Be/L) | Référence |
|--------------|-------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------------|-------------------|----------------------------|
| Protozoaires | <i>Entosiphon sulcatum</i> | Be(NO ₃) ₂ | NOEC (72 h) croissance | 4 | Bringmann 1978 |
| | <i>Uronema parduczi</i> | Be(NO ₃) ₂ | NOEC (20 h) croissance | 17 | Bringmann et Kühn 1980a |
| Algues | <i>Microcystis aeruginosa</i> | Be(NO ₃) ₂ | NOEC (8 j) croissance | 430 | Bringmann et Kühn 1976 |
| | <i>Chilomonas paramecium</i> | Be(NO ₃) ₂ | NOEC (48 h) croissance | 510 | Bringmann et al. 1980 |
| Crustacés | <i>Daphnia magna</i> | BeSO ₄ | NOEC (28 j.) reproduction | 3.8 | Kimball 1978 |
| | <i>Daphnia magna</i> | BeSO ₄ | MATC (21 j.) reproduction croissance | 51 1100 | Buikema 1986 |
| Poissons | <i>Cyprinus carpio</i> (œufs) | Be(NO ₃) ₂ | NOEC (3 j) reproduction | 80 ⁽¹⁾ | Hildebrand et Cushman 1978 |

(1) La NOEC n'est donnée qu'à titre indicatif car elle a été déterminée sur une période d'essai bien inférieure à celle recommandée par la Ligne directrice 210 de l'OCDE (fin de l'essai : 28 jours après l'éclosion).

Les données grisées dans le tableau correspondent à des études qui ne sont pas considérées pour la dérivation de la PNECaqua.

Tableau I.6 : Données d'écotoxicité chronique pour le bore

| Organisme | Espèce | Substance testée | Critère d'effet | Valeur (mg B/l) | Référence |
|---------------------|---|---|--|---------------------|---|
| Protozoaires | <i>Entosiphon sulcatum</i> | Na ₂ B ₄ O ₇ | NOEC (72 h) croissance | 1 | Bringmann et Kühn 1980b |
| | <i>Uronema parduczi</i> | Na ₂ B ₄ O ₇ | NOEC (20 h) croissance | 109 | Bringmann et Kühn 1980a |
| Cyanobactéries | <i>Anacystis nidulans</i> | H ₃ BO ₃ . | NOEC (96 h) croissance | 50 | Martinez et al. 1986 |
| | <i>Microcystis aeruginosa</i> | Na ₂ B ₄ O ₇ | NOEC (8 j.) croissance | 73 | Bringmann et Kühn 1978c |
| Algues | <i>Chlorella pyrenoidosa</i> | n.a | NOEC (96 h) croissance | 10 | Fernandez et al. 1984 cité dans HERA 2005 |
| | | H ₃ BO ₃ . | NOEC (96 h) croissance | 50 | Maeso et al. 1985 cité dans HERA 2005 |
| | | | | 22.4 | Moyenne géométrique |
| | <i>Chilomonas paramecium</i> | Na ₂ B ₄ O ₇ | NOEC (48 h) croissance | 38 | Bringmann et al. 1980 |
| | <i>Selenastrum capricornutum</i> | H ₃ BO ₃ . | NOEC (74.5 h) croissance | 93 | Hanstveit et Oldersma 2000 |
| Crustacés | <i>Daphnia magna</i> | H ₃ BO ₃ . | NOEC (21 j.) reproduction | 6 | Lewis et Valentine 1981 |
| | | H ₃ BO ₃ . | NOEC (21 j.) reproduction et croissance | 6.4 | Gersich 1984 |
| | | H ₃ BO ₃ . | NOEC (21 j.) reproduction | 10 | Hooftman et al. 2000b |
| | | | 7.3 | Moyenne géométrique | |
| | <i>Ceriodaphnia dubia</i> | H ₃ BO ₃ . | NOEC (14 j.) reproduction | 10 | Hickey 1989 |
| Insectes | <i>Chironomus riparius</i> | H ₃ BO ₃ . | NOEC (21 j.) Croissance et émergence | 180 | Hooftman et al. 2000c |
| Plantes supérieures | <i>Spirodella polyrhiza</i> | H ₃ BO ₃ | NOEC (10 j) croissance | 6.1 | Davis et al. 2002 |
| Poissons | <i>Oncorhynchus mykiss</i> ⁽¹⁾ | H ₃ BO ₃ . | EC ₁₀ (32 j.) mortalité et tératogénèse** | 0.19 ⁽²⁾ | Black et al. 1993 & Birge et Black 1981b |
| | <i>Micropterus salmoides</i> ⁽¹⁾ | H ₃ BO ₃ . | NOEC (11 j.) mortalité et tératogénèse** | 1.39 | Black et al. 1993 & Birge et Black 1981b |
| | <i>Ictalurus punctatus</i> ⁽¹⁾ | H ₃ BO ₃ . | LC ₁₀ (9 j.) mortalité* | 5 | Birge et Black 1977 |
| | <i>Brachydanio rerio</i> | H ₃ BO ₃ . | NOEC (34 j.) mortalité et croissance | 5.6 | Hooftman et al. 2000a |

| | | | | | |
|------------|---|---|---|----|---------------------|
| | <i>Carassius auratus</i> ⁽¹⁾ | H ₃ BO ₃ . | LC ₁₀ (7 j.) mortalité* | 15 | Birge et Black 1977 |
| Amphibiens | <i>Rana pipiens</i> ⁽¹⁾ | Na ₂ B ₄ O ₇ | LC ₁₀ (7.5 j.) mortalité* | 15 | Birge et Black 1977 |
| | <i>Bufo fowleri</i> ⁽¹⁾ | H ₃ BO ₃ . | LC ₁₀ (7.5 j.) mortalité* | 30 | |

* : Les LC₁₀ ont été calculées par Dyer 2001 à partir des données brutes de Birge et Black 1977. Les effets observés correspondent à la survie des embryons 4 jours après l'éclosion.

** : Les effets observés correspondent à la survie des embryons normaux 8 jours après l'éclosion.

(1) : Essais réalisés aux premiers stades de la vie.

(2) : La EC10 a été calculée par le RIVM (RIVM 1999b) à partir des résultats bruts obtenus par Birge et Black 1981b sur la mortalité et la tératogenèse 8 jours après l'éclosion. Birge et Black 1977 rapportent la plus faible valeur de toxicité au cours d'un test de 28 jours sur *O. mykiss* : une LC₁ = 0.009 mg/L. Cette valeur extrêmement faible par rapport aux autres données disponibles dans la littérature, a été déterminée par extrapolation et n'a pu être confirmée lors d'études ultérieures. Par ailleurs, une reconsidération de ces résultats par les mêmes auteurs suggère que cette valeur est trop sévère (Black et al. 1993). Pour ces raisons, cette dernière valeur de 0.009 mg/L ne sera pas utilisée pour la dérivation statistique de la PNECaqua.

Tableau I.7 : Données d'écotoxicité chronique pour le cobalt

| Organisme | Espèce | Substance testée | Critère d'effet | Valeur (mg Co/l) | Référence |
|---------------------------|--|-----------------------------------|------------------------------------|------------------|-------------------------------|
| Algues | <i>Scenedesmus sp.</i> | CoCl ₂ | NOEC (96 h) croissance | 1 | Bringmann et Kühn 1959b |
| Plantes aquatiques | <i>Lemna minor</i> | CoCl ₂ | EC ₁₀ (7 j.) croissance | 0.33 | cité dans RIVM 2005 |
| | <i>Lemna minor</i> | CoCl ₂ | EC ₁₀ (7 j.) croissance | 0.47 | Dirilgen et Inel 1994 |
| Plathelminthes | <i>Dugesia tigrina</i> | Co(NO ₃) ₂ | EC ₁₀ (80 j.) mortalité | 0.024 | Solski et Piontek 1987 |
| Crustacés | <i>Daphnia magna</i> | CoSO ₄ | NOEC (28 j.) reproduction | 0.0028 | Kimball 1978 |
| | <i>Daphnia magna</i> | CoCl ₂ | NOEC (21 j.) reproduction | 0.005 | Biesinger et Christensen 1972 |
| | <i>Homarus vulgaris*</i> (larves stade 3) | CoCl ₂ | NOEC (9 j.) mortalité | 0.45 | Amiard 1976 |
| | <i>Carcinus maenas*</i> | CoCl ₂ | NOEC (10 j.) mortalité | 110 | Amiard 1976 |
| Poissons | <i>Brachydanio rerio</i> (larves) | CoCl ₂ | NOEC (13 j.) mortalité | 0.06 | Dave et Xiu 1991 |
| | <i>Pimephales promelas</i> | CoSO ₄ | NOEC (28 j.) croissance | 0.21 | Kimball 1978 |
| | <i>Pimephales promelas</i> (larves) | CoCl ₂ | NOEC (7 j.) mortalité | 1.232 | Diamond et al. 1992 |
| | <i>Bennius phonis*</i> | CoCl ₂ | NOEC (15 j.) mortalité | 45 | Amiard 1976 |

*espèces marines

Tableau I.8 : Données d'écotoxicité chronique pour le cuivre

| Organisme | Espèce | Substance testée | Critère d'effet | Valeur (µg Cu/L) | Référence |
|---------------------|---|-----------------------------------|---------------------------|------------------|---------------------------|
| Algues | <i>Chlorella vulgaris</i> | CuSO ₄ | NOEC (72 h) croissance | 21.1 | Ghent_University 2002 |
| | <i>Chlamydomonas reinhardtii</i> | CuSO ₄ | NOEC (10 j) croissance | 22 | Schafer et al. 1994 |
| Insectes | <i>Clistoronia magnifica</i> | CuCl ₂ | NOEC (240 j) reproduction | 8.3 | Nebeker et al. 1984 |
| | <i>Chironomus riparius</i> | CuSO ₄ | NOEC (10 j) croissance | 16.9 | Taylor et al. 1991 |
| | <i>Paratanytarsus parthenogeneticus</i> | CuSO ₄ | NOEC (16 j) croissance | 40 | Hatakeyama et Yasuno 1981 |
| Mollusques | <i>Juga plicifera</i> | CuCl ₂ | NOEC mortalité | 6 | Nebeker et al. 1986 |
| | <i>Campeloma decisum</i> | CuSO ₄ | NOEC (42 j) mortalité | 8 | Arthur et Leonard 1970 |
| Crustacés | <i>Daphnia pulex</i> | CuSO ₄ | NOEC (42 j) mortalité | 4 | Winner 1985 |
| | <i>Ceriodaphnia dubia</i> | Non disponible | NOEC (7 j) mortalité | 4 | Jop et al. 1995 |
| | <i>Gammarus pulex</i> | CuSO ₄ | NOEC (100 j) reproduction | 11 | Maud et al. 1992 |
| | <i>Daphnia magna</i> | CuCl ₂ | NOEC (21 j) croissance | 12.6 | Van Leeuwen et al. 1988 |
| | <i>Hyalella azteca</i> | CuSO ₄ | NOEC (10 j) mortalité | 50 | Deaver et Rodgers Jr 1996 |
| Poissons | <i>Pimephales promelas</i> | Cu(NO ₃) ₂ | NOEC (32 j) croissance | 4.8 | Spehar et Fiantdt 1985 |
| | <i>Salvelinus fontinalis</i> | CuSO ₄ | NOEC (30 j) croissance | 7 | Sauter et al. 1976 |
| | <i>Ictalurus punctatus</i> | CuSO ₄ | NOEC (60 j) croissance | 13 | Sauter et al. 1976 |
| | <i>Oncorhynchus kisutch</i> | Non disponible | NOEC (60 j) mortalité | 18 | Mudge et al. 1993 |
| | <i>Perca fluviatilis</i> | CuCl ₂ | NOEC (30 j) croissance | 39 | Collvin 1985 |
| | <i>Pimephales notatus</i> | CuSO ₄ | NOEC (30 j) croissance | 44 | Horning et Neiheisel 1979 |
| | <i>Noemacheilus barbatulus</i> | CuSO ₄ | NOEC (64 j) mortalité | 120 | Solbe et Cooper 1976 |
| Plantes supérieures | <i>Raphidocelis subcapitata</i> | CuSO ₄ | NOEC (3 j) croissance | 15.7 | Heijerick et al. 2001 |
| | <i>Lemna minor</i> | CuSO ₄ | NOEC (7 j) croissance | 30 | Teisseire et al. 1998 |

Tableau I.9 : Données d'écotoxicité chronique pour les cyanures

| Organisme | Espèce | Substance testée | Critère d'effet | Valeur (µg CN/L) | Référence |
|--------------|--------------------------------|------------------------------------|--|-------------------|-------------------------|
| Protozoaires | <i>Entosiphon sulcatum</i> | KCN | NOEC (72 h) croissance | 1800 | Bringmann et Kühn 1980b |
| Algues | <i>Nitzschia closterium</i> * | NaCN | EC ₅ (72 h) croissance | 10 ⁽¹⁾ | Pablo et al. 1997 |
| | <i>Nitzschia closterium</i> * | K ₃ Fe(CN) ₆ | NOEC (72 h) croissance | 31 | Pablo et al. 1997 |
| | <i>Microcystis aeruginosa</i> | KCN | EC ₃ (8 j.) croissance | 70 | Bringmann et Kühn 1978c |
| | <i>Scenedesmus quadricauda</i> | C ₂ HgN ₂ | NOEC (96 h) croissance | 150 | Bringmann et Kühn 1959a |
| | <i>Scenedesmus quadricauda</i> | KCN | NOEC (96 h) croissance | 160 | Bringmann et Kühn 1959a |
| Crustacés | <i>Gammarus pseudolimnaeus</i> | HCN | NOEC (83 j.) reproduction ⁽²⁾ | 16 | Oseid et Smith 1979 |
| Insectes | <i>Asellus communis</i> | HCN | NOEC (112 j.) croissance ⁽²⁾ | 29 | Oseid et Smith 1979 |
| Poissons | <i>Salvelinus fontinalis</i> | HCN | NOEC (144 j.) reproduction | 5.7 | Koenst et al. 1977 |

* espèce marine

(1) EC₅ qui peut être assimilée à une NOEC ; a été déterminée par extrapolation graphique des résultats et correspond à la plus faible des concentrations testées.

(2) Les effets (reproduction et croissance) ont été mesurés 45 jours après le début de la reproduction.

Tableau I.10 : Données d'écotoxicité chronique pour l'étain

| Organisme | Espèce | Substance testée | Critère d'effet | Valeur (mg Sn/L) | Référence |
|-----------|----------------------------|-------------------|--------------------------|------------------|-------------------------------|
| Crustacés | <i>Daphnia magna</i> | SnCl ₂ | NOEC (21 j) reproduction | 0.18 | Biesinger et Christensen 1972 |
| Poissons | <i>Oncorhynchus mykiss</i> | Sn | EC10 (28 j) mortalité | 0.076 | Birge et Black 1981a |

Tableau I.11 : Données d'écotoxicité chronique pour le molybdène

| Organisme | Espèce | Substance testée | Critère d'effet | Valeur (mg Mo/l) | Référence |
|-----------------|--------------------------------|---|--------------------------|-------------------|-------------------------|
| Algues | <i>Scenedesmus quadricauda</i> | Mo ₇ O ₂₄ (NH ₄) ₆ | NOEC (96 h) croissance | 54 ⁽¹⁾ | Bringmann et Kühn 1959a |
| Poissons | <i>Daphnia magna</i> | MoO ₃ | NOEC (28 j) reproduction | 0.67 | Kimball 1978 |

(1) concentration entraînant une inhibition du taux de croissance de 3 à 5%.

Tableau I.12 : Données d'écotoxicité chronique pour le nitrite

| Organisme | Espèce | Critère d'effet | Valeur (mg N/L) ⁽¹⁾ | Référence |
|-----------|--------------------------|------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| Algues | <i>Tetraselmis chuui</i> | NOEC (72 h) croissance | 413.8 | Ostrensky et Lemos 1993 |
| Crustacés | <i>Penaeus monodon</i> * | NOEC (80 j) croissance | 2 | Chen et Chin 1988 |
| Poissons | <i>Salmo gairdneri</i> | NOEC (6 m) croissance | 0.06 | Wedemeyer et Yasutake 1978 |
| | <i>Salmo clarki</i> | NOEC (36 j) mortalité | 0.2 | Thurston et al. 1978 |
| | <i>Anguilla anguilla</i> | NOEC (50 j) mortalité | 15 | Kamstra et al. 1996 |

* espèce marine

(1) Toutes les concentrations en nitrite dans l'eau sont rapportées en équivalent d'azote. Ainsi, les résultats sont exprimés en "azote de nitrite" avec 1 mg/L d'azote (masse molaire de 14 g/mol) correspondant à 3,29 mg/L de nitrite (masse molaire de 46 g/mol).

Tableau I.13 : Données d'écotoxicité chronique pour le phosphore

| Organisme | Espèce | Substance testée | Critère d'effet | Valeur (µg P/L) | Référence |
|-----------------|--|------------------|-------------------------|--------------------|---------------------|
| Algues | <i>Selenastrum capricornutum</i> | P ₄ | EC ₁₀ (96 h) | 340 ⁽¹⁾ | Bentley et al. 1978 |
| Micro-crustacés | <i>Daphnia magna</i> | P ₄ | NOEC (42 j.) mortalité | 6.9 ⁽²⁾ | Bentley et al. 1978 |
| Poissons | <i>Pimephales promelas</i> (stade embryo-larvaire) | P ₄ | NOEC (30 j.) croissance | 0.7 | Bentley et al. 1978 |
| | <i>Ictalurus punctatus</i> (stade embryo-larvaire) | P ₄ | NOEC (30 j.) croissance | 5 | Bentley et al. 1978 |

Essai non valides :

Les données grisées dans le tableau sont des données qui ont été jugées non valides et qui ne sont pas considérées pour la dérivation de la PNECaqua. Les raisons qui ont conduit à leur invalidation sont détaillées ci-après.

(1) Bentley et al. 1978 ont étudié la toxicité du phosphore élémentaire P₄ sur une grande variété d'organismes aquatiques. Des essais aiguës et chroniques ont été réalisés en conditions statiques et en flot continu. Pour les essais dynamiques, les solutions stocks ont été préparées par dissolution du phosphore élémentaire dans du diméthyl sulfoxyde (DMSO) à une concentration maximale de 503 mg/L mais un contrôle solvant à 510 mg/L de DMSO et un contrôle de l'eau de dilution ont été effectués. Un essai d'inhibition de croissance algale sur *Selenastrum capricornutum* a été réalisé sur 96 h d'exposition. La EC₁₀ a été déterminée à partir des concentrations nominales.

Aucune mesure de précaution n'a été prise pour limiter les pertes de phosphore par volatilisation (absence de suivi analytique et l'utilisation d'un système clos n'est pas indiqué), de plus aucune information n'est fournie sur les résultats obtenus pour les groupes témoins. Compte-tenu de ces remarques, l'essai n'a pas été considéré comme valide.

(2) Un essai de reproduction sur *Daphnia magna* a été réalisé suivant un protocole classique (Ligne directrice 211 de l'OCDE) avec quelques modifications : l'essai a été réalisé sur deux générations, un agent solubilisant (DMSO) a été utilisé à 50-70 mg/L et durant les trois premiers jours d'exposition des conditions statiques ont été appliquées. Au bout de 21 jours d'exposition (première génération) le nombre moyen de descendants produits par animal parent était de 6 au bout de 21 jours et de 11 au bout de 42 jours (deuxième génération). La mortalité des animaux parents dépassait 20 % au bout de 21 jours d'exposition (68% de survivants).

Comme les témoins ne remplissent pas les critères de validité de l'essai définis par la ligne directrice 211 de l'OCDE, cet essai ne peut être considéré comme valide.

Tableau I.14 : Données d'écotoxicité chronique pour le sélénium

| Organisme | Espèce | Substance testée | Effets | Valeur mg Se/L | Reference |
|---------------------|--------------------------------|--|---------------------------------------|----------------|--|
| Protozoaires | <i>Entosiphon sulcatum</i> | Na ₂ SeO ₃ | NOEC (72 h) croissance | 0.0018 | Bringmann 1978 |
| | <i>Chilomonas paramaecium</i> | Na ₂ SeO ₃ | NOEC (48 h) croissance | 0.062 | Bringmann et Kühn 1980a; Bringmann et al. 1980 |
| | <i>Uronema parduczi</i> | Na ₂ SeO ₃ | NOEC (20 h) croissance | 0.118 | Bringmann et Kühn 1980a |
| Cyanobactéries | <i>Phormidium luridum</i> | Na ₂ SeO ₃ | NOEC (8 j) croissance | 0.079 | Sielicki et Burnham 1973 |
| | <i>Anabaena flos-aquae</i> | Na ₂ SeO ₃ Na ₂ SeO ₄ | NOEC (10 j) croissance | 1 | Kiffney et Knight 1990 |
| | <i>Microcoleus vaginatus</i> | Na ₂ SeO ₄ | NOEC (14 j) croissance | 5 | Vocke et al. 1980 |
| | <i>Microcystis aeruginosa</i> | Na ₂ SeO ₃ | NOEC (8 j) croissance | 9.4 | Bringmann et Kühn 1976 |
| Algues | <i>Scenedesmus sp.</i> | Na ₂ SeO ₃ | NOEC (96 h) croissance | 2.5 | Bringmann et Kühn 1959b |
| Insectes | <i>Chironomus thummi</i> | Na ₂ SeO ₃ Na ₂ SeO ₄ | NOEC (30 j) émergence | 0.3 | Ingersoll et al. 1990 |
| Crustacés | <i>Allorchestes compressa*</i> | Na ₂ SeO ₃ | NOEC (4 sem) croissance | 0.044 | Ahsanullah et Brandt 1985 |
| | <i>Hyalella azteca</i> | Na ₂ SeO ₃ Na ₂ SeO ₄ | NOEC (21 j) mortalité | 0.03 | Halter et al. 1980 |
| | <i>Hyalella azteca</i> | Na ₂ SeO ₃ | NOEC (24 j) reproduction | 0.1 | Brasher et Ogle 1993 |
| | <i>Daphnia magna</i> | Na ₂ SeO ₄ | NOEC (15 j) reproduction | 0.025 | Johnston 1987 |
| | <i>Daphnia magna</i> | H ₂ SeO ₃ | NOEC (28 j) reproduction | 0.083 | Kimball 1978 |
| | | | | 0.046 | Moyenne Géométrique |
| | <i>Daphnia magna</i> | Na ₂ SeO ₃ Na ₂ SeO ₄ | NOEC (21 j) croissance | 0.085 | Ingersoll et al. 1990 |
| | <i>Daphnia pulex</i> | Na ₂ SeO ₃ | NOEC (28 j) reproduction | 0.2 | Reading et Buikema 1983 |
| Poissons | <i>Lepomis macrochirus</i> | Na ₂ SeO ₃ | EC ₁₀ (356 j) reproduction | 0.010 | Hermanutz et al. 1992 |
| | <i>Oncorhynchus mykiss</i> | Na ₂ SeO ₃ | NOEC (308 j) mortalité | 0.015 | Hodson et al. 1980 |
| | <i>Pimephales promelas</i> | H ₂ SeO ₃ | NOEC (28 j) croissance | 0.070 | Kimball 1978 |
| Plantes supérieures | <i>Lemna minor</i> | Na ₂ SeO ₃ | NOEC (14 j) croissance | 0.080 | Jenner et Janssen-Mommen 1993 |

* espèce marine

Les données grisées dans le tableau sont des données qui ne sont pas utilisées pour l'étude statistique car elles correspondent à un critère d'effet qui n'est pas le plus sensible pour l'espèce concernée. Ces données ne sont fournies ici qu'à titre indicatif.

Tableau I.15 : Données d'écotoxicité chronique pour le thallium

| Organisme | Espèce | Substance testée | Critère d'effet | Valeur (mg TI/L) | Référence |
|----------------------------|----------------------------|---------------------------------|--|-----------------------|---|
| Algues | <i>Chlorella sp.</i> | Tl NO ₃ | EC ₁₃ (96 h.) croissance | 0.002 | Ralph et Twiss 2002 |
| Crustacés | <i>Hyalella azteca</i> | Tl NO ₃ | EC ₂₅ (42 j.) croissance | 0.007 | Borgmann et al. 1998 |
| | <i>Daphnia magna</i> | Tl ₂ SO ₄ | NOEC (28 j.) reproduction | 0.1 | Kimball 1978 |
| Poissons | <i>Pimephales promelas</i> | Tl ₂ SO ₄ | NOEC (30 j.) mortalité | < 0.04 ⁽¹⁾ | LeBlanc et Dean 1984 |
| | <i>Pimephales promelas</i> | Tl ₂ SO ₄ | NOEC (28 j.) croissance | 0.04 | Kimball 1978 |
| | <i>Pimephales promelas</i> | Tl ₂ SO ₄ | NOEC (30 j.) croissance | 0.04 | LeBlanc et Dean 1984 |
| Plantes supérieures | <i>Lemna minor</i> | TlCH ₃ COO | EC ₁₀ (10 j.) croissance | 0.0076 | Kwan et Smith 1988 cité dans RIVM 2005 |

(1) un effet significatif sur la survie larvaire a été mesurée pour la plus faible des concentrations testées (0.04 mg/l) au bout de 30 jours d'exposition au thallium.

Tableau I.16 : Données d'écotoxicité pour le titane

| Organisme | Espèce | Substance testée | Critère d'effet | Valeur (mg Ti/L) | Référence |
|-----------|----------------------------------|-------------------|--------------------------------------|--|---------------------------|
| Algues | <i>Scenedesmus quadricauda</i> | TiCl ₃ | NOEC (96h) croissance | 2 | Bringmann et Kühn 1959a |
| Crustacés | <i>Daphnia magna</i> | TiCl ₃ | LOEC (48h) | 4.6 | Bringmann et Kühn 1959a |
| | <i>Daphnia magna</i> | TiO ₂ | EC ₅₀ (48h) | >1000 ⁽¹⁾ | Haley et Kurnas 1993 |
| Poissons | <i>Oncorhynchus mykiss</i> | TiCl ₄ | LC ₅₀ (28 jours) | 7.31 | Birge et al. 1980 |
| | <i>Fundulus heteroclitus</i> * | TiO ₂ | LC ₅₀ (24, 48, 72 et 96h) | >1 ⁽²⁾ | Dorfman 1977 |
| | <i>Oncorhynchus tshawytscha</i> | TiF ₃ | Mortalité | 10 ⁽³⁾ | MacPhee et Ruelle 1969 |
| | <i>Ptychocheilus oregonensis</i> | TiF ₃ | Mortalité (24h) | 10 ⁽³⁾ | |
| | <i>Oncorhynchus kisutch</i> | TiF ₃ | Mortalité (24h) | 10 ⁽³⁾ | |
| | <i>Pimephales promelas</i> | TiSO ₄ | LC ₅₀ (96h) | 8.2 ⁽⁴⁾ 120 ⁽⁴⁾ | Tarzwel et Henderson 1960 |

Essai non valides :

Les données grisées dans le tableau sont des données qui ont été jugées non valide et qui ne sont donc pas utilisées pour la dérivation de la PNECaqua. Les raisons qui ont conduit à leur invalidation sont détaillées ci-après.

(1) L'essai de Haley et Kurnas 1993 sur *Daphnia magna* a été réalisé selon la ligne directrice de l'EPA (Environmental Protection Agency) et de l'ASTM (American Society for testing and Material), dans des conditions statiques et a répondu aux principes des Bonnes Pratiques de Laboratoire. La EC50 (>1,000 mg/L) a été déterminée à partir d'un test d'immobilisation sur *Daphnia magna* après 48 h d'exposition. Le test a été réalisé à une température de 20°C ; le pH et la salinité ont été vérifiés au début de l'essai.

(2) L'essai de Dorfman 1977 a pour objectif de déterminer le niveau de toxicité aiguë de 20 métaux en milieu marin sur l'espèce *Fundulus heteroclitus*. Parmi ces métaux la toxicité du dioxyde de titane est testé. L'essai est réalisé en conditions statiques, à 20°C et avec une photopériode normale (16h/ 8h). Une gamme composée de 4 concentrations (1, 10, 100 et 1000 mg/L) et un témoin ont été réalisés. Les LC50 déterminées à 24, 48, 72 et 96 h sont toutes supérieures à 1000 mg/L car moins de 10% de mortalité a été observé lors du test.

(3) MacPhee et Ruelle 1969 rapportent des résultats pour le fluorure de titane sur trois espèces de poissons d'eau douce : *Oncorhynchus tshawytscha*, *Ptychocheilus oregonensis* et *Oncorhynchus kisutch*. Des individus de 5-10 cm ont été testés en conditions statiques durant 24 h. Les concentrations n'ont pas été mesurées. Les caractéristiques du milieu d'essai sont données ci-après : température = 12°C, dureté entre 0 et 17 mg CaCO₃ /L, alcalinité 7 mg CaCO₃ /L, pH = 7.2. Des effets sur la mortalité sont observés à 10 mg/L (pourcentage d'effet non précisé).

La publication originale n'étant pas disponible et les informations disponibles n'étant pas suffisantes, ces essais ne peuvent être retenus. La durée du test est par ailleurs insuffisante.

(4) L'essai de Tarzwel et Henderson 1960 sur *Fathead minnow* a été réalisé sur une durée de 96h. La LC₅₀ a été déterminée à 8.2 mg/L dans une eau de faible dureté (20 mg CaCO₃/L – pH 7,4) et à 120 mg/L dans une eau dure (400 mg CaCO₃/L – pH 8,2).

Cet article est mal documenté sur les conditions d'essais. La solubilité du sulfate de titane n'est pas connue précisément, et on ne sait pas où se situe les LC50 déterminées par rapport à ces limites de solubilité. Cet essai ne peut donc pas être validé.

Tableau I.17 : Données d'écotoxicité chronique pour l'uranium

| Organisme | Espèce | Substance testée | Critère d'effet | Valeur (mg U/L) | Référence |
|-----------|---|---|------------------------------|-----------------------|------------------------------|
| Algues | <i>Chlorella sp.</i> | UO ₂ SO ₄ | NOEC (72 h.) croissance | 72-150 ⁽¹⁾ | Hogan et al. 2005 |
| Crustacés | <i>Ceriodaphnia dubia</i> | UO ₂ (NO ₃) ₂ | NOEC (7 j.) reproduction | 3 | Pickett et al. 1993 |
| | <i>Moinodaphnia macleayi</i> | UO ₂ SO ₄ | NOEC (5 j.) reproduction | 10 | Hyne et al. 1993 |
| | <i>Moinodaphnia macleayi</i> | UO ₂ | NOEC (5 j.) reproduction | 17,6 | Markich et Camilleri 1997 |
| Cnidaires | <i>Hydra viridissima</i> | U(SO ₄) ₂ | LOEC (5 j) bourgeonnement | 150 | Hyne et al. 1992 |
| Poissons | <i>Mogurnda mogurnda</i> (larve) | U(SO ₄) ₂ | NOEC (14 j.) mortalité | 880 | Holdway 1992 |
| | <i>Melanotaenia splendida inornat</i> (juvenile) | U(SO ₄) ₂ | NOEC (7 j.) mortalité | 1570 | |

(1) : selon la dureté de l'eau de 4 à 11 mg.L⁻¹ CaCO₃

Tableau I.18 : Données d'écotoxicité chronique pour le vanadium

| Organisme | Espèce | Substance testée | Critère d'effet | Valeur (mg V/l) | Référence |
|------------------|----------------------------|-------------------------------|------------------------------|---------------------|----------------------------|
| Crustacés | <i>Daphnia magna</i> | NaVO ₃ | NOEC (21 j.) croissance | 0.2 ⁽¹⁾ | Van Leeuwen et al. 1987 |
| | <i>Daphnia magna</i> | V ₂ O ₅ | NOEC (28 j.) reproduction | 0.94 | Kimball 1978 |
| | <i>Daphnia magna</i> | NaVO ₃ | NOEC (23 j.) reproduction | 1.34 ⁽²⁾ | Beusen et Neven 1987 |
| | <i>Daphnia magna</i> | NaVO ₃ | NOEC (23 j.) mortalité | 1.6 | Beusen et Neven 1987 |
| Poissons | <i>Jordanella floridae</i> | V ₂ O ₅ | NOEC (30 j.) croissance | 0.041 | Holdway et Sprague 1979 |
| | <i>Pimephales promelas</i> | V ₂ O ₅ | NOEC (28 j.) croissance | 0.12 | Kimball 1978 |

(1) NOEC calculée à partir de la LOEC = 0.4 mg V/L, soit NOEC \approx LOEC / 2 = 0.4/2 mg V/L.

(2) NOEC calculée à partir de la MATC = 1.9 mg V/L, soit NOEC \approx MATC / $\sqrt{2}$ = 1.9/ $\sqrt{2}$ mg V/L.

II. ANNEXE 2 : CRITERES DE QUALITE DE L'EAU EXISTANT POUR LES 23 SUBSTANCES

| | Contexte Réglementaire | Critère de Qualité de l'Eau (µg/L) |
|------------------|---|---|
| Ammoniac | Autriche | 10 |
| | RIVM | 20 |
| | Canada (EQG compartiment aquatique) | 19 (eau douce) |
| | Colombie Britannique | 102 (pH 9, 20°C, eau douce) fonction du pH, de la température et de la salinité |
| | Ontario (concentrations totales, échantillons non filtrés) | 20 |
| | Australie & Nouvelle Zélande | 900 (eau douce) 910 (marin) |
| Antimoine | Allemagne | 20 |
| | EU RAR (Reg EEC 793/93) PNECwater (RAR version draft ; révision possible) | 113 |
| | RIVM | 6.5 (dissous) 7.2 (total) |
| | Ontario (concentrations totales, échantillons non filtrés) | 20 (provisoire) |
| | Japon EQS | 2 |
| Argent | Allemagne | 0.03 |
| | Autriche | 0.1 |
| | Finnish Environment Institute (SYKE) | 0.1 |
| | RIVM | 0.082 (dissous) |
| | Canada (EQG compartiment aquatique) | 0.1 |
| | Colombie Britannique | 0.05 (total, eau douce, CaCO ₃ < 100 mg/L) 1.5 (total, eau douce, CaCO ₃ > 100 mg/L) 1.5 (total, marin) |
| | Ontario (concentrations totales, échantillons non filtrés) | 0.1 |
| | Australie & Nouvelle Zélande | 0.05 (eau douce) 1.4 (marin) |
| Arsenic | Autriche | 24 (bgl ¹ =0) |
| | Danemark | 4 |
| | Finnish Environment Institute (SYKE) | 5 |
| | Pays Bas | 32 (bgl ¹ =7) |
| | RIVM | 25 (dissous) 32 (total) |
| | UK | 50 (dissous, eau douce) 25 (dissous, marin) |
| | Suède | 5 |
| | Canada (EQG compartiment aquatique) | 5 (eau douce) 12.5 (marin) |
| | Colombie Britannique | 5 (eau douce) 12.5 (marin) |
| | Ontario (concentrations totales, échantillons non filtrés) | 5 (provisoire) |

| | Contexte Réglementaire | Critère de Qualité de l'Eau (µg/L) |
|------------------|--|---|
| | Australie & Nouvelle Zélande | 24 (AsIII, eau douce) 13 (AsV, eau douce) |
| | US-EPA WQC (critère de toxicité chronique) | 150 (eau douce) 36 (marin) |
| | Japon EQS | 10 |
| | Lignes directrices de l'OMS (eau potable) | 10 |
| | Normes de qualité européenne pour l'eau potable (Dir 98/83/EC) | 10 |
| Baryum | Allemagne | 60 |
| | Finnish Environment Institute (SYKE) | 230 |
| | Pays Bas | 230 (bgl ¹ = 76) |
| | RIVM | 58 (dissous) 140 (total) |
| | Colombie Britannique | 1000 |
| Béryllium | Allemagne | 0.1 |
| | Finnish Environment Institute (SYKE) | 0.2 |
| | Pays Bas | 0.2 (bgl ¹ = 0.02) |
| | RIVM | 0.08 (dissous) 0.1 (total) |
| | Colombie Britannique | 5.3 |
| | Ontario (concentrations totales, échantillons non filtrés) | 11 (CaCO ₃ < 75 mg/L) 1100 (CaCO ₃ > 75 mg/L) |
| Bore | Allemagne | 100 |
| | Finnish Environment Institute | 200 |
| | SYKE | 300 |
| | RIVM | 650 (dissous) |
| | UK | 2000(eau douce) 7000 (milieu marin) |
| | Colombie Britannique | 1200 (total) |
| | Ontario (concentrations totales, échantillons non filtrés) | 200 (provisoire) |
| | Australie & Nouvelle-Zélande | 370 (eau douce) |
| | Japon EQS | 200 |
| Chrome | EU RAR (Reg EEC 793/93) PNEC _{aqua} (RAR final) | 3.4 (Cr (VI) dissous) 4.7 (Cr (III) dissous) |
| | Autriche | 8.5 (somme) |
| | Danemark | 1 (marin) 10 (eau douce) |
| | Finnish Environment Institute (SYKE) | 4 |
| | Pays Bas | 84 (bgl ¹ = 1,6) |
| | RIVM | 8.7 (dissous) 84 (total) |
| | UK | 5 - 50 (eau douce ; selon dureté) 15 (marin) |
| | Suède | 5 |
| | Canada (EQG compartiment aquatique) | 8.9 (Cr (III), eau douce) 1 (Cr (VI), eau douce) 56 (Cr (III), marin) 1.5 (Cr (VI), marin) |
| | Colombie Britannique | 9 (Cr (III)) |
| | Ontario (concentrations totales, échantillons non filtrés) | 100 |

| | Contexte Réglementaire | Critère de Qualité de l'Eau (µg/L) |
|-----------------|---|--|
| | Australie & Nouvelle Zélande | 27.4 (Cr (III), marin) 1 (Cr (VI), eau douce) 4.4 (Cr (VI), marin) |
| | US-EPA WQC (critère de toxicité chronique) | 74 (Cr (III), eau douce) 11 (Cr (VI), eau douce) 50 (Cr (VI), marin) |
| | Japon EQS | 50 (Cr (VI)) |
| Cobalt | Allemagne | 0.9 |
| | Finnish Environment Institute (SYKE) | 1 |
| | Pays Bas | 3.1 (bgl ¹ = 0.2) |
| | RIVM | 0.5 (dissous) 0.81 (total) |
| | Colombie Britannique | 0.9 |
| | Ontario (concentrations totales, échantillons non filtrés) | 0.6 (provisoire) |
| | Australie & Nouvelle Zélande | 1 (marin) |
| Cuivre | Evaluation volontaire de l'Industrie soumise aux états membres de l'UE. (En cours de relecture et commentaires) | 8.2 (dissous) |
| | Autriche | 1.1 (<50 mg CaCO ₃ /L) 4.6 (50-100 mg CaCO ₃ /L) 8.8 (>100 mg CaCO ₃ /L) |
| | Danemark | 12 (eau douce) 2.9 (marin) |
| | Finnish Environment Institute (SYKE) | 3 |
| | Pays Bas | 3.8 (bgl ¹ = 1.1) |
| | RIVM | 1.5 (dissous) 3.8 (total) |
| | UK | 1 -28 (eau douce, dépend de la dureté) 5 (marin) |
| | Suède | 3 |
| | Canada (EQG compartiment aquatique) | 2 - 4 (eau douce) |
| | Colombie Britannique | 2 (total, CaCO ₃ < 50 mg/L, eau douce & marine) Si CaCO ₃ > 50 mg/L, se calcule: = dureté * 0.04 (total, eau douce) e.g.: 3 µg/L si CaCO ₃ = 75 mg/L 4 µg/L si CaCO ₃ = 100 mg/L 5 µg/L si CaCO ₃ = 125 mg/L 6 µg/L si CaCO ₃ = 150 mg/L 7 µg/L si CaCO ₃ = 175 mg 8 µg/L si CaCO ₃ > 200 mg/L |
| | Ontario (concentrations totales, échantillons non filtrés) | 1 (CaCO ₃ < 20mg/L) 5 (CaCO ₃ > 20mg/L) |
| | Australie & Nouvelle Zélande | 1.4 (eau douce, 30 mg CaCO ₃ /L) 1.3 (marin) |
| | US-EPA WQC (critère de toxicité chronique) | 9 (eau douce) 3.1 (marin) |
| Cyanures | Autriche | 5 |
| | Canada (EQG compartiment aquatique) | 5 (eau douce) |
| | Colombie Britannique | 5 (totale, eau douce) 1 (totale, marin) |
| | Ontario (concentrations totales, échantillons non filtrés) | 5 |

| | Contexte Réglementaire | Critère de Qualité de l'Eau (µg/L) |
|--------------------------|---|--|
| | Australie & Nouvelle Zélande | 7 (eau douce, non ionisé) 4 (marin, non ionisé) |
| | US-EPA WQC (critère de toxicité chronique) | 5.2 (eau douce) 1 (marin) |
| | Japon EQS | 10 |
| Etain | Allemagne | 3.5 |
| | RIVM | 3 (dissous) 37 (total) |
| Fluorures | EU RAR (Reg EEC 793/93) PNEC _{aqua} (RAR final) | 900 400 (faible dureté) |
| | Autriche | 1000 |
| | RIVM | 1500 |
| | Canada (EQG compartiment aquatique) | 120 (eau douce) |
| | Colombie Britannique | 200 (total, eau douce, CaCO ₃ < 50 mg/L) 300 (total, eau douce, CaCO ₃ > 50 mg/L) 1500 (total, marin) |
| | Japon EQS | 800 |
| Molybdène | Allemagne | 7 |
| | Finnish Environment Institute | 20 |
| | Pays Bas | 300 (bgl ¹ = 1.4) |
| | RIVM | 29 (dissous) 31 (total) |
| | Canada (EQG compartiment aquatique) | 73 (eau douce) |
| | Colombie Britannique | 50 |
| | Ontario (concentrations totales, échantillons non filtrés) | 10 (provisoire) |
| | Japon EQS | 70 |
| Nitrites | Autriche | 10 (<3 mgCl/L) 50 (3-7.5 mgCl/L) 90 (7.5-15 mgCl/L) 120 (15-30 mgCl/L) 150 (>30 mgCl/L) |
| | Canada (EQG compartiment aquatique) | 60 (eau douce) |
| | Colombie Britannique | 20 (Cl < 2 mg/L) 40 (Cl = 2-4 mg/L) 60 (Cl = 4-6 mg/L) 80 (Cl = 6-8 mg/L) 100 (Cl = 8- 10 mg/L) 200 (Cl > 10 mg/L) |
| Phosphore (total) | RIVM | 150 |
| | Ontario (concentrations totales, échantillons non filtrés) | < 20 (permet d'éviter une prolifération importante des algues) < 10 (haut niveau de protection contre les altérations d'ordre esthétique) |
| Sélénium | Allemagne | 2.5 |
| | Autriche | 5.3 |
| | Finnish Environment Institute (SYKE) | 1 |
| | Pays Bas | 5,4 (bgl 0,04) |
| | RIVM | 2.1 (diss) 2.2 (total) |
| | Canada (EQG compartiment aquatique) | 1 |
| | Colombie Britannique | 2 (total, freshwater & marine) |

| | Contexte Réglementaire | Critère de Qualité de l'Eau (µg/L) |
|-----------------|--|---|
| | Ontario (concentrations totales, échantillons non filtrés) | 100 |
| | Australie & Nouvelle Zélande | 5 (eau douce) |
| | US-EPA WQC (critère de toxicité chronique) | 5 (eau douce) 71 (marin) |
| | Japon EQS | 10 |
| Tellure | Allemagne | 20 |
| | Aucune proposition existant à ce jour | |
| Thallium | Allemagne | 1 |
| | RIVM | 0.16 (dissous) 0.21 (total) |
| | Canada (EQG compartiment aquatique) | 0.8 (eau douce) |
| | Ontario (concentrations totales, échantillons non filtrés) | 0.3 (provisoire) |
| Titane | Allemagne | 15 |
| | Aucune proposition existant à ce jour | |
| Uranium | Allemagne | 0.15 |
| | Ontario (concentrations totales, échantillons non filtrés) | 5 (provisoire) |
| | RIVM | 1 |
| Vanadium | Allemagne | 2.4 |
| | Finnish Environment Institute | 5 |
| | Pays Bas | 5.1 (bgl ¹ = 1) |
| | RIVM | 4.1 (dissous) 5.8 (total) |
| | UK | 20 - 60 (eau douce, fonction de la dureté) 100 (marin) |
| | Ontario (concentrations totales, échantillons non filtrés) | 7 (provisoire) |
| | Australie & Nouvelle-Zélande | 100 (marin) |
| Zinc | EU RAR (Reg EEC 793/93) PNEC _{aqua} | 3.1 (dissous) (<24 mg CaCO ₃ /L) 7.8 (dissous) (>24 mg CaCO ₃ /L) |
| | Autriche | 7.8 (<50 mg CaCO ₃ /L) 35.1 (50-100 mg CaCO ₃ /L) 52 (>100 mg CaCO ₃ /L) |
| | Danemark | 86 (marin) 110 (eau douce) |
| | Finnish Environment Institute (SYKE) | 20 |
| | Pays Bas | 40 (bgl ¹ = 12) |
| | RIVM | 9.45 (dissous) 40 (total) |
| | UK | 8 - 125 (eau douce, fonction de la dureté) 40 (marin) |
| | Suède | 20 |
| | Canada (EQG compartiment aquatique) | 30 (eau douce) |
| | Colombie Britannique | si CaCO ₃ < 90 mg/L : 7.5 (total, eau douce) si CaCO ₃ > 90 mg/L : calcul: 7.5+0.75 x (dureté - 90) (total, eau douce) e.g.: 15 µg/L si CaCO ₃ = 100 90 µg/L si CaCO ₃ = 200 165 µg/L si CaCO ₃ = 300 240 µg/L si CaCO ₃ = 400 10 (total, marin) |

| | Contexte Réglementaire | Critère de Qualité de l'Eau (µg/L) |
|--|--|---|
| | Ontario (concentrations totales, échantillons non filtrés) | 20 (provisoire) |
| | Australie & Nouvelle Zélande | 8 (eau douce, 30 mg CaCO ₃ /L) 15 (marin) |
| | US-EPA WQC (critère de toxicité chronique) | 120 (eau douce) 21 (marin) |

¹ background level = concentration de fond

5. BIBLIOGRAPHIE

- Abdel-Hamid, M. I. and O. M. Skulberg (1995). "Effect of selenium on the growth of some selected green and blue-green algae.d." Lakes Reserv Res Manag: 205-211.
- Ahsanullah, M. and G. W. Brandt (1985). "Effect of selenite and seleniferous fly-ash leachate on growth and viability of the marine amphipod *Allorchestes compressa*." Mar. Biol. 89: 245 - 248.
- Aldenberg, T. and J. S. Jaworska (2000). "Uncertainty of the hazardous concentration and fraction affected for normal species sensitivity distributions." Ecotoxicology and Environmental Safety 46(1): 1-18.
- Aldenberg, T. and W. Slob (1993). "Confidence limits for hazardous concentrations based on logistically distributed NOEC toxicity data." Ecotoxicology and Environmental Safety 25: 48-63.
- Amiard, J. C. (1976). "Etude expérimentale de la toxicité aigue de sels de cobalt, d'antimoine, de strontium et d'argent chez quelques crustacés et leurs larves et chez quelques téléostéens." Rev. Intern.Océanogr.Med. 43: 79-95.
- Anderson, H. C., P. B. Latvaitis and D. L. Hopkins (1978). Rapide assessment of water quality, using the fingernail clam, *Musculium transversum*. University of Illinois, Water Resource Center, Urbana, IL, WRC.
- Ankley, G. T., M. K. Schubauer-Berigan and P. D. Monson (1995). "Influence of Ph and Hardness on Toxicity of Ammonia to the Amphipod *Hyalella Azteca*." Canadian Journal of Fisheries & Aquatic Sciences 52(10): 2078-2083.
- Annune, P. A. and T. T. Iyaniwura (1993). "Accumulation of Two Trace Metals in Tissues of Freshwater Fishes, *Oreochromis niloticus* and *Clarias gariepinus*." J. Aquat. Food Product Technol. 2(3): 5-18.
- AQUIRE. <http://www.epa.gov/ecotox/>
- Arthur, J. W. and E. N. Leonard (1970). "Effects of copper on *Gammarus pseudolimnaeus*, *Physa integra* and *Campeloma decisum* in soft water." J. Fish. Res. Board. Can. 27: 1277-1283.
- ASTM (1997a). Standard guide for conducting early life-cycle toxicity tests with fishes. Standard E1241 in vol. 11.05 of the annual book of ASTM Standards. West Conshohocken, PA, American Society for Testing and Materials.
- ASTM (1997b). Standard guide for conducting renewal life-cycle toxicity tests with *Daphnia magna*. Standard E1193 in vol. 11.05 of the annual book of ASTM

Standards; West Conshohocken, PA, American Society for Testing and Materials.

ASTM (1997c). Standard guide for conducting three-brood, renewal toxicity tests with *Ceriodaphnia dubia*. Standard E1295 in vol. 11.05 of the annual book of ASTM Standards. West Conshohocken, PA, American Society for Testing and Materials.

ATSDR (1997). Toxicological profiles on CD Rom. Atlanta, Georgia, USA, U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service. Agency for Toxic substances and Disease Registry.

ATSDR (2004). Toxicological profile for cyanide. Atlanta, Georgia, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. department of Health and Human Services, Public Health Services.

Baes, C. and R. Sharp (1983). "A proposal for Estimation of Soil Leaching and Leaching Constants for Use in Assessment Models." J Environ Qual 12(1): 17-28.

Barrows, M. E., S. R. Petrocelli, K. J. Macek and J. J. Carrol (1980). Bioconcentration and elimination of selected water pollutants by the bluegill sunfish (*Lepomis macrochirus*). Toxic Chemicals. R. Haque. Michigan, Ann Arbor Science Publishers: 379-392.

Barwick, M. and W. Maher (2003). "Biotransference and biomagnification of selenium copper, cadmium, zinc, arsenic and lead in a temperate seagrass ecosystem from Lake Macquarie Estuary, NSW, Australia." Marine Environmental Research 56: 471-502.

Bentley, R. E., J. W. Dean, T. A. Hollister, G. A. LeBlanc, S. Sauter, B. H. Sleight III and W. G. Wilson (1978). Laboratory Evaluation of the Toxicity of Elemental Phosphorus (P4) to Aquatic Organisms. Washington, D.C., U.S.Army Med.Res.Dev.Command: 105 p.

Bertine, K. K. and E. D. Goldberg (1972). "Trace elements in clams, mussels, and shrimp." Limnology Oceanography 17: 877-884.

Besser, J. M., J. N. Huckins, E. E. Little and T. W. La Point (1989). "Distribution and Bioaccumulation of Selenium in Aquatic Microcosms." Environmental Pollution 62: 1-12.

Besser, J. M. e. a. (1993). "Bioaccumulation of Organic and Inorganic Selenium in a Laboratory Food Chain." Environ.Toxicol.Chem. 12(1): 57-72.

Beusen, J.-M. and B. Neven (1987). "Toxicity of Vanadium to Different Freshwater Organisms." Bull. Environ. Contam. Toxicol. 39: 194-201.

Biesinger, K. E. and G. M. Christensen (1972). "Effects of various metals on the survival, growth, reproduction, and metabolism of *Daphnia magna*." J.Fish. Res. Board Can. 29: 1691-1700.

Birge, W. J. (1978). Aquatic toxicology of trace elements of coal and fly ash. Energy and environmental stress in aquatic systems. J. H. Thorp and J. W. Gibbons. Springfield, VA, U.S. Department of Energy: 219-240.

- Birge, W. J. and J. A. Black (1977). Sensitivity of vertebrate embryos to boron compounds. Washington, D.C., Environmental Protection Agency, Office of toxic Substances.: 64 pp.
- Birge, W. J. and J. A. Black (1981a). "The reproductive toxicology of aquatic contaminants." In: Saxena J, Fisher F, eds. Hazard assessment of chemicals. Current Developments. New York: Academic Press. p. 59 -115.
- Birge, W. J. and J. A. Black (1981b). Toxicity of boron to embryonic and larval stages of largemouth bass (*Micropterus salmoides*) and rainbow trout (*Salmo gairdneri*). Lexington, Kentucky, T.H. Morgan School of Biological Sciences, University of Kentucky: 29 pp.
- Birge, W. J., J. A. Black, A. G. Westerman and J. E. Hudson (1980). Aquatic toxicity tests on inorganic elements occurring in oil shale. Springfield, EPA, National Technical Information Service.
- BKH (1995). Update toxiciteitsgegevens voor vier stoffen in het kader van MILBOWA.
- Black, J. A., J. B. Barnum and W. J. Birge (1993). "An integrated assessment on the biological effects of boron to the rainbow trout." Chemosphere 26(7): 1383-1413.
- Bockting, G. J. M., E. J. Van de Plassche, J. Struijs and J. H. Canton (1992). Soil-water partition coefficients for some trace metals., RIVM.
- Boening, D. W. and C. M. Chew (1999). "A critical review : general toxicity and environmental fate of three aqueous cyanide ions and associated ligands." Water, Air and Soil Pollution 109: 67-79.
- Bonotto, S., A. Bossus, G. Nuyts, R. Kirchmann, P. Mathot, J. Colard and F. Cinelli (1983). Experimental uptake study of ⁶⁰Co, ¹³⁷Cs, ¹²⁵Sb and ⁶⁵Zn in four marine algae. In Radioactive wastes and the ocean. I. Edited by Killho P. John Wiley & Sons, USA.: 287-302.
- Borgmann, U. (1994). "Chronic Toxicity of Ammonia to the Amphipod *Hyaella Azteca* - Importance of Ammonium Ion and Water Hardness." Environ. Pollut. 86(3): 329-335.
- Borgmann, U., V. Cheam, W. P. Norwood and J. Lechner (1998). "Toxicity and bioaccumulation of thallium in *Hyaella azteca*, with comparison to other metals and prediction of environmental impact." Environmental pollution 99: 105-114.
- Bottino, N. R., R. D. Newman, E. R. Cox, R. Stockton, M. Hoban, R. A. Zingaro and K. J. Irgolic (1978). "The Effects of Arsenate and Arsenite on the Growth and Morphology of the Marine Unicellular Algae *Tetraselmis chui* (Chlorophyta) and *Hymenomonas*." J.Exp.Mar.Biol.Ecol. 33(2): 153-168.
- Brasher, A. M. and R. S. Ogle (1993). "Comparative Toxicity of Selenite and Selenate to the Amphipod *Hyaella azteca*." Arch Environ Contam Toxicol 24: 182-186.

- Braunschweiler, H., L. Mattsoff and T. Assmuth (1996). Ecotoxicological Assessment of CCA (Chromium, Copper, Arsenic) and CC (Chromium, Copper) Wood Preservatives., Finnish Environmental Institute.
- Breteler, R. J., J. W. Williams and R. L. Buhl (1982). "Measurement of Chronic Toxicity Using the Opossum Shrimp *Mysidopsis bahia*." Hydrobiologia 9(1-2): 189-194.
- Bringmann, G. (1975). "Bestimmung der biologischen Schädigung wassergefährdender Stoffe aus der Hemmung der Zellvermehrung der Blaualge *Microcystis* (Determination of the Biologically Harmful Effect of Water Pollutants by Means of the Retardation of Cell Proliferation of the Blue Algae *Microcystis* (GER) (ENG TRANSL))." Gesund.Ing. 96(9): 238-241.
- Bringmann, G. (1978). "Bestimmung der biologischen Schädigung wassergefährdender Stoffe gegen Protozoen. I. Bakterienfressende Flagellaten (Modellorganismus: *Entosiphon sulcatum* Stein)." Zeitschrift Wasser-Abwasser Forschung 11(6): 210-215.
- Bringmann, G. and R. Kühn (1959a). "The toxic effects of waste water on aquatic bacteria, algae, and small crustaceans." Gesund.Ing. 80: 115-120.
- Bringmann, G. and R. Kühn (1959b). "Vergleichende wasser-toxikologische Untersuchungen an Bakterien, Algen und Kleinkrebsen." Gesundheits-Ingenieur. 80: 115-120.
- Bringmann, G. and R. Kühn (1976). "Vergleichende Befunde der Schädigung wassergefährdender Stoffe gegen Bakterien (*Pseudomonas putida*) und Blaualgen (*Microcystis aeruginosa*)." gwf-wasser/abwasser 117: 410-414.
- Bringmann, G. and R. Kühn (1978a). "Grenzwerte der Schädigung wassergefährdender Stoffe gegen Blaualgen (*Microcystis aeruginosa*) und Grünalgen (*Scenedesmus quadricauda*) im Zellvermehrungshemmtest." Vom Wasser 50: 45-60.
- Bringmann, G. and R. Kühn (1978b). "Testing of substance for their toxicity threshold: Model organisme *Microcystis (Diplocystis) aeruginosa* and *Scenedesmus quadricauda*." Mitt. Internat. Verein. Limnol. 21: 275-284.
- Bringmann, G. and R. Kühn (1978c). "Testing of substances for their toxicity threshold: Model organisms *Microcystis (Diplocystis) aeruginosa* and *Scenedesmus quadricauda*." Mitt. Internat. Verein. Limnol. 21: 275-284.
- Bringmann, G. and R. Kühn (1980a). "Bestimmung der biologischen Schädigung wassergefährdender Stoffe gegen Protozoen. II. Bakterienfressende Ciliaten." Zeitschrift Wasser-Abwasser Forschung 13(1): 26-31.
- Bringmann, G. and R. Kühn (1980b). "Comparison of the toxicity thresholds of water pollutants to bacteria, algae and protozoa in the cell multiplication inhibition test." Water Research 14(3): 231-241.
- Bringmann, G. and R. Kühn (1980c). "Determination of the harmful effect on protozoa of substances endangering water quality. II. Bacteria consuming ciliates." Z. Wasser Abwasser Forsch. 1: 26-31.

- Bringmann, G., R. Kühn and A. Winter (1980). "Bestimmung der biologischen Schädigung wassergefährdender Stoffe gegen Protozoen. III. Saprozoische Flagellaten (Determination of biological damage from water pollutants to protozoa. III. Saprozoic flagellates)." Zeitschrift Wasser-Abwasser Forschung 13(5): 170-173.
- Bringmann, V. G. and R. Kühn (1977). "Befunde der Schädigung wassergefährdender Stoffe gegen *Daphnia magna*." Z.F. Wasser und Abwasser Forschung 10(5): 161-166.
- Broderius, S. J., R. A. Drummond, J. T. Fiandt and C. L. Russom (1985). "Toxicity of ammonia to early life stages of the smallmouth bass at four pH values." Environ. Toxicol. Chem. 4: 87-96.
- Buhl, K. J. and J. S. Hamilton (1996). "Toxicity of inorganic contaminants, individually and in environmental mixtures, to three endangered fishes." Arch Environ Contam Toxicol 30: 84-92.
- Buhl, K. J. and S. J. Hamilton (1990). "Safety assessment of selected inorganic elements to fry of chinook salmon (*Oncorhynchus tshawytscha*)." Ecotoxicol Environ Saf. 20(3): 307-324.
- Buhl, K. J. and S. J. Hamilton (1991). "Relative sensitivity of early life stages of arctic grayling, coho salmon, and rainbow trout to nine inorganics." Ecotoxicol Environ Saf 22: 184-197.
- Buikema, A. L. J. (1986). Toxicity of Beryllium to the Cladoceran, *Daphnia magna* as a Function of Water Hardness. Blacksburg, Dep. of Biology, Virginia Polytechnic Institute and State University: VA:26p.
- Cairns, J. J. and A. Scheier (1959). The Relationship of Bluegill Sunfish Body Size to Tolerance for Some Common Chemicals. Proc.13th Ind.Waste Conf., Purdue Univ.Eng. I.
- Call, D. J., L. T. Brooke, N. Ahmad and J. E. Richter (1983). Toxicity and metabolism studies with EPA priority pollutants and related chemicals in freshwater organisms, EPA.
- Call, D. J., C. N. Polkinghorne, T. P. Markee, L. T. Brooke, D. L. Geiger, J. W. Gorsuch and K. A. Robillard (1999). "Silver toxicity to *Chironomus tentans* in two freshwater sediments." Environmental Toxicology and Chemistry 18(1): 30-39.
- Callahan, M. A., D. J. Ehreth and P. L. Levins (1979a). Sources of toxic pollutants found in influent to sewage treatment plants. Proceedings of the 8th National Conference on Municipal Sludge Management.
- Callahan, M. A., M. W. Slimak, N. W. Gabel and *et al* (1979b). Water-Related Environmental Fate of 129 Priority Pollutants. Volume II. Washington, D.C., U.S.Environmental Protection Agency: 103.
- Canterford, G. S. and D. R. Canterford (1980). "Toxicity of Heavy Metals to the Marine Diatom *Ditylum brightwellii* (West) Grunow: Correlation between Toxicity and Metal Speciation." J.Mar.Biol.Assoc.U.K. 60(1): 227-242.

- Cardwell, R. D., D. G. Foreman, T. R. Payne and D. J. Wilbur (1976). Acute Toxicity of Selected Toxicants to Six Species of Fish. Duluth, MN, U.S.EPA, EPA-600/3-76-008: 125 p.
- Carter, L. F. and S. D. Porter (1997). "Trace-Element Accumulation by *Hygrohypnum ochraceum* in the Upper Rio Grande Basin, Colorado and New Mexico, USA." Environ.Toxicol.Chem. 16(12): 2521-2528.
- CE (1999). Hydrogen Fluoride. Risk Assessment in the context of Council Regulation (EEC) n° 793/93.
- Chapman, W. H., H. L. Fisher and M. W. Pratt (1968). "UCRL-50564. Concentration factors of chemical elements in edible aquatic organisms."
- Chen, J. C. and T. S. Chin (1988). "Acute toxicity of nitrite to tiger prawn, *Penaeus monodon*, larvae." Aquaculture 69(3-4): 253 - 262.
- Cleveland, L., E. E. Little, D. R. Buckler and R. H. Wiedmeyer (1993). "Toxicity and Bioaccumulation of waterborne and dietary selenium in Juvenile Bluegill (*Lepomis macrochirus*)." Aquatic Toxicology 27: 265-280.
- Coleman, R. L. and J. E. Cearley (1974). "Silver toxicity and accumulation in largemouth bass and bluegill." Bull Environ Contam Toxicol 12: 53-61.
- Collvin, L. (1985). "The effect of copper on growth, food consumption and food conversion of perch *Perca fluviatilis* L. offered maximal food rations." Aquatic Toxicology (Amsterdam) 6: 105-113.
- Crommentuijn, T., M. Polder, D. Sijm, J. De Bruijn and E. Van de Plassche (2000). "Evaluation of the Dutch environmental risk limits for metals by application of the added risk approach." Environmental Toxicology and Chemistry 19(6): 1692-1701.
- Dave, G. and R. Q. Xiu (1991). "Toxicity of mercury, copper, nickel, lead, and cobalt to embryos and larvae of zebrafish, *Brachydanio rerio*." Arch. Environ. Contam. Toxicol. 21(1): 126-134.
- Davies, P. H., J. P. Goettl Jr. and J. R. Sinley (1978). "Toxicity of Silver to Rainbow Trout (*Salmo gairdneri*)." Water Research 12(2): 113-117.
- Davis, J. A., K. D. Drake and K. J. Maier (2002). "Toxicity of boron to the duckweed, *Spirodella polyrrhiza*." Chemosph. 48: 615 - 620.
- Dawson, G. W., A. L. Jennings, D. Drosdowski and E. Rider (1977). "The acute toxicity of 47 industrial chemicals to fresh and saltwater fishes." J. Hazard. Mater. 1: 303-318.
- Deaver, E. and J. H. Rodgers Jr (1996). "Measuring bioavailable copper using anodic stripping voltammetry." Environmental Toxicology and Chemistry 15(11): 1925-1930.
- Den Dooren de Jong, L. E. (1965). "Tolerance of *Chlorella vulgaris* for Metallic and Non-Metallic Ions." Antonie Leeuwenhoek J. Microbiol. Serol. 31: 301-313.

- Deutch, B., B. Borg, L. Kloster, H. Meyer and M. M. Moller (1980). "The Accumulation of 65Zn by Various Marine Organisms." Ophelia Suppl 1: 235-240.
- Diamond, J. M., D. G. Mackler, M. Collins and D. Gruber (1990). "Derivation of a freshwater silver criteria for the new river, virginia, using representative species." environ toxicol Chem 9: 1425-1434.
- Diamond, J. M., E. L. Winchester, D. G. Mackler, W. J. Rasnake, J. K. Fanelli and D. Gruber (1992). "Toxicity of cobalt to freshwater indicator species as a function of water hardness." Aquatic toxicology 22(3): 163-179.
- Dirilgen, N. and Y. Inel (1994). "Cobalt-copper and cobalt-zinc effects on duckweed growth and metal accumulation." J. Environ. Sci. Health A29: 63-81.
- Dorfman, D. (1977). "Tolerance of *Fundulus heteroclitus* to different metals in salt waters." Bull NJ Acad Sci 22(2): 21-23.
- Dyer, S. D. (2001). "Determination of the aquatic PNEC_{0.05} for boron." Chemosphere 44: 369-376.
- E.C. (2003). Technical Guidance Document on Risk Assessment in support of Commission Directive 93/67/EEC on Risk Assessment for new notified substances, Commission Regulation (EC) N° 1488/94 on Risk Assessment for existing substances, Directive 98/8/EC of the European Parliament and of the Council concerning the placing of biocidal products on the market. Luxembourg, Office for Official Publications of the European Communities.
- ECETOC (1997). Ecotoxicology of some inorganic borates. Brussels, Belgium, ECETOC: 99.
- Enserink, E. L., J. L. Maas-Diepeveen and C. J. Van Leeuwen (1991). "Combined effects of metals; an ecotoxicological evaluation." Wat. Res. 25: 679-687.
- Environment Canada (1993). Styrene. Priority substances list assessment report. Ottawa., Canadian Environmental Protection Act. Canada Communication Group Publishing. Minister of Supply and Services.
- EPA. (1980a.). Ambient water quality criteria for silver. Cincinnati, OH: US, Environmental Protection Agency, Environmental Criteria and Assessment Office.: PB81-117822.
- Farag, A. M., D. F. Woodward, J. N. Goldstein, W. Brumbaugh and J. S. Meyer (1998). "Concentrations of metals associated with mining waste in sediments, biofilm, benthic macroinvertebrates, and fish from the Coeur d'Alene River Basin, Idaho." Arch. Environ. Cont. Toxicol. 34: 119-127.
- Fernandez, E., E. Sanchez, I. Bonilla, P. Mateo and P. Ortega (1984). "Effect of boron on the growth and cell composition of *Chlorella pyrenoidosa*." Phyton 44(2): 125-131.
- Fisher, N. S., M. Bohe and J.-L. Teyssie (1984). "Accumulation and toxicity of Cd, Zn, Ag, and Hg in four marine phytoplankters." Mar Ecol Prog Ser 18: 201-213.

- Fletcher, G. L. and R. J. Hoyle (1972). "Acute Toxicity of Yellow Phosphorus to Atlantic Cod (*Gadus morhua*) and Atlantic Salmon (*Salmo salar*) Smolts." J.Fish.Res.Board Can. 29(9): 1295-1301.
- Fletcher, G. L., R. J. Hoyle and D. A. Horne (1970). "Yellow Phosphorus Pollution: Its Toxicity to Sea-water Maintained Brook Trout (*Salvelinus fontinalis*) and Smelt (*Osmerus mordax*)." J.Fish.Res.Board Can. 27(8): 1379-1384.
- Florence, T. M., J. L. Stauber and M. Ahsanullah (1994). "Toxicity of nickel ores to marine organisms." Sci Total Environ. 148: 139-156.
- Forget, J., J. F. Pavillon, M. R. Menasria and G. Bocquené (1998). "Mortality and LC50 values for several stages of the marine copepod *Tigriopus brevicornis* (Müller) exposed to the metals arsenic and cadmium and the pesticides atrazine, carbofuran, dichlorvos, and malathion." Ecotoxicol Environ Saf. 40: 239-244.
- Freeman, R. A. (1979). "Ecological kinetics of silver in an alpine lake ecosystem. In: Marking LL, Kimerle RA, eds." Aquatic toxicology. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials: 342-358.
- Friberg, L., G. F. Nordberg, E. Kessler and V. B. Vouk (1986). Handbook of the toxicology of metals. 2nd ed. Vols I, II. Amsterdam, Elsevier Science Publishers B.V.
- Gaffney, J. S., G. E. Streit, W. D. Spall and J. H. Hall (1987). "Beyond acid rain: do soluble oxidants and organics toxins interact with SO₂ and NO_x to increase ecosystem effects?" Environ. Sci. Technol. 21: 519-523.
- Galvez, F., C. Hogstrand and C. M. Wood (1998). "Physiological Responses of Juvenile Rainbow Trout to Chronic Low Level Exposure of Waterborne Silver." Comp.Biochem.Physiol. Part C 119(2): 131-137.
- Gaur, J. P., N. Noraho and Y. S. Chauhan (1994). "Relationship between heavy metal accumulation and toxicity in *Spirodela polyrhiza* (L.) Scheid. and *Azolla pinnata* R. Br." Aquat. Bot. 49: 182-192.
- Gersich, F. M. (1984). "Evaluation of a static renewal chronic toxicity test method for *Daphnia magna* Straus using boric acid." Environmental Toxicology and Chemistry 3: 89-94.
- Gersich, F. M., D. L. Hopkins, S. L. Applegath, C. G. Mendoza and D. P. Milazzo (1985). The sensitivity of chronic endpoints used in *Daphnia magna* Straus life-cycle tests. Aquatic Toxicology and hazard assessment : eighth symposium. Philadelphia, PA, Bahner, R.C. and D.J. Hansen, Eds. ASTM STP 891. American Society for Testing and Materials: 245-252.
- Ghent_University (2002). "Chronic algae testing of copper with *Chlamydomonas reinhardtii* and *Chlorella vulgaris*." unpublished data.
- Guhl, W. (1992). "Ökologische Aspekte von Bor. Vortrag gehalten anlässlich der 39. Sepawa-Jahrestagung 1992 in Bad Dürkheim." SÖFW Journal 118(18/92): 1159-1167.

- Guthrie, R. K., E. M. Davis, D. S. Cherry and H. E. Murray (1979). "Biogmagnification of heavy metals by organisms in a marine microcosm." Bull. Environm. Contam. Toxicol. 21: 53-61.
- Haley, M. V. and C. W. Kurnas (1993). Toxicity and Fate Comparison several Brass and titanium Dioxide Powders, Edgewood Res.dev.Eng.Center.
- Halter, M. T., W. J. Adams and H. E. Johnson (1980). "Selenium toxicity to *Daphnia magna*, *Hyalella azteca* and the fathead minnow in hard water." Bull Environ Contam Toxicol. 24: 102-107.
- Hanstveit, A. O. and H. Oldersma (2000). Determination of the effect of Boric Acid, Manufacturing Grade on the growth of the fresh water green alga, *Selenastrum capricornutum*. TNO study no. IMW-99-9047-05. Study file name: TX2000007.pdf. Delft, The Netherlands., TNO Nutrition and Food Research Institute.
- Hatakeyama, S. and M. Yasuno (1981). "A method for assessing chronic effects of toxic substances on the midge, *Paratanytarsus parthenogeneticus*-effects of copper." Archives of Environmental Contamination and Toxicology 10: 705-713.
- Heijerick, D., B. Bossuyt and C. Janssen (2001). "Euro-Ecole: Assessment of the bioavailability and potential ecological effects of copper in European surface waters."
- Hemens, J. and R. J. Warwick (1972). "The effect of fluorides on estuarine organisms." Water Research 6: 1300-1308.
- HERA (2005). Substance: Boric Acid, Human and Environmental Risk Assessment on ingredients of Household Cleaning Products.
- Hermanutz, R. O., K. N. Allen and T. H. Roush (1992). "Effects of elevated selenium concentrations on bluegills (*Lepomis macrochirus*) in outdoor experimental streams." Environmental Toxicology and Chemistry 11: 217-224.
- Hernandez, F., J. Diaz, J. Medina, J. Del Ramo and A. Pastor (1986). "Determination of chromium in treated crayfish, *Procambarus clarkii*, by electrothermal AAS: study of chromium accumulation in different tissues." Bull. Environ. Contam. Toxicol. 36: 851-857.
- Hickey, C. W. (1989). "Sensitivity of four New Zealand cladoceran species and *Daphnia magna* to aquatic toxicants." New Zealand J. Marine Fresh. Res. 23: 131-137.
- Hildebrand, S. G. and R. M. Cushman (1978). "Toxicity of gallium and beryllium to developing carp eggs (*Cyprinus carpio*) utilising copper as a reference." Toxicology letters 2: 91-95.
- Hodson, P. V., D. J. Spry and B. R. Blunt (1980). "Effects on rainbow trout (*Salmo gairdneri*) of a chronic exposure to waterborne selenium." Can. J. Fish. Aquat. Sci. 3: 233-240.

- Hogan, A. C., R. A. Van Dam, S. J. Markich and C. Camilleri (2005). "Chronic toxicity of uranium to a tropical green alga in natural waters and the influence of dissolved organic carbon." Aqua. Tox. 75: 343-353.
- Holcombe, G. W., G. L. Phipps and J. T. Fiandt (1983). "Toxicity of selected priority pollutants to various aquatic organisms." Ecotoxicology and Environmental Safety 7: 400-409.
- Holdway, D. A. (1992). "Uranium toxicity to two species of Australian tropical fish." Sci. of Total Environ. 125(1): 137-158.
- Holdway, D. A. and J. B. Sprague (1979). "Chronic toxicity of vanadium to flagfish." Water Research 13: 905-910.
- Hooftman, R. N., D. van Drongelen-Sevenhuijsen and H. P. M. de Haan (2000a). Early Life Stage test under semi-static conditions with Boric Acid, Manufacturing Grade and the zebra fish *Brachydanio rerio*. TNO study no. IMW-99-9047-09. Study file name: TX2000010.pdf. Delft, The Netherlands., TNO Nutrition and Food Research Institute.
- Hooftman, R. N., D. van Drongelen-Sevenhuijsen and H. P. M. de Haan (2000b). Semi-static reproduction test with Boric Acid, Manufacturing Grade and *Daphnia magna*. TNO study no. IMW-99-9047-10. Study file name: TX2000009.pdf. Delft, The Netherlands., TNO Nutrition and Food Research Institute.
- Hooftman, R. N., D. van Drongelen-Sevenhuijsen and H. P. M. de Haan (2000c). Toxicity test with Boric Acid, Man. Grade and the midge larva, *Chironomus riparius*, using spiked sediment. TNO study no. IMW-99-9047-10. Study file name: TX2000009.pdf. Delft, The Netherlands., TNO Nutrition and Food Research Institute.
- Horning, W. B. and T. W. Neiheisel (1979). "Chronic effect of copper on the bluntnose minnow, *Pimephales notatus* (Rafinesque)." Archives of Environmental Contamination and Toxicology 8: 545-552.
- Hörnström, E. (1989). "Toxicity test with Algae - A discussion on the Batch Method." Ecotoxicology and Environmental Safety 20: 343 -353.
- HSDB (2005). <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen?HSDB>
- Hyne, R. V., A. Padovan, D. L. Parry and S. M. Renaud (1993). "Increased fecundity of the cladoceran *Moinodaphnia macleayi* on a diet supplemented with a green alga, and its use in uranium toxicity tests." Austra. Jour. of Marine and Fresh. Res. 44(3): 389-399.
- Hyne, R. V., G. D. Rippon and G. Ellender (1992). "pH-Dependent uranium toxicity to freshwater Hydra." Sci. of Total Environ. 125: 159-173.
- Ingersoll, C. G., F. J. Dwyer and T. W. May (1990). "Toxicity of inorganic and organic selenium to *Daphnia magna* (Cladocera) and *Chironomus riparius* (Diptera)." Environmental Toxicology & Chemistry 9: 1171-1181.
- INRS (2003). Phosphore : fiche toxicologique n°100: 7.

- IPCS (1980). Environmental Health Criteria 15: Tin and organotin compounds. Geneva, International Programme on Chemical Safety.
- IPCS (1986). Environmental Health Criteria 54 : Ammonia. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety.: 132.
- IPCS (1990). Environmental health criteria 107: Barium. Geneva, International Programme on Chemical Safety.: 93.
- IPCS (1996). Health and Safety Guide No. 102 :Thallium and Thallium Compounds. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety.
- IPCS (1998a). Environmental Health Criteria 200: Copper. Geneva, International Programme on Chemical Safety.
- IPCS (1998b). Environmental Health Criteria 204 : Boron. Geneva, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety.
- IPCS (2001a). Beryllium and beryllium compounds (CICAD 32). Geneva, International Programme on Chemical Safety.
- IPCS (2001b). Vanadium pentoxide and other inorganic vanadium compounds (CICAD 29). Geneva, International Programme on Chemical Safety.
- IUCLID (2000a). <http://ecb.jrc.it/esis/>
- IUCLID (2000b). International Uniform Chemical Information Database - phosphorus, EUROPEAN COMMISSION - European Chemicals Bureau: 159.
- IUCLID (2000c). International Uniform Chemical Information Database.
- Jagoe, C. H., V. E. Matey, T. A. Haines and V. T. Komov (1993). "Effect of beryllium on fish in acid water in analogous to aluminium toxicity." Aquat. Toxicol. 24: 241-256.
- Janssen, P. J. e. a. (1989). Integrated Criteria document fluorides. the Netherlands, RIVM.
- Janus, J. A. and E. I. Krajnc (1990). Integrated criteria Document Chromium: Effects. Appendix to Report n° 710401002., RIVM, National Institute of Public Health and Environmental Protection, Bilthoven, The Netherlands, 89. As quoted in Braunschweiler et al. (1996).
- Jenner, H. A. and J. P. M. Janssen-Mommen (1993). "Duckweed *Lemna minor* as a Tool for Testing Toxicity of Coal Residues and Polluted Sediments." Arch. Environ. Contam. Toxicol. 25(1): 3-11.
- Johnston, P. A. (1987). "Acute toxicity of inorganic selenium to *Daphnia magna* (Strauss) and the effect of sub-acute exposure upon growth and reproduction." Aquat Toxicol 10: 335-352.

- Jop, K. M. and e. al. (1995). "Development of a Water-Effect Ratio for Copper, Cadmium and Lead for the Great Works River in Maine Using *Ceriodaphnia dubia* and *Salvelinus fontinalis*." Bull. Environ. Contam. Toxicol. 54: 29-35.
- Jouany, J. M., J. F. Ferard, P. Vasseur, J. Gea and R. Truhaut (1983). "Interest of a dynamic test in acute ecotoxicity assessment in algae." Ecotox. and Environ. Safety 7: 216-228.
- Juhnke, I. and D. Lüdemann (1978). "Results of the investigation of 200 Chemical Compounds for Acute Fish Toxicity with the Golden Orfe Test. (Ergebnisse der Untersuchung von 200 chemischen verbindung auf akut: Fischtoxizität mit dem Goldorfentest)." Zeitschrift Wasser-Abwasser Forsch. 11(5): 161-164.
- Kähkönen, M. A. and P. K. G. Manninen (1998). "The uptake of nickel and chromium from water by *Elodea canadensis* at different nickel and chromium exposure levels." Chemosph. 36: 1381-1390.
- Kamstra, A., J. A. Span and J. H. van Weerd (1996). "The acute toxicity and sublethal effects of nitrite on growth and feed utilization of European eel, *Anguilla anguilla* (L.)." Aquaculture Research 27: 903-911.
- Khangarot, B. S. and P. K. Ray (1989). "Sensitivity of midge larvae of *Chironomus tentans Fabricius* (Diptera Chironomidae) to heavy metals." Bull.environ.contam.toxicol. 42: 325-330.
- Kiffney, P. and A. W. Knight (1990). "The toxicity and bioaccumulation of selenate, selenite and seleno-DL-methionine in the cyanobacterium *Anabaena flos-aquae*." Arch Environ Contam Toxicol 19: 488-494.
- Kimball, G. (1978). The Effects of Lesser Known Metals and One Organic to Fathead Minnows (*Pimephales promelas*) and *Daphnia magna*. Manuscript, Dep.of Entomology, Fisheries and Wildlife, University of Minnesota., Minneapolis, M.
- Klimisch, H. J., M. Andreae and U. Tillmann (1997). "A Systematic Approach for Evaluating the Quality of Experimental Toxicological and Ecotoxicological Data." Regulatory Toxicology and Pharmacology 25: 1-5.
- Knothe, D. W. and G. G. Van Riper (1988). "Acute toxicity of sodium molybdate dihydrate (molyhibit 100) to selected saltwater organisms." Bull. Environ. Contam. Toxicol. 40: 785-790.
- Koenst, W. M., L. L. Smith, Jr. and S. J. Broderius (1977). "Effect of Chronic Exposure of Brook Trout to Sublethal Concentrations of Hydrogen Cyanide." Environ.Sci.Technol. 11(9): 883-887.
- Kovacs, T. G. and G. Leduc (1982). "Acute Toxicity of Cyanide to Rainbow Trout (*Salmo gairdneri*) Acclimated at Different Temperatures." Can.J.Fish.Aquat.Sci. 39(10): 1426-1429.
- Krishnakumari, L., P. K. Varshney, S. N. Gajbhiye, K. Govindan and V. R. Nair (1983). "Toxicity of Some Metals on the Fish *Therapon jarbua* (Forsskal, 1775)." Indian J.Mar.Sci. 12(1):(1): 64-66.

- Kühn, R. and e. al (1989). Schadwirkungen von Umweltchemikalien im Daphnien-Reproduktions-Test als Grundlage fuer die Bewertung der Umweltgefaehrlichkeit in aquatischen Systemen – Verlaengerter Toxizitaetstest bei *Daphnia magna* als Grundlage für Wasserqualitaetsstandards.: 332 p.
- Kwan, K. H. M. and S. Smith (1988). "The Effect of Thallium on the Growth of *Lemna minor* and Plant Tissue Concentrations in Relation to Both Exposure and Toxicity." Environ.Pollut. 52(3): 203-219.
- Kwan, K. H. M. and S. Smith (1991). "Some Aspects of the Kinetics of Cadmium and Thallium Uptake by Fronds of *Lemna minor* L." New Phytol. 117(1): 91-102.
- LeBlanc, G. A. (1980). "Acute toxicity of priority pollutants to water flea (*Daphnia magna*)." Bull. Environ. Contam. Toxicol. 24(5): 684-691.
- LeBlanc, G. A. and J. W. Dean (1984). "Antimony and Thallium Toxicity to Embryos and Larvae of Fathead Minnows (*Pimephales promelas*)." Bull.Environ.Contam.Toxicol. 32(5): 565-569.
- Lee, D. R. (1976). Development of an Invertebrate Bioassay to Screen Petroleum Refinery Effluents Discharged into Freshwater. Ph.D.Thesis. Blacksburg, VA, Virginia Polytechnic Inst.and State University, : 108.
- Lee, L. H. and B. Lustigman (1996). "Effect of Barium and Nickel on the Growth of *Anacystis nidulans*." Bull.Environ.Contam.Toxicol. 56(6): 985-992.
- Lewis, M. A. and L. C. Valentine (1981). "Acute and chronic toxicities of boric acid to *Daphnia magna* Straus." Bull. Environm. Contam. Toxicol. 27: 309-315.
- Lima, A. R., C. Curtis, D. E. Hammermeister, T. P. Markee, N. C.E. and L. T. Brooke (1984). "Acute and chronic toxicities of arsenic (III) to fathead minnows, flagfish, daphnids, and an amphipod." Arch. Environ. Contam. Toxicol. 13: 595-601.
- Lussier, S. M., J. H. Gentile and J. Walker (1985a). "Acute and chronic effects of heavy metals and Cyanide on *Mysidopsis bahia* (Crustacea : Mysidacea)." Aquat. Toxicol. 7(1/2): 25-35.
- Lussier, S. M., J. H. Gentile and J. Walker (1985b). "Acute and chronic effects of heavy metals and Cyanide on *Mysidopsis bahia* (Crustacea : Mysidacea)." Aquat. Toxicol. 7(1/2): 25-35.
- MacPhee, C. and R. Ruelle (1969). Lethal Effects of 1888 Chemicals upon Four Species of Fish From Western North America. Moscow, ID, Univ.of Idaho Forest, Wildl.Range Exp.Station: 112 p.
- Maeso, E. S., E. F. Valiente, Bonilla and P. Mateo (1985). "Accumulation of proteins in giant cells, induced by high boron concentrations in *Chlorella pyrenoidosa*." J. Plant Physiol. 121: 301-311.
- Maier, K. J. and A. W. Knight (1991). "The toxicity of waterborne boron to *Daphnia magna* and *Chironomus decorus* and the effects of water hardness and sulfate on boron toxicity." Arch. Environ. Contam. Toxicol. 20(2): 282-287.

- Mann, H. and W. S. Fyfe (1988). "Biogeochemical cycling of the elements in some fresh water algae from gold and uranium mining districts." Biorecovery 1: 3-26.
- Markich, S. J. and C. Camilleri (1997). Investigation of metal toxicity to tropical biota : Recommendations for revision of the Australian water quality guidelines., Supervising Scientist. Canberra. Supervising Scientist Report 127.
- Martinez, F., P. Mateo, I. Bonilla and E. Fernandez-Valiente (1986). "Cellular Changes due to Boron Toxicity in the Blue-Green Alga *Anacystis nidulans*." Phyton 46(2): 145-152.
- Maund, S. J., E. J. Taylor and D. Pascoe (1992). "Population responses of the freshwater amphipod crustacean *Gammarus pulex* to copper." Freshwater Biology 28: 29-36.
- Mayes, M. A., H. C. Alexander, D. L. Hopkins and P. B. Latvaitis (1986). "Acute and chronic toxicity of ammonia to freshwater fish: a site-specific study." Environ. Toxicol. Chem. 5: 437-442.
- McCormick, J. H., S. J. Broderius and J. T. Fiandt (1984). "Toxicity of ammonia to early life stages of the green sunfish *Lepomis cyanellus*." Environ. Pollut. Ser. A 36: 147-163.
- McGeer, J. C., K. V. Brix, J. M. Skeaff, D. K. DeForest, S. I. Brigham, W. J. Adams and A. Green (2003). "Inverse relationship between bioconcentration factor and exposure concentration for metals: implications for hazard assessment of metals in the aquatic environment." Environm. Toxicol. Chem. 22(5): 1017-1037.
- Miramand, P. (1979). Contribution à l'étude de la toxicité et des transferts du vanadium chez quelques organismes marins. Montpellier, Université des Sciences et Techniques du Languedoc,: 115 p.
- Mount, D. I. (1982). "Memorandum to R.C. Russo. August 6."
- Mudge, J. E. and e. al. (1993). Effect of Varying Environmental Conditions on the Toxicity of Copper to Salmon. Environmental Toxicology & Risk Assessment. G. e. al, American Society for Testing Materials, USA. 2nd Volume: 19-33.
- Mulder, D. E., J. M. Cardinaals, J. K. Mak and J. A. J. Van Knippenberg (1986). Review of literature data on antimony and some anorganic antimony compounds. NOTOX., DHV Consultancy Engineers, Toxicological Research & Consultancy.: 97.
- Naddy, R. B., T. W. LaPoint and S. J. Klaine (1995). "Toxicity of Arsenic, Molybdenum and Selenium Combinations to *Ceriodaphnia dubia*." Environ.Toxicol.Chem. 14(2): 329-336.
- Nebeker, A. V., C. K. McAuliffe, R. Mshar and D. G. Stevens (1983). "Toxicity of silver to steelhead and rainbow trout, feathhead minnows and daphnia magna." environ toxicol Chem 2: 95-104.

- Nebeker, A. V., C. Savonen, R. J. Baker and J. K. McCrady (1984). "Effects of copper, nickel and zinc on the life cycle of the caddisfly *Clistoronia magnifica* (Limnephilidae)." Environmental Toxicology and Chemistry 3: 645-649.
- Nebeker, A. V., A. Stinchfield, C. Savonen and G. A. Chapman (1986). "Effects of copper, nickel and zinc on three species of Oregon freshwater snails." Environ. Toxicol. Chem. 5(9): 807-811.
- Nichols, J. W., G. A. Wedemeyer, F. L. Mayer, W. W. Dickhoff, S. V. Gregory, W. T. Yasutake and S. D. Smith (1984). "Effects of freshwater exposure to arsenic trioxide on the parr-smolt transformation of coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*)." Environ. Toxicol. Chem. 3: 143-149.
- Nimmo, D. W. R., D. Link, L. P. Parrish, G. J. Rodriguez, W. Wuerthele and P. H. Davies (1989). "Comparison of on-site and laboratory toxicity tests: derivation of site specific criteria for un-ionized ammonia in a Colorado transitional stream." Environ. Toxicol. Chem. 8: 1177-1189.
- Nolan, C., N. Whitehead and J.-L. Teyssie (1991). "Tellurium-speciation in seawater and accumulation by marine Phytoplankton and crustaceans." J. Environ. Radioactivity 13: 217-233.
- Oseid, D. M. and L. L. J. Smith (1979). "The effects of hydrogen cyanide on *Asellus communis* and *Gammarus pseudolimnaeus* and changes in their competitive response when exposed simultaneously." Bull. Environm. Contam. Toxicol. 21: 439-447.
- Ostrensky, A. and D. Lemos (1993). "Effects of ammonium and nitrite on growth of the marine microalgae *Tetraselmis chuii*." Actas IV Congreso Nac. Acuicult.: 485-489.
- Pablo, F., J. L. Stauber and R. T. Buckney (1997). "Toxicity of Cyanide and Cyanide Complexes to the Marine Diatom *Nitzschia closterium*." Water Res. 31(10): 2435-2442.
- Pandard, P. (1992). Etudes de biocapteurs à algues immobilisées pour le contrôle des milieux hydriques. Centre des Sciences de l'Environnement, Université de Metz: 167.
- Pauli, W., S. Berger, S. Schmitz and a. al. (1993). "Validierung Toxikologischer Prüfparameter an Tetrahymena: Membranfunktionen, Chemotaxis, Rotation im Elektrischen Drehfeld." FU-Berlin, Inst.f.Biochemie und Molekularbiologie, UFO-Plan, F+E-Vorhaben 106 03 083 (OECDG Data File).
- Pearson *et al.* (1978). U.S. NTIS, AD Rep., AD-A054374, 15, Abail. NTIS from : Gov. Rep. Announce, Index (U.S.) 78 (17): 118.
- Peterson, J. and A. Nebeker (1992). " Estimation of waterborne selenium concentrations that are toxicity thresholds for wildlife." Arch. Environ. Contam. Toxicol. 23(2): 154-162.
- Pickett, J. B., W. L. Specht and J. L. Keyes (1993). Acute and chronic toxicity of uranium compounds to *Ceriodaphnia dubia*., Contrat énergie atomique DE-Ac09-89SR 18035. Rapport n° WSRC-RP-92-995: 57 p.

- Przytocka-Jusiak, M. (1976). "Growth and survival of *Chlorella vulgaris* in high concentrations of nitrogen." Acta Microbiol. Pol. 25(3): 185-197.
- Raef, S. F., W. G. Characklis, M. A. Kessick and C. H. Ward (1977). "Fate of cyanide and related compounds in aerobic microbial systems—II. Microbial degradation." Water. Res. 11(6): 485-492.
- Ralph, L. and M. R. Twiss (2002). "Comparative toxicity of Thallium (I), Thallium (III) and Cadmium (II) to the unicellular alga *Chlorella* isolated from Lake Erie." Bull. Environ. Contam. Toxicol. 68: 261-268.
- Raybuck, S. A. (1992). "Microbes and microbial enzymes for cyanide degradation." Biodegradation 3(1): 3-18.
- Reading, J. T. and J. A. L. Buikema (1983). "Chronic effects of selenite-selenium on *Daphnia pulex*." Arch Environ Contam Toxicol 12: 399-404.
- Reinbold, K. A. and S. M. Pescitelli (1982). Effects of exposure to ammonia on sensitive life stages of aquatic organisms. Champaign, IL, Report to US-EPA by Illinois Natural History Survey.
- Reish, D. J. and J. A. LeMay (1991). "Toxicity and Bioconcentration of Metals and Organic Compounds by Polychaeta." Ophelia (Suppl.) 5: 653-660.
- Renfro, W. C., S. W. Fowler, M. Heyraud and J. La Rosa (1975). "Relative Importance of Food and Water in Long-Term Zinc-65 Accumulation by Marine Biota." J. Fish. Res. Board Can. 32: 1339-1345.
- RIVM (1999a). Environmental Risk Limits in the Netherlands, RIVM.
- RIVM (1999b). Risk limits for boron, silver, titanium, tellurium, uranium and organosilicon compounds in the framework of EU Directive 76/464/EEC. Bilthoven, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu: 73 p.
- RIVM (2005). Environmental Risk Limits For Nine Trace Elements. Bilthoven, Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu.
- Rodgers, J. H., E. Deaver, B. C. Suedel and P. L. Rogers (1997). "Comparative Aqueous Toxicity of Silver Compounds: Laboratory Studies with Freshwater Species." Bull. Environ. Contam. Toxicol. 58: 851-858.
- Russo, R. C. and R. V. Thurston (1981). "Acute toxicity of nitrite to Rainbow Trout (*Salmo gairdneri*): effect of pH, nitrite species, and anion species." Can. J. Fish. Aquat. Sci 38: 387 - 393.
- Sanders, J. G. and G. R. Abbe (1989). "Silver transport and impact in estuarine and marine systems." Aquatic toxicology and environmental fate 11.
- Sarkar, A. and S. Jana (1986). "Heavy Metal Pollutant Tolerance of *Azolla pinnata*." Water Air Soil Pollut. 27: 15-18.
- Sauter, S., K. S. Buxton, K. J. Macek and S. R. Petrocelli (1976). Effects of exposure to heavy metals on selected freshwater fish. Wareham, Mass., USEPA, Aquatic Toxicology Lab.

- Sauvant, M. P., D. Pépin, C. A. Grolière and J. Bohatier (1995). "Effects of Organic and Inorganic Substances on the Cell Prolifération of L-929 Fibroblasts and *Tetrahymena pyriformis* GL Protozoa Used for Toxicological Bioassays." Bull. Environ. Contam. Toxicol 55(2): 171-178.
- Schafer, H., H. Hettler, U. Fritsche, G. Pitzen, G. Roderer and A. Wenzel (1994). "Biotests Using Unicellular Algae and Ciliates For Predicting Long-Term Effects of Toxicants." Ecotoxicology & Environmental Safety 27(1): 64-81.
- Sielicki, M. and J. C. Burnham (1973). "The effect of selenite on the physiological and morphological properties of the blue-green alga *Phormidium luridum* var. *Olivacea*." J. Phycol 9: 509-514.
- Slooff, H. C. e. a. (1988). Basisdocument Fluoriden. the Netherlands, RIVM.
- Slooff, W., P. F. H. Pont, J. H. Hesse and B. Loos (1992). Exploratory report antimony and antimony compounds., RIVM.
- Smith, W. E., T. H. Roush and J. T. Fiandt (1984). Toxicity of ammonia to early life stages of Bluegill (*Lepomis macrochirus*). Duluth, MN, US-EPA,: 11 p.
- Solbe, J. F. and V. A. Cooper (1976). "Studies on the toxicity of copper sulphate to stone loach *Noemacheilus barbatulus* (L.) in hard water." Water Res. 10: 523-527.
- Solski, A. and M. Piontek (1987). "The use of planarian *Dugesia tigrina* Girard for the assessment of chronic intoxications." Pol. Arch. Hydrobiol. 34: 543-550.
- Sparks, R. E. and M. J. Sandusky (1981). Identification of factors responsible for decreased production of fish food organisms in the Illinois and Mississippi rivers. Havana, IL., Illinois Natural History Survey, River Research Laboratory: 63 pp.
- Spehar, R. L. and J. T. Fiandt (1985). "Acute and chronic effects of water quality criteria-based metal mixtures on three aquatic species." Environ. Toxicol. Chem. 5(10): 917-932.
- Spehar, R. L., J. T. Fiandt, R. L. Anderson and D. L. Defoe (1980). "Comparative Toxicity of Arsenic Compounds and Their Accumulation in Invertebrates and Fish." Arch. Environ. Contam. Toxicol. 9(1): 53-63.
- SRC (1988). Syracuse Research Corporation calculated values.
- Struijs, J., D. van de Meent, W. J. G. M. Peijnenburg, M. A. G. T. van den Hoop and T. Crommentuijn (1997). "Added risk approach to derive maximum permissible concentrations for heavy metals: how to take natural background levels into account." Ecotoxicology and Environmental Safety 37: 112-118.
- Suloway, J. J., W. R. Roy, T. M. Skelly, D. R. Dickerson, R. M. Schuller and R. A. Griffin (1983). Chemical and toxicological properties of coal fly ash. Champaign, Illinois,, Illinois State Geological Survey.
- Sun, H., G. Huang and S. Dal (1996). "Adsorption behaviour and QSPR studies of organotin compounds on estuarine sediment." Chemosphere 33: 831 - 838.

- Swigert, J. P. and A. Spacie (1983). Survival and growth of warmwater fishes exposed ammonia under low flow conditions. Springfield, Virginia, National Technical Information Service.
- Tarzwel, C. M. and C. Henderson (1960). Toxicity of Less Common Metals to Fishes. Cincinnati, Ohio, Bobt. a. Taft Sanitary Engineering Center; Ind.Wastes: 12.
- Tatara, C. P., M. C. Newman, J. T. McCloskey and P. L. Williams (1998). "Use of ion characteristics to predict relative toxicity of mono-, di- and trivalent metal ions: *Caenorhabditis elegans* LC50." Aquat. Toxicol. 42: 255-269.
- Taylor, D., B. G. Maddok and G. Mance (1985). "The acute toxicity of nine gray list metals (arsenic, boron, chromium, copper, lead, nickel, tin, vanadium, and zinc) to two marine fish species: dab (*Limanda limanda*), and grey mullet (*chelon labrosus*)." Aquat. Toxicol. 7(3): 135-144.
- Taylor, E. J., S. J. Maund and D. Pascoe (1991). Evaluation of a chronic toxicity test using growth of the insect *Chironomus riparius* Meigen. Bioindicators and Environmental Management. E. D. W. J. a. B. United Kingdom, Madden. Academic Press: 343-352.
- Teisseire, H., M. Couderchet and G. Vernet (1998). "Toxic responses and catalase activity of *Lemna minor* exposed to folpet, copper and their combination." Ecotoxicology and Environmental Safety 40: 194-200.
- Ter Steeg, P. F., P. J. Hanson and H. W. Paerl (1986). "Growth-Limiting Quantities and Accumulation of Molybdenum in *Anabaena oscillarioides* (Cyanobacteria)." Hydrobiologia 140: 143-147.
- Terhaar, C. J., E. W.S. and S. P. Dziuba (1977). "A laboratory model for evaluating the behavior of heavy metals in an aquatic environment." Water Research 11: 101-110.
- Thurston, R. V., R. C. Russo and K. Emerson (1979). Aqueous ammonia equilibrium-tabulation of percent un-ionized ammonia. Duluth, MN, EPA Ecol. Res. Ser., Environmental Research Laboratory, U.S. Environmental Protection Agency.: 427 p.
- Thurston, R. V., R. C. Russo, E. L. Meyn, R. K. Zajdel and C. E. Smith (1986). "Chronic toxicity of ammonia to fathead minnows." Trans. Amer. Fish. Soc. 115: 196-207.
- Thurston, R. V., R. C. Russo and C. E. Smith (1978). "Acute toxicity of ammonia and nitrite to cutthroat trout fry." Trans. Am. Fish. Soc. 107(2): 361-368.
- Turnbull, H., J. G. Demann and R. F. Weston (1954). "Toxicity of various refinery materials to fresh water fish." Ind. Eng. Chem. 46(2): 324-333.
- US-EPA (1978). In depth studies on health and environmental impacts of selected water pollutants. Duluth, US-EPA: 9.

- US-EPA (1980a). Ambient water quality criteria for beryllium. Washington, DC, Office of Water Regulations and Standards, US Environmental Protection Agency.
- US-EPA (1980b). Ambient water quality criteria for chromium., United States Environmental Protection Agency.
- US-EPA (1980c). Ambient water quality criteria for silver. Cincinnati, OH: US, Environmental Protection Agency, Environmental Criteria and Assessment Office.: PB81-117822.
- US-EPA (1984a). Ambient water quality criteria for arsenic. Washington, DC, United States Environmental Protection Agency,.
- US-EPA (1984b). Ambient water quality criteria for cyanide. Washington, DC, United States Environmental Protection Agency,.
- US-EPA (1985). Ambient water quality criteria for ammonia - 1984., United States Environmental Protection Agency.
- US-EPA (1986). Ambient water quality criteria for dissolved oxygen. EPA 440/5-88-004. National Technical Information Service. Springfield, VA, US-EPA.
- US-EPA (1998). Update of Ambient Water Quality Criteria for Ammonia. Washington, DC, United States Environmental Protection Agency: 148 p.
- US-EPA (1999a). Partition coefficients for metals in surface water, soil and waste. Draft of June 22, 1999., US-EPA, Office of solid waste, Washington DC.
- US-EPA (1999b). Update of Ambient Water Quality Criteria for Ammonia. Washington, DC, United States Environmental Protection Agency: 147 p.
- US-EPA (2004). Draft Aquatic Life Water Quality Criteria for Selenium, United States Environmental Protection Agency - Office of Water 4304.
- Van Leeuwen, C. J., J. L. Büchner and H. van Dijk (1988). "An intermittent-flow system for population toxicity studies demonstrated with *Daphnia* and copper." Bull. Environ. Contam. Toxicol. 40: 496-502.
- Van Leeuwen, C. J., G. Niebeek and M. Rijkevoer (1987). "Effects of chemical stress on the population dynamics of *Daphnia magna*: a comparison of two test procedures." Ecotox. Environ. Safety 14: 1-11.
- van Weerelt, M., W. C. Pfeiffer and M. Fiszman (1984). "Uptake and release of ⁵¹Cr(VI) and ⁵¹Cr(III) by barnacles (*Balanus* sp.) ." Marine Environ. Res. 11: 201-211.
- Vocke, R. W., K. L. Sears, J. J. O'Toole and R. B. Wildman (1980). "Growth responses of selected freshwater algae to trace elements and scrubber ash slurry generated by coal-fired power plants." Water Res. 14: 141-150.
- Wang, W.-X., S. B. Griscom and N. S. Fisher (1997). "Bioavailability of Cr(III) and Cr(VI) to marine mussels from solute and particulate pathways." Environ. Sci. Technol. 31: 603-611.

- Warnau, M., M. Iaccarino, A. De Biase, A. Temara, M. Jangoux, P. Dubois and G. Pagano (1996). "Spermiotoxicity and Embryotoxicity of Heavy Metals in the Echinoid *Paracentrotus lividus*." Journal: Environ.Toxicol.Chem. 15(11): 1931-1936.
- Wasson, J., A. Chandesris, H. Pella and L. Blanc (2002). Les hydro-écorégions de France métropolitaine. Approche régionale de la typologie des eaux courantes et éléments pour la définition des peuplements de référence d'invertébrés. Lyon, Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, Cemagref Bely/LHQ.
- Wedemeyer, G. A. and W. T. Yasutake (1978). "Prevention and treatment of Nitrite Toxicity in Juvenile Steelhead Trout (*Salmo gairdneri*)." J.Fish.Res.Board Can. 35(6): 822 - 827.
- Willingham, T. (1987). Acute and short-term chronic ammonia toxicity to fathead minnow (*Pimephales promelas*) and *Ceriodaphnia dubia* using laboratory dilution water and lake mead dilution water. Denver, CO., US-EPA: 40 pp.
- Wilson, W. B. and L. R. Freeburg (1980). Toxicity of Metals to Marine Phytoplankton Cultures. EPA-600/3-80-025. Narragansett, RI, U.S.EPA: 110 p.
- Winner, R. W. (1985). "Bioaccumulation and toxicity of copper as affected by interactions between humic acid and water hardness." Water Research 19(4): 449-455.
- Woodiwiss, F. S. and G. Fretwell (1974). "The Toxicities of Sewage Effluents, Industrial Discharges and Some Chemical Substances to Brown Trout (*Salmo trutta*) in the Trent River Authority Area." Water Pollut.Control 73: 396-405.
- Zitko, V., W. V. Carson and W. G. Carson (1975). "Thallium: Occurrence in the Environment and Toxicity to Fish." Bull.Environ.Contam.Toxicol. 13(1): 23-30.
- Zitko, V. D., D. E. Aiken, S. N. Tibbo, K. W. T. Bejch and J. M. Anderson (1970). "Toxicity of yellow phosphorus to herring (*Clupea harengus*), Atlantic salmon (*Salmo salar*), lobster (*Homarus americanus*) and beach flea (*Gammarus oceanicus*)." J. Fish. Res. Bd Can. 27: 21-29.