

## Le cuivre dans le Bassin d'Arcachon : Synthèse des connaissances



© U.S. Geological Survey, Flickr, CC by 2.0

Juin 2023

**Ce document a été rédigé par (ordre alphabétique):**

- Isabelle Auby - Ifremer / Laboratoire Environnement Ressources d'Arcachon
- Hugues Bijoux - Syndicat Intercommunal du Bassin d'Arcachon
- Adeline Thevand - Syndicat Intercommunal du Bassin d'Arcachon

**Il a bénéficié de la relecture, des corrections et des ajouts de (également par ordre alphabétique):**

- Magalie Baudrimont – Université de Bordeaux /UMR EPOC / Station marine d'Arcachon / Equipe Ecotoxicologie Aquatique
- Nicolas Briand – Ifremer / Unité Contamination Chimique des Ecosystèmes Marins
- Jean Dumont – UT2A
- Laure Gouriou – Ifremer / Laboratoire Environnement Ressources d'Arcachon
- Sabine Jeandenand – Syndicat Intercommunal du Bassin d'Arcachon
- Aurélie Lecanu – Syndicat Intercommunal du Bassin d'Arcachon
- Régine Maury-Brachet– Université de Bordeaux /Station marine d'Arcachon / UMR EPOC / Equipe Ecotoxicologie Aquatique

## Sommaire

Contexte .....	7
<b>1. Quelles sources possibles de cuivre dans l'environnement du bassin d'Arcachon et ces apports ont-ils évolué au cours du temps ? .....</b>	<b>9</b>
1.1. Généralités .....	9
1.2. Nautisme .....	11
1.3. Ostréiculture .....	13
1.4. Agriculture et jardins .....	14
1.5. Traitement des bois .....	14
1.6. Rejets automobiles .....	15
1.7. Construction .....	16
<b>2. Quelle est la contamination en cuivre des différents compartiments (eau, sédiment, flore et faune) du Bassin ? Comment a-t-elle évolué au cours du temps et est-elle élevée par rapport à celles mesurées dans d'autres sites côtiers ? .....</b>	<b>18</b>
2.1. Faune : Huîtres .....	19
2.2. Flore marine .....	33
2.2.1. Zostères .....	33
2.2.2. Macroalgues .....	38
2.3. La colonne d'eau .....	40
2.3.1. Cuivre dissous et particulaire .....	42
2.3.2. Le cuivre labile .....	58
2.4. Les sédiments marins .....	63
2.4.1. L'intra-bassin .....	63
2.4.2. Ports, zones de mouillage et chenaux d'accès aux ports .....	65
<b>3. Les concentrations en cuivre mesurées dans le Bassin sont-elles susceptibles de présenter une toxicité pour le biote ? .....</b>	<b>69</b>
3.1. Phytoplancton .....	70
3.2. Macroalgues .....	72
3.3. Zostères .....	73
3.4. Huîtres .....	77
<b>4. Discussion .....</b>	<b>81</b>
Conclusion .....	90
Bibliographie .....	91
Annexes .....	97

## Table des illustrations

FIGURE 1: LOCALISATION DES POINTS DU RESEAU « ROCCH – MATIERE VIVANTE » SUR LE BASSIN D'ARCACHON. ....	7
FIGURE 2: DISTRIBUTION DES EMISSIONS DE CUIVRE PAR COMPARTIMENT ENVIRONNEMENTAL ET PAR SOURCE DANS L'UNION EUROPEENNE EN 2008 (EU15). (ECI, 2008). ....	9
FIGURE 3: LE CUIVRE DANS L'ENVIRONNEMENT.....	11
FIGURE 4: TEMPS DE RENOUVELLEMENT LOCAL (JOURS) CALCULE EN UTILISANT LE MODELE HYDRODYNAMIQUE MARS POUR DEUX SITUATIONS CONTRASTEES : HIVER 2001 (GAUCHE) ET ETE 2005 (DROITE) (PLUS ET AL., 2009).....	18
FIGURE 5: CONCENTRATIONS EN CUIVRE DANS LA CHAIR DES HUITRES SAUVAGES (MG/KG DE POIDS SEC) DU BASSIN D'ARCACHON SUIVIES DANS LE CADRE DU ROCCH - IFREMER ENTRE 1980 ET 2022. ....	20
FIGURE 6: COMPARAISON DES CONCENTRATIONS EN CUIVRE (MG/KG DE POIDS SEC) DANS LA CHAIR DES HUITRES ECHANTILLONNEES ENTRE 2015 ET 2021 SUR LES AUTRES SITES DE MANCHE-ATLANTIQUE DANS LE CADRE DU ROCCH.....	21
FIGURE 7: PLAN D'ECHANTILLONNAGE DES HUITRES SAUVAGES ANALYSEES DANS LE CADRE DU PROGRAMME FELIBA EN 2013.....	23
FIGURE 8: REPRESENTATION SCHEMATIQUE DES CONCENTRATIONS EN CUIVRE (EN MG/KG DE POIDS SEC) DANS LES HUITRES SAUVAGES ECHANTILLONNEES DANS LE CADRE DU PROGRAMME FELIBA EN 2013.....	24
FIGURE 9 : LOCALISATION DES SITES DE TRANSPLANTATION DES HUITRES DANS LE CADRE DES PROGRAMMES OSQUAR I ET II, ET ASCOBAR A LA FIN DES ANNEES 2000 (BIJOUX, 2014). ....	26
FIGURE 10 : CONCENTRATIONS EN CUIVRE ( $\mu\text{G}/\text{G}$ DE POIDS SEC) MESUREES DANS LES BRANCHIES DES HUITRES PRELEVEES ENTRE MAI 2009 ET MARS 2010 (BIJOUX, 2014). ....	27
FIGURE 11 : CONCENTRATIONS EN CUIVRE ( $\mu\text{G}/\text{G}$ DE POIDS SEC) MESUREES DANS LES GLANDES DIGESTIVES DES HUITRES PRELEVEES ENTRE MAI 2009 ET MARS 2010 (BIJOUX, 2014).....	27
FIGURE 12: CONCENTRATIONS EN CUIVRE ( $\mu\text{G}/\text{G}$ DE POIDS SEC) MESUREES DANS LES RESTES DES CORPS MOUS DES HUITRES PRELEVEES ENTRE MAI 2009 ET MARS 2010 (BIJOUX, 2014).....	28
FIGURE 13 : MASSES DES CORPS MOUS (G POIDS FRAIS) DES HUITRES PRELEVEES ENTRE MAI 2009 ET MARS 2010 (BIJOUX, 2014). 28	
FIGURE 14: LOCALISATION DES POINTS D'ECHANTILLONNAGE DU PROGRAMME TOUCAN. ....	29
FIGURE 15: CONCENTRATION EN CUIVRE (MG/KG DE POIDS SEC) DANS LES HUITRES TRANSPLANTEES.....	29
FIGURE 16: QUANTITE MOYENNE DE CUIVRE PAR INDIVIDU POUR LES HUITRES TRANSPLANTEES.....	30
FIGURE 17 : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE DES SIGNATURES ISOTOPIQUES $\Delta^{65}\text{Cu}$ DE DIFFERENTES SOURCES ANTHROPIQUES (ET NATURELLES : BARRE GRISE) (ARAUJO ET AL., 2021). (ANTIFOULING PAINTS : PEINTURES ANTISALISSURES ; FUNGICIDES : FONGICIDES ; ROAD PAINTS : PEINTURES ROUTIERES ; MANHOLE COVERS : COUVERCLES DE REGARD ; TIRES : PNEUS ; BRAKES : FREINS ; ROAD DUST : POUSSIERE DES ROUTES ; TRAFFIC SOURCES : SOURCES LIEES AU TRAFIC ROUTIER).....	31
FIGURE 18: EVOLUTION TEMPORELLE DU $\Delta^{65}\text{Cu}$ (‰) DES HUITRES AVANT (ARGUIN) ET PENDANT LES MOIS SUIVANT LA TRANSPLANTATION SUR LES DEUX SITES. LA VALEUR REPRESENTEE PAR L'ETOILE ROUGE CORRESPOND A L'ECHANTILLON ROCCH RECOLTE EN 2019 SUR LE SITE DE COMPRIAN (ARAUJO ET AL., 2021). ....	31
FIGURE 19 : VARIATION DU $\Delta^{65}\text{Cu}$ (‰) EN FONCTION DE LA QUANTITE DE CUIVRE ACCUMULE PAR HUITRE AU COURS DE LA TRANSPLANTATION (ARAUJO ET AL., 2021).....	32
FIGURE 20: MODELE DE MELANGE BINAIRE BASE SUR LA REGRESSION LINEAIRE DES ECHANTILLONS D'HUITRES TRANSPLANTEES (ARAUJO ET AL., 2021).....	32
FIGURE 21: EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN CUIVRE DANS LES FEUILLES DE ZOSTERE ( <i>ZOSTERA MUELLERI</i> ) EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DANS L'EAU (CARTER ET ERIKSEN, 1992). ....	34
FIGURE 22: LOCALISATION DES STATIONS DE PRELEVEMENTS (WASSERMAN, 1990). ....	35

FIGURE 23: LOCALISATION DES POINTS D'ÉCHANTILLONNAGE DE ZOSTERES DU PROGRAMME INDIGENE.....	36
FIGURE 24: CONCENTRATIONS EN CUIVRE ( $\mu\text{G}/\text{G}$ DE POIDS SEC) DANS LES FEUILLES DE PHANEROGAMES MARINES .....	38
FIGURE 25 : LES DIFFERENTES FRACTIONS DU CUIVRE DANS UN SYSTEME AQUATIQUE .....	40
FIGURE 26: LOCALISATION DES POINTS DU REMPARG. ....	41
FIGURE 27: COMPARAISON DES CONCENTRATIONS EN CUIVRE DISSOUS (A GAUCHE, $\mu\text{G}/\text{L}$ ) ET EN CUIVRE PARTICULAIRE (A DROITE, $\mu\text{G}/\text{G}$ DE POIDS SEC) POUR 4 SITES DU BASSIN D'ARCACHON (DONNEES REMPARG 2016-2018).....	42
FIGURE 28: EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN CUIVRE DISSOUS ( $\mu\text{G}/\text{L}$ , A GAUCHE) ET PARTICULAIRE ( $\mu\text{G}/\text{G}$ DE POIDS SEC, A DROITE) A GRAND BANC ENTRE 2013 ET 2021 DANS LE CADRE DU RESEAU REMPARG (POINTS NOIRS) ET DU PROGRAMME TOUCAN (POINTS BLEUS). EN GRISE, LES POINTS INFERIEURS A LA LIMITE DE QUANTIFICATION. ....	44
FIGURE 29: EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN CUIVRE PARTICULAIRE ( $\mu\text{G}/\text{G}$ DE POIDS SEC) .....	44
FIGURE 30 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN CUIVRE DISSOUS ( $\mu\text{G}/\text{L}$ , A GAUCHE) ET PARTICULAIRE ( $\mu\text{G}/\text{G}$ DE POIDS SEC, A DROITE) A COMPIRIAN ENTRE 2013 ET 2021. EN GRISE, LES POINTS INFERIEURS A LA LIMITE DE QUANTIFICATION, EN BLEU LES ANALYSES FAITES DANS LE CADRE DU PROGRAMME TOUCAN. ....	45
FIGURE 31 : EVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN CUIVRE DISSOUS ( $\mu\text{G}/\text{L}$ , A GAUCHE) ET PARTICULAIRE ( $\mu\text{G}/\text{G}$ DE POIDS SEC, A DROITE) AUX JACQUETS ENTRE 2013 ET 2021. EN GRISE, LES POINTS INFERIEURS A LA LIMITE DE QUANTIFICATION. ....	46
FIGURE 32: DISTRIBUTION SAISONNIERE DE LA CONCENTRATION EN CUIVRE DISSOUS ( $\mu\text{G}/\text{L}$ ) ET EN CUIVRE PARTICULAIRE ( $\mu\text{G}/\text{G}$ DE POIDS SEC) SUR LES SITES INTRABASSIN (2016-2021). (ATTENTION LES ECHELLES SONT DIFFERENTES SELON LES SITES).....	48
FIGURE 33: CONCENTRATION EN CUIVRE LABILE ( $\mu\text{G}/\text{L}$ ) DANS LES EAUX MESUREES A DIFFERENTES DISTANCES DU PORT D'ARCACHON (MESURES REALISEES ENTRE 2019 ET 2021 SELON LES SITES). ....	50
FIGURE 34: COMPARAISON DE LA CONCENTRATION DES PRINCIPAUX TRIBUTAIRES EN CUIVRE TOTAL (DISSOUS + PARTICULAIRE) ( $\mu\text{G}/\text{L}$ ). ....	52
FIGURE 35 : DISTRIBUTION SAISONNIERE DE LA CONCENTRATION EN CUIVRE DISSOUS ( $\mu\text{G}/\text{L}$ ) ET EN CUIVRE PARTICULAIRE ( $\mu\text{G}/\text{G}$ DE POIDS SEC) DANS LES 3 PRINCIPAUX TRIBUTAIRES. ....	55
FIGURE 36 : CONCENTRATIONS MESUREES EN CUIVRE LABILE ( $\mu\text{G}/\text{L}$ ) PAR LA POSE DE DGT. DONNEES REMPARG (POINTS) ET TOUCAN (TRIANGLES). ....	59
FIGURE 37 : DISTRIBUTION SAISONNIERE (ETE – HIVER) DE LA CONCENTRATION EN CUIVRE LABILE ( $\mu\text{G}/\text{L}$ ).....	60
FIGURE 38 : DISTRIBUTION SAISONNIERE (ETE – HIVER) DE LA CONCENTRATION EN CUIVRE LABILE ( $\mu\text{G}/\text{L}$ ) DE DIFFERENTS SITES DU BASSIN (DONNEES REMPARG ET TOUCAN).....	61
FIGURE 39: COMPARAISON DES CONCENTRATIONS EN CU ( $\mu\text{G}/\text{L}$ ) MESUREES PAR LES DGT ET DES CONCENTRATIONS DISSOUTES (<0,45 $\mu\text{M}$ ) POUR LES ANNEES 2016-2017. (DGT: CONCENTRATIONS LABILES MESUREES PAR DGT. DISS : CONCENTRATIONS DISSOUTES. BARRES ORANGES : MAXIMA ; BARRES BLEUES : MINIMA ; BARRES JAUNES : MEDIANES ; RECTANGLE : 1 <sup>ER</sup> -3 <sup>EME</sup> QUARTILES). ....	62
FIGURE 40: LOCALISATION DES POINTS DU ROCCH SEDIMENT.....	64
FIGURE 41: CONCENTRATIONS EN CUIVRE (MG/KG DE POIDS SEC) DES SEDIMENTS DE DIVERS SITES, ÉCHANTILLONNES ENTRE 2005 ET 2022 PREALABLEMENT A DES TRAVAUX DE DRAGAGE. ....	66
FIGURE 42 : CONCENTRATIONS EN CUIVRE BRUTES (GAUCHE) ET NORMALISEES (DROITE) DES SEDIMENTS DE DIVERS SITES, ÉCHANTILLONNES ENTRE 2005 ET 2022 PREALABLEMENT A DES TRAVAUX DE DRAGAGE.....	67
FIGURE 43: EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DE CUIVRE (MG/KG DE POIDS SEC) DANS LES SEDIMENTS DE DIFFERENTS PORTS DU BASSIN AVANT LES DIFFERENTS DRAGAGES EFFECTUES.....	68
FIGURE 44 : ABSORPTION DU CUIVRE ( $\mu\text{MOL}/\text{G}$ POIDS SEC) DANS LES RACINES (LIGNES EN TIRETS), LES RHIZOMES (LIGNES EN POINTILLES), FEUILLES+GAINES (LIGNES CONTINUES) DES ZOSTERES MARINES INCUBÉES AUX QUATRE CONCENTRATIONS (LYNGBY ET BRIX, 1984).....	73

FIGURE 45 : CROISSANCE (POURCENTAGE DE CROISSANCE PAR RAPPORT AU CONTROLE) DE <i>ZOSTERA MARINA</i> INCUBEE DANS L'EAU DE CONCENTRATIONS EN CUIVRE 0,63 µG/L (LIGNE POINTILLEE), 31,5 µG/L (LIGNE EN PETITS TIRETS), 315 µG/L (LIGNE EN GRANDS TIRETS) ET 3 150 µG/L (LIGNE PLEINE) (LYNGBY ET BRIX, 1984). .....	74
FIGURE 46 : BIOACCUMULATION DU CUIVRE (µG/G DE POIDS SEC) DANS LES FEUILLES DE ZOSTERES UTILISEES DANS LES EXPERIENCES (GAMAIN <i>ET AL.</i> , 2018). .....	75
FIGURE 47 : TAUX DE CROISSANCE DES FEUILLES DE ZOSTERES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DES CONDITIONS EXPERIMENTALES (C : CONTROLE ; SC : CONTROLE AVEC SOLVANT ; CO : COCKTAIL DE PESTICIDES ; CU : CUIVRE ; CUCo : CUIVRE + COCKTAIL DE PESTICIDES) (GAMAIN <i>ET AL.</i> , 2018). .....	76
FIGURE 48 : POURCENTAGES DE LARVES « D » ANORMALES A LA SUITE D'UNE EXPOSITION DES EMBRYONS ISSUS DES GAMETES DE DIFFERENTS TYPES DE GENITEURS A UNE CONCENTRATION DE 1 µG/L DANS L'EAU. ....	78
FIGURE 49 : LOCALISATION DES ZONES DE MOUILLAGE ET DES PORTS DU BASSIN D'ARCACHON EN 2010 (NOMBRE DE PLACES DU PORT INDIQUE DANS LES BULLES JAUNES) (LE BERRE <i>ET AL.</i> , 2010) .....	82
FIGURE 50 : STATIONS DU RESEAU ARCHYD. ....	84
FIGURE 51 : EVOLUTION DES MES (MG/L) A BASSE MER DE VIVE EAU SUR DEUX POINTS DU RESEAU ARCHYD : « JACQUETS » ET « COMPRIAN » (PROCHES DES POINTS ROCCH HOMONYMES), ENTRE 1996 ET 2021 (REPRESENTATION EN BOITES A MOUSTACHES). .....	85
FIGURE 52 : EVOLUTION TEMPORELLE DE L'ENERGIE ANNUELLE DU VENT A LA STATION METEO FRANCE DU CAP FERRET (LIGNE NOIRE) ET DES CONCENTRATIONS MEDIANES ANNUELLES EN MATIERES EN SUSPENSION A COMPRIAN (LIGNE BRUN SOMBRE) ET AUX JACQUETS (LIGNE BRUN CLAIR). .....	85
FIGURE 53 : EVOLUTION DE LA CROISSANCE JOURNALIERE DES HUITRES DE 18 MOIS (DE MARS A DECEMBRE) SUIVIES DANS LE CADRE DES RESEAUX OSTREICOLES SUCCESSIFS DE L'IFREMER SUR LE SITE DU TES (EN ROUGE), DE LA CONCENTRATION MOYENNE ANNUELLE DE L'EAU SUR LE SITE « TES » DU RESEAU ARCHYD (GRIS) ET DE LA CONCENTRATION EN CUIVRE DES HUITRES DU SITE « COMPRIAN » DU RESEAU ROCCH (BLEU). LE POLYGONE HACHURE FIGURE LA PERIODE PENDANT LAQUELLE LA REGRESSION DES HERBIERS DE ZOSTERES NAINES A DEBUTE.....	87

## Contexte

Dans le Bassin d’Arcachon, comme dans les eaux des sites côtiers français de Manche, Atlantique et Méditerranée, la contamination par les contaminants organiques et métalliques est suivie dans le cadre du réseau ROCCH (Réseau d’Observation de la Contamination CHimique) opéré par l’Ifremer depuis 1979. Deux matrices « accumulatrices » sont utilisées pour rendre compte de cette contamination : mollusques bivalves (huîtres ou moules, considérées comme espèces sentinelles) et sédiments. Les sédiments sont échantillonnés tous les 6 ans. En ce qui concerne les mollusques, la stratégie d’échantillonnage a évolué au cours du temps, passant de 4 à 2 échantillons par an, puis 1 seul réalisé au premier trimestre à compter de 2017.

Dans ce cadre, l’Ifremer mesure notamment les concentrations en métaux (aluminium, argent, cadmium, chrome, cobalt, cuivre, étain, mercure, vanadium, zinc) dans les huîtres sauvages aux points « Jacquets » et « Comprian », représentatifs de la masse d’eau « Arcachon Amont »<sup>1</sup> et au point « Cap Ferret » représentatif de la masse d’eau « Arcachon Aval » (Figure 1).



**Figure 1:** Localisation des points du réseau « ROCCH – Matière vivante » sur le Bassin d’Arcachon.

<sup>1</sup> Au sens de la Directive Cadre sur l’Eau

Les résultats obtenus dans le cadre de ce réseau sont présentés dans les Bulletins de la surveillance, édités annuellement, et dont la dernière version est consultable à l'adresse suivante : <https://archimer.ifremer.fr/doc/00718/83021/>). Les observations mises en évidence à partir de cette chronique permettent de documenter les niveaux (par rapport aux seuils réglementaires et aux autres zones côtières) et tendances des concentrations en ces contaminants suivis dans les mollusques.

Ainsi, en ce qui concerne le cuivre, l'augmentation des concentrations dans les huîtres sauvages du fond du Bassin entre 1980 et 1993 a attiré l'attention des scientifiques (Claisse et Alzieu, 1993), qui l'avaient alors attribué à l'intensification de l'utilisation de ce métal dans les peintures anti-salissures utilisées sur la coque des navires. Plus récemment, à la fin des années 2000, les concentrations en cuivre mesurées dans les huîtres sauvages du fond du Bassin ont encore augmenté, atteignant des valeurs s'élevant environ au double de celles mesurées entre les années 1990 et 2000 (Figure 5).

Cette forte augmentation a, de nouveau, suscité des questionnements chez les scientifiques, notamment parce que la concentration en cuivre extrapolée pour les eaux du Bassin à partir de ces données « huîtres » du ROCCH était susceptible de dépasser la concentration prédite sans effet (PNEC) dans l'eau pour ce métal. Pour cette raison, à partir de 2013, le SIBA a décidé d'ajouter le cuivre à la liste des molécules déjà suivies dans les eaux par le réseau REMPAR. Par ailleurs, des actions de recherche ont été menées à la fois pour tenter de comprendre les modalités de contamination des huîtres par ce métal et son impact sur deux organismes « clefs » du Bassin, en l'occurrence les huîtres et les zostères. En effet, ces deux compartiments présentent depuis quelques années ce que l'on peut qualifier de dysfonctionnement par rapport au passé (modification de la relation entre la température de l'eau et la date de ponte des huîtres (Maurer *et al.*, 2015), forte régression de l'emprise des herbiers de zostères (Cognat, 2019). Dès lors, il paraissait adéquat de tenter de déterminer si et dans quelle mesure il existe un lien entre le cuivre et ces modifications biologiques.

La prise en compte de cette problématique justifiait d'établir la synthèse des observations disponibles sur la contamination par le cuivre et ses possibles impacts sur le milieu. Cette démarche s'inscrit dans les travaux destinés à alimenter le profil de vulnérabilité conchylicole du Bassin d'Arcachon. Elle s'articule autour des questions suivantes :

- Quelles sources possibles de cuivre dans l'environnement du bassin d'Arcachon et ces apports ont-ils évolué au cours du temps ?
- Quelle est la contamination en cuivre des différents compartiments (eau, sédiment, flore et faune) du bassin ? Comment a-t-elle évolué au cours du temps et est-elle élevée par rapport à celles mesurées dans d'autres sites côtiers ?
- Les concentrations en cuivre mesurées dans le Bassin sont-elles susceptibles de présenter une toxicité pour le biote ?

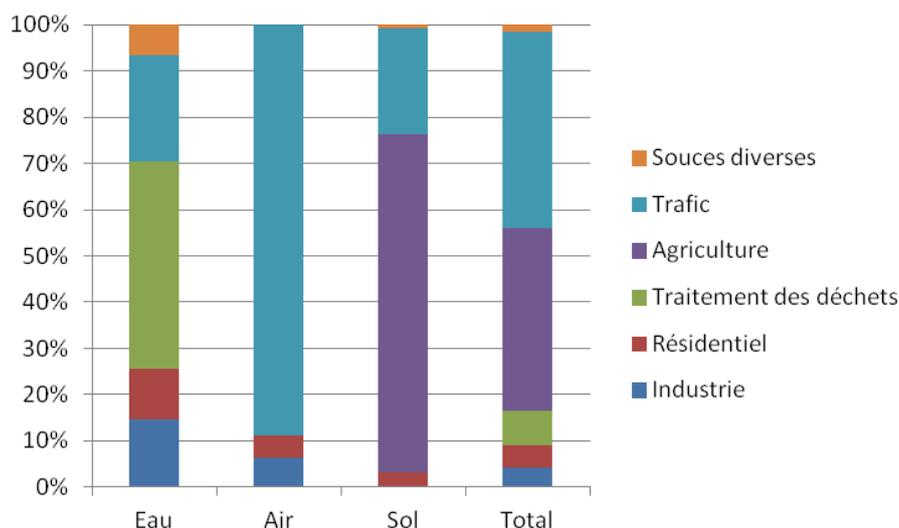
# 1. Quelles sources possibles de cuivre dans l'environnement du bassin d'Arcachon et ces apports ont-ils évolué au cours du temps ?

## 1.1. Généralités

Les éléments métalliques sont présents, de façon ubiquitaire, à l'état de traces dans l'environnement. Aux contributions d'origine naturelle viennent s'ajouter des apports anthropiques parfois conséquents.

Le cuivre, très largement utilisé dans sa forme métallique pur ou en alliage, est un métal naturellement abondant dans la croûte terrestre (60 ppm<sup>2</sup> ou mg/kg). Dans l'industrie, ses propriétés physiques spécifiques - malléabilité et ductilité, bonne conductivité thermique et électrique, forte résistance à la corrosion - en font un matériau de choix pour le secteur de l'électricité, l'électronique, les télécommunications (réseaux câblés, microprocesseurs, batteries), dans la construction (tuyauterie d'eau, couverture de toit), dans l'architecture, les transports (composants électromécaniques, refroidisseurs d'huile, réservoirs, hélices), ... Ses propriétés antimicrobiennes, algicides et fongicides sont également mises à profit dans l'industrie textile, l'agriculture ou encore l'industrie navale.

Ainsi, au niveau européen, les principaux émetteurs de cuivre vers l'eau sont le traitement des déchets, le secteur des transports et l'industrie. Le secteur des transports représente près de 90 % des émissions de cuivre vers l'atmosphère. Le principal émetteur de cuivre vers le sol est l'agriculture (plus de 70%). De façon agrégée pour tous les compartiments de l'environnement, les principaux émetteurs de cuivre sont l'agriculture et le secteur des transports, donc des sources principalement diffuses (Ineris, 2019) (Figure 2).



**Figure 2:** Distribution des émissions de cuivre par compartiment environnemental et par source dans l'Union Européenne en 2008 (EU15). (ECI, 2008).

<sup>2</sup> Source : BRGM (2018), fiche de synthèse sur la criticité des métaux – le cuivre (<https://www.mineralinfo.fr>)

En ce qui concerne le compartiment atmosphérique, les tendances observées au niveau européen se retrouvent au niveau national : en 2020, le CITEPA<sup>3</sup> estimait que le secteur des transports était responsable de 94% des émissions de cuivre dans l'air en France. Contrairement aux autres métaux lourds surveillés par le CITEPA et dont les émissions ont chuté de 80% à 90% depuis les années 90, le cuivre présente des émissions stables voire en légère augmentation sur cette même période (environ 260 t/an).

Dans son guide méthodologique OMINEA<sup>4</sup> (2022), l'institut précise les sources de cuivre considérées dans ses inventaires nationaux dont :

- La combustion d'énergie de façon générale (combustibles fossiles, ou biomasse) ;
- La production de métal (première et seconde fusion de métaux) ;
- La sidérurgie ;
- La production d'enrobés routiers ;
- La production de verre, émail, céramiques ;
- Le transport ferroviaire, fluvial et maritime ;
- Le transport routier ;
- L'agriculture ;
- L'incinération de déchets dangereux ;
- Sources diverses (feux d'artifice, tabac).

Les voies d'entrée du cuivre d'origine anthropique dans l'environnement marin peuvent donc provenir :

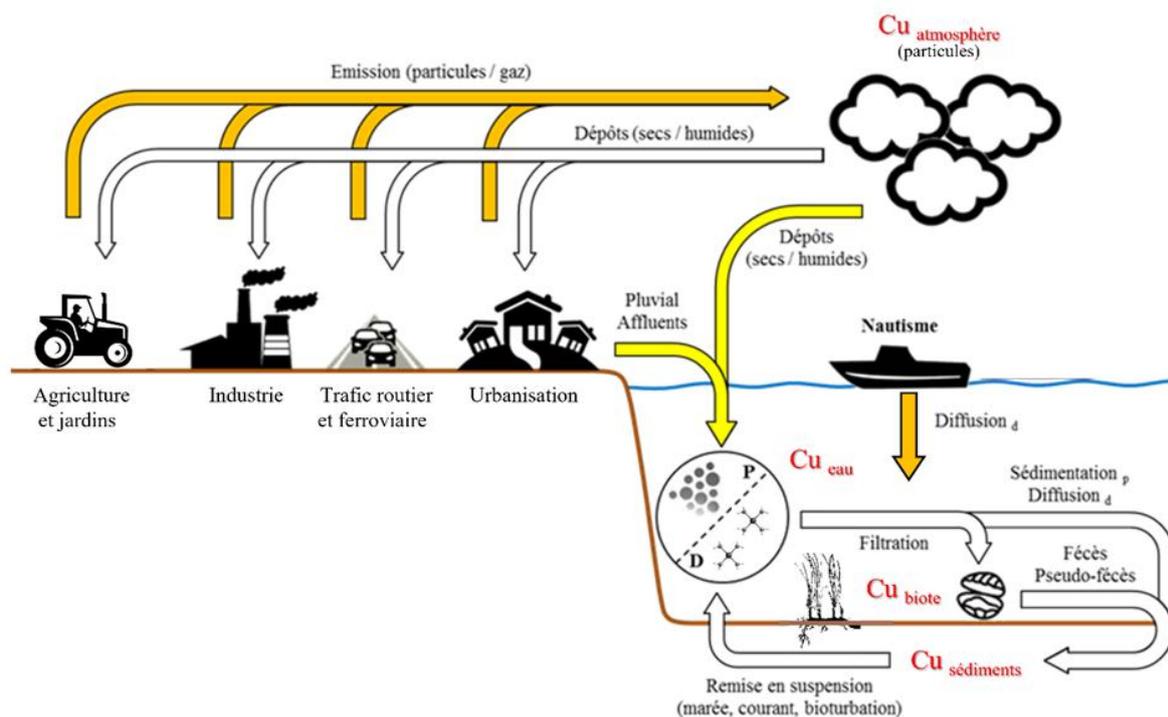
- des particules atmosphériques issues des activités à terre et qui peuvent voyager sur de longues distances avant de se déposer sur le plan d'eau ;
- des écoulements d'eau pluviale par ruissellement direct ou via les cours d'eau ;
- de la diffusion par contact direct avec le milieu marin comme pour les peintures nautiques.

Une fois dans l'environnement marin, selon sa spéciation, le cuivre peut se retrouver sous forme dissoute ou particulaire dans la colonne d'eau, se déposer dans les sédiments ou être absorbé par les organismes vivants (Figure 3).

---

<sup>3</sup> Centre Interprofessionnel Technique d'Études de la Pollution Atmosphérique : Association loi 1901 sans but lucratif et opérateur d'Etat pour le compte du Ministère de la Transition Écologique et Solidaire (<https://www.citepa.org/fr/>).

<sup>4</sup> CITEPA - Organisation et méthodes des inventaires nationaux des émissions atmosphériques en France – 19<sup>ième</sup> Edition – Mars 2022



**Figure 3:** Le Cuivre dans l'environnement

Les principales sources de cuivre pour l'environnement du Bassin d'Arcachon sont recensées dans les paragraphes suivants.

## 1.2. Nautisme

***Le nautisme constitue une source de cuivre en contact direct avec le milieu aquatique en raison de son utilisation dans la formulation des peintures antisalissures utilisées pour la protection des carènes<sup>5</sup>.***

Le Bassin d'Arcachon est le siège d'une importante activité nautique, à la fois pour un usage professionnel (ostréiculture, pêche, transport maritime), mais aussi, et principalement, en tant qu'activité de loisir. La « navigation de plaisance » est intimement liée à l'essor même de la station balnéaire d'Arcachon depuis le XIX<sup>ème</sup> siècle (Cassou-Mounat, 1975). Elle a pris son essor dans les années 1960 et, au regard des immatriculations recensées par le quartier des Affaires Maritimes d'Arcachon, cette activité n'a cessé d'augmenter jusqu'à ces dernières années.

L'intensité de cette fréquentation nautique et son évolution temporelle depuis la seconde moitié du XX<sup>ème</sup> siècle peuvent être appréciées sur la base de trois études, les deux premières (1974 et 1995) limitées à des photo-comptages lors d'une période de pointe (mi-août), et la dernière (2008 et 2009), beaucoup plus détaillée aussi bien dans le temps que dans l'espace.

<sup>5</sup> Voir par exemple les résultats du projet GEREMIA dans le port de Toulon : <https://interreg-maritime.eu/documents/773629/1920370/Lenoble/681e731f-c84f-45a1-989f-2a258f2de0db>

En août 1974, un dénombrement par photo-comptage des bateaux à flot, effectué par le cabinet S.I.D.E.A-B.E.T.U.R.E., a donné les résultats suivants (Manaud, 1974).

Le total observé était de 9 100 bateaux à flot dont 6 850 bateaux de plaisance et 2 250 bateaux professionnels. Le taux d'utilisation (nombre de bateaux utilisés/nombre de bateaux à flot) était alors de 25% avec 1 700 bateaux navigant contre 4 500 bateaux sur les corps morts et 2 900 bateaux dans les ports.

En août 1995 (E.R.E.A., 1995), le total observé était de 12 500 bateaux à flot dont 11 500 bateaux de plaisance et 1 000 bateaux professionnels. Le taux d'utilisation atteignait alors seulement 16% en période de pointe avec 1 987 bateaux en mouvement contre 6 224 bateaux sur les corps morts et 4 324 bateaux dans les ports.

Entre les mois de juillet 2008 et d'août 2009, le bureau d'étude GEOMER (Le Berre *et al.* 2010) a réalisé 13 campagnes de survol, dont 8 pendant les mois de juillet et d'août. En période estivale, ces auteurs observent environ 12 000 embarcations sur le plan d'eau (avec toutefois des valeurs dépassant les 13 000 bateaux lors des pics de fréquentation du mois d'août). Les bateaux de plaisance représentent 94,3% du nombre total de navires sur le plan d'eau. Le pourcentage de bateau en mouvement au moment du survol varie entre 3 et 19%.

L'augmentation, de l'ordre de 37% observée entre les années 1970 et 1990, ne semble donc pas s'être poursuivie, au moins jusqu'à la fin des années 2010.

Les carènes de ces embarcations sont protégées des salissures ou fouling (composé de bactéries, de végétaux et d'animaux) par l'application de peintures antisalissures dont les composants diffusent plus ou moins rapidement dans l'eau environnante. Depuis l'interdiction en 1982 du tributylétain (TBT), qui s'avérait très toxique pour la vie marine (notamment pour les mollusques), le cuivre est le principal constituant de ces peintures. Comme évoqué en introduction de ce document, l'augmentation des concentrations en cuivre entre 1980 et 1993 dans les huîtres sauvages échantillonnées dans le cadre du ROCCH semblait refléter, d'après Claisse et Alzieu (1993), les effets de l'utilisation intensive du cuivre dans ces peintures.

Deux études, menées au cours des années 1990 et 2010 et détaillées ci-dessous, visaient à quantifier les apports en cuivre liés à cette pratique.

En 1999, une double enquête relative aux peintures commercialisées en **1997** et **1998** a été réalisée, l'une auprès des revendeurs et chantiers locaux (55 entreprises contactées), l'autre auprès des fabricants (10 entreprises contactées) (Auby et Maurer, 2004). Les quantités de produits contenus dans ces peintures étaient calculées sur la base des quantités de peinture et de leur composition chimique établie à partir des fiches de sécurité fournies par les entreprises. En raison de la bonne cohérence des résultats obtenus à partir des deux volets de l'enquête, en **1999**, seules les entreprises ont été sollicitées pour réaliser cette opération. Les résultats obtenus indiquent que de 9 500 à 11 000 litres de peinture étaient appliquées annuellement sur les coques des navires arcachonnais à la fin des années 1990. En appliquant à cette quantité la proportion d'oxyde cuivreux contenu dans ces peintures, on

pouvait estimer qu'entre 3 000 et 4 500 litres de ce métal étaient appliqués annuellement sur les carènes entre 1997 et 1999.

L'enquête menée en **2013** par le SIBA sur un échantillon représentatif de 650 navigateurs (plaisanciers, ostréiculteurs, pêcheurs, bateaux de transports et loueurs) et auprès de 29 professionnels (chantiers, magasin d'accastillage et de bricolage) sur le Bassin d'Arcachon, se basant sur la consommation moyenne d'antifouling par navire et par an d'une part, et le pourcentage de navigateurs utilisant une peinture antifouling d'autre part, donne une estimation comprise entre 11 500 à 15 000 litres par an d'antifouling. Environ 80% d'entre eux contiennent des oxydes de cuivre dans des proportions allant de 30 à 50%. On peut donc estimer les quantités de cuivre appliquées entre 3 500 et 5 800 litres par an (SIBA, 2013).

Malgré une diminution du nombre de biocides organiques homologués associés au cuivre dans les peintures antisalissures, les proportions de cuivre utilisées dans les peintures ne semblent pas avoir significativement augmenté entre 1999 et 2013. D'après les résultats d'une rapide enquête sur la composition en cuivre des peintures les plus vendues par le Comptoir de la Mer en 2022, cette proportion reste inchangée.

Par ailleurs, la formulation des peintures antisalissures pourrait s'être modifiée, générant notamment des relargages de cuivre plus importants. On note, par exemple, l'apparition ces dernières années d'un nouveau type de polymère (acrylate de cuivre) chez certains fabricants, qui a la particularité de s'éroder par couches, comme le TBT. Cependant, on peut remarquer que cette augmentation récente des concentrations en cuivre dans les mollusques n'a pas été observée sur les points ROCCH « Capbreton ouest » et « Hendaye-Chingoudy », situés tous deux à proximité de navires en stationnement (Antajan *et al.*, 2022). A priori, il y a peu de raisons pour que les peintures utilisées dans ces trois sites soient de natures très différentes, ce qui rend cette hypothèse incertaine.

Une initiative de la profession ostréicole doit ici être rapportée. Depuis 2014, le schéma des structures, document cadrant les pratiques liées aux cultures marines, spécifie que l'usage des peintures antisalissures sur les coques des chalands et les structures est proscrit.

### 1.3. Ostréiculture

***A une période de l'histoire ostréicole d'Arcachon (années 1970-1980), le cuivre a été utilisé pour lutter contre le fouling sur les supports d'élevage.***

Dans les années 1970, le développement de l'élevage en poches ostréicoles dans le Bassin d'Arcachon s'est traduit par une augmentation du nombre des supports que nécessite ce type d'élevage et, par là même, des surfaces offertes aux organismes épiphytes et encroûtant d'origine animale ou végétale. Il s'en est suivi une colonisation des structures conchylicoles (chantiers, pignots, ...) et un colmatage rapide des mailles des poches ostréicoles : la circulation de l'eau vectrice de nourriture se fait mal ; les organismes fixés détournent par ailleurs à leur profit la nourriture indispensable à la croissance des mollusques (David, 1971).

Pour lutter contre ces salissures les ostréiculteurs ont eu recours à une méthode qui était préconisée jusqu'au début des années 1980 : le traitement sur parc à l'aide d'une solution de sulfate de cuivre à 7 %, généralement effectué au printemps, mais qui avait tendance à se généraliser toute l'année, même pendant la saison de reproduction. Plusieurs tonnes de

sulfate de cuivre ont ainsi été utilisées annuellement sur le Bassin, ce qui a conduit Ifremer à rechercher si ce produit avait un effet toxique sur les œufs et les jeunes larves de *Crassostrea gigas* (His et Robert, 1981, 1982).

Cette pratique a alors été abandonnée au profit d'un travail manuel et d'échaudages. En l'absence de données ROCCH avant le début des années 1980, on ignore si l'arrêt de cette pratique s'est traduit par une diminution de la concentration en cuivre dans les huîtres du Bassin.

#### 1.4. Agriculture et jardins

***Le cuivre permet de combattre de nombreuses maladies des végétaux, qu'elles soient d'origine fongique ou bactérienne. A ce titre, il peut être utilisé sur les bassins versants et parvenir ensuite dans les eaux du Bassin par lessivage.***

L'enquête conjointe SIBA – DRAAF de 2012 (SIBA, 2012) concernant les pratiques agricoles sur les bassins versants du Bassin d'Arcachon n'a pas mis en évidence d'utilisation régulière du cuivre dans les exploitations. En effet, la culture principale utilisant le cuivre à forte dose est la viticulture, activité absente sur les bassins versants du Bassin d'Arcachon où se pratique essentiellement des grandes cultures et du maraichage.

Une enquête, sous forme de questionnaires, a été mise en place sur 6 mois (Mars - Août 2013) par le SIBA. Une dizaine de jardinerie et près de 300 foyers sur les 10 communes littorales du Bassin d'Arcachon ont ainsi été interrogés. Les principaux objectifs de cette étude étaient de mieux connaître les comportements des particuliers en matière de jardinage et leur utilisation de pesticides. Il en est ressorti que la bouillie bordelaise (composée de sulfate de cuivre) était alors le deuxième produit le plus vendu en jardinerie (après les désherbants totaux). Près de 60% des particuliers interrogés en faisaient usage mais les quantités totales utilisées n'ont pas pu être estimées.

Depuis le 1er janvier 2019 (loi de transition énergétique n° 2015-992), les fabricants et les distributeurs ne peuvent plus mettre sur le marché et/ou vendre des pesticides de synthèse destinés à un usage non professionnel. Seuls les produits de biocontrôle, les produits à faible risque et les produits dont l'usage est autorisé dans le cadre de l'agriculture biologique, peuvent toujours être utilisés dans les jardins. Cette loi est sans doute venue renforcer l'utilisation de la bouillie bordelaise comme fongicide polyvalent au jardin puisque ce produit échappe à l'interdiction.

#### 1.5. Traitement des bois

***Le cuivre est l'un des biocides utilisés pour la protection des bois utilisés pour le bardage extérieur des constructions et les terrasses. Lors des évènements pluvieux, un lessivage de ces bois pourrait entraîner le cuivre utilisé à ces fins dans le milieu.***

Une enquête menée par le SIBA en 2016 (Stromboni, 2016) a permis d'interroger plus d'une cinquantaine de professionnels de la construction sur leurs pratiques en matière de biocides. Le cuivre n'est pas utilisé par les professionnels lors des chantiers de construction. En particulier, les professionnels interrogés expliquent peu traiter le bois prévu pour un usage

externe dans la mesure où celui-ci a été traité en bain ou en autoclave en amont ou, étant d'essence exotique, ne nécessite pas de traitement.

En effet, les seules substances actives contenant du cuivre, inscrites comme biocides TP08 - Produits de protection du bois<sup>6</sup> sont des substances destinées au traitement par autoclave.

L'utilisation grandissante d'essences locales comme le pin maritime peut questionner sur un effet possible des bois résineux traités en autoclave. Le traitement en autoclave permet d'utiliser à l'extérieur des essences de bois qui n'auraient pas pu l'être sans cela. Il consiste à injecter sous pression des sels hydrosolubles jusqu'au cœur du bois. Le risque de lessivage par la pluie est ainsi réduit. Les substances à base de cuivre concernées sont : le carbonate de cuivre (II)-hydroxyde de cuivre (II) (1:1); le Bis[1-cyclohexyl1,2-di(hydroxy-.kappa.o)diazeniumato(2-)]-cuivre; le cuivre et le dihydroxyde de cuivre. Le cuivre y joue alors un rôle de fongicide.

D'après le Centre Technique du Bois et de l'Ameublement, aucune entreprise de traitement de ce type n'est installée sur le Bassin, excluant l'hypothèse d'un rejet industriel, et les flux de cuivre par lessivage des bois en place (maisons, terrasses) par la pluie sont probablement minimes.

## 1.6. Rejets automobiles

***Le cuivre est apprécié dans l'industrie automobile pour sa résistance à la fois mécanique et thermique. Il entre ainsi dans la composition de pièces d'usure. Sa dispersion dans l'environnement se fait alors suite à l'abrasion de ses pièces.***

Les émissions de cuivre dues au transport routier sont imputables, en très grande partie, à l'usure des plaquettes de freins. En effet, le fer et le cuivre sont les métaux les plus abondants dans les systèmes de freinage des véhicules routiers même si leurs concentrations varient énormément en fonction des modèles. D'après les résultats de la plupart des études, le cuivre constitue entre 5 et 15% des plaquettes de frein. Les particules de cuivre issues de l'usure des freins sont émises pour environ 50% dans l'atmosphère et environ 20% sont déposés sur les routes et pourront alors être lessivés par les eaux de pluie (Hulskotte *et al.*, 2007).

La combustion des carburants et d'une partie des huiles moteur dans tous les types de véhicules ainsi que l'abrasion des routes et l'usure des pneumatiques contribuent également aux émissions, mais de manière plus marginale.

En France, les émissions totales de cuivre dues au trafic routier seraient de l'ordre de 279 tonnes/an (Denier van der Gon, 2005).

Pour les autres transports terrestres, les émissions de cuivre proviennent majoritairement du transport ferroviaire et en particulier de l'usure des caténares.

---

<sup>6</sup> Classification selon la directive 99/45/CE et le règlement (CE) n°1272/2008 - source SIMMBAD, Système informatique de mise sur le marché des biocides : autorisations et déclarations.

Autour du Bassin d’Arcachon, la croissance démographique fulgurante enregistrée ces 40 dernières années provoque une augmentation des déplacements. Or les déplacements en véhicule individuel sont dominants sur ce territoire, avec un taux de motorisation des ménages relativement élevé. Près d’un tiers des ménages disposent de deux véhicules ou plus. Plus de 19 400 véhicules sont comptabilisés par jour sur l’A63 à Arcachon et 18 000 sur la D106 à Blagon. La saisonnalité est marquée avec des augmentations de trafic pouvant aller jusqu’à +50% sur certains axes (SYBARVAL, 2019).

## 1.7. Construction

***Le cuivre est un matériau apprécié en construction pour sa malléabilité et sa résistance à l’oxydation. Son usage est particulièrement marqué dans les gouttières et tuyaux d’évacuation des eaux pluviales ce qui le soumet aux effets du lessivage.***

Le cuivre peut être présent seul ou en alliage dans les zingueries et les toits bituminés (en particulier contenant des granules algicides au cuivre) et bardage en métal.

Au niveau européen, une étude de terrain menée par Singeisen et Boller (1997) dans 24 zones urbaines différentes en Allemagne, a estimé la surface de cuivre sous forme de gouttières, tuyaux, toits ou façades en cuivre à environ 5% de la surface de toiture projetée.

Différentes études de lessivage des toitures et gouttières obtiennent des concentrations en cuivre allant de 0,4 à 50 µg/L (Boller et Steiner, 2002; Bookter et Serdar, 2019).

Il n’existe pas de données similaires sur le territoire du Bassin d’Arcachon. Cependant, depuis 2010, le territoire du Bassin d’Arcachon et Val de L’Eyre produit autour de 2 100 logements par an en moyenne, soit une croissance annuelle moyenne du parc de l’ordre de 2,1%. (SYBARVAL, 2019). Cette urbanisation, en constante augmentation depuis les années 1980, sur les bassins versants et la frange littorale, a sans doute eu comme corollaire une augmentation des apports dus aux constructions. A noter que sur les communes riveraines du Bassin, il est imposé une infiltration à la parcelle des eaux pluviales depuis les années 1980 ce qui limite le lessivage direct vers le Bassin.

### **En conclusion :**

**Comme dans les autres zones côtières, les sources anthropiques de cuivre parvenant au bassin d’Arcachon sont multiples.**

**Deux de ces sources peuvent être qualifiées de « directes » pour le plan d’eau. Il s’agit tout d’abord des peintures antisalissures qui protègent la coque des navires contre le fouling. Cette pression est l’une des seules qui a pu être quantifiée à plusieurs reprises et s’avérait déjà importante il y a deux décennies, mais en l’absence d’enquêtes récentes on ignore comment elle a évolué par la suite. La seconde source directe, mais qui s’est tarie depuis plusieurs décennies, était liée au sulfatage des installations conchylicoles dans le but de les débarrasser du fouling.**

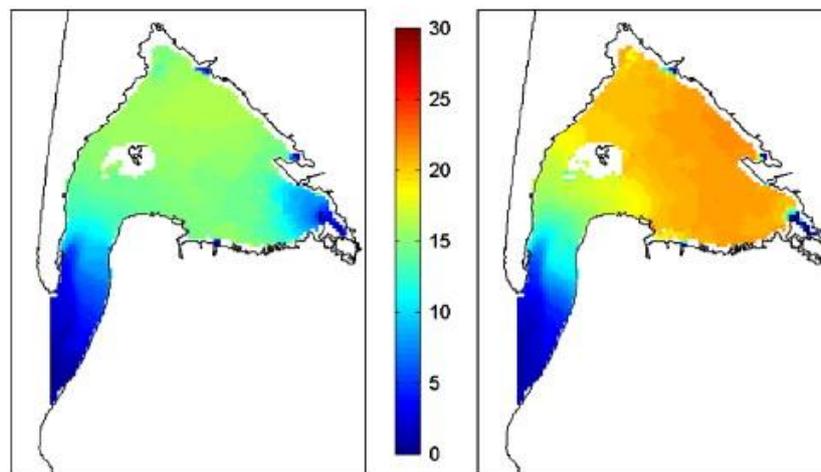
**D’autres sources alimentent le Bassin de manière moins directe, en transitant par les eaux de surface, celles de la nappe superficielle, les réseaux pluviaux ou les particules fines atmosphériques susceptibles de se déposer sur le plan d’eau (au sujet desquelles on ne dispose pas de données). Parmi ces sources, il semble que l’activité agricole**

(notamment parce que la viticulture n'est pas pratiquée sur le bassin versant) soit peu pourvoyeuse de cuivre. L'utilisation de bouillie bordelaise dans les jardins est probablement importante et est susceptible d'avoir augmenté récemment.

En raison de l'augmentation constante du nombre d'habitants sur les communes situées sur les bassins versants de la baie, les sources liées à l'urbanisation et au trafic routier sont probablement en constante augmentation, même si des mesures environnementales (infiltration à la parcelle, solutions compensatoires), destinées à réduire cet impact, sont mises en œuvre depuis plusieurs années.

## 2. Quelle est la contamination en cuivre des différents compartiments (eau, sédiment, flore et faune) du Bassin ? Comment a-t-elle évolué au cours du temps et est-elle élevée par rapport à celles mesurées dans d'autres sites côtiers ?

En préalable à l'examen des données relatives à ces sujets, il semble utile de rappeler que les contaminants parvenant au Bassin d'Arcachon y persistent pendant un temps assez long en raison de la morphologie de la baie dans laquelle les échanges avec l'océan sont assurés par des passes relativement étroites. Le temps de renouvellement local, défini comme le temps nécessaire à ce que la concentration d'un traceur passif épandu dans l'ensemble du Bassin diminue au-dessous de 37% de sa concentration initiale, varie en fonction des sites (gradient océan continent) et des saisons (en raison des différences de régime des vents et du débit des tributaires), comme présenté sur la figure 4 (Plus *et al.*, 2009).



**Figure 4:** Temps de renouvellement local (jours) calculé en utilisant le modèle hydrodynamique MARS pour deux situations contrastées : Hiver 2001 (gauche) et été 2005 (droite) (Plus *et al.*, 2009).

Cette notion doit être prise en compte dans l'interprétation des résultats touchant à la contamination de l'environnement.

Dans cette partie, nous avons fait le choix de présenter en premier lieu les résultats acquis sur les organismes vivants, notamment les huîtres, dans lesquelles l'augmentation des concentrations observée au cours du temps dans le Bassin d'Arcachon dans le cadre du ROCCH a questionné les scientifiques et justifié la mise en place de nouveaux suivis et l'édification de programmes de recherche. Quelques données relatives à la contamination des zostères et des algues sont également rapportées. Enfin, les résultats des mesures de concentration en cuivre dans les sédiments et les eaux du Bassin sont présentés.

Il faut souligner que la comparaison des données anciennes et récente est parfois compliquée par le fait que les méthodes analytiques se sont modifiées au cours du temps.

Pour certains compartiments dans lesquels les métaux sont particulièrement délicats à doser, ces comparaisons doivent donc être considérées avec une certaine prudence.

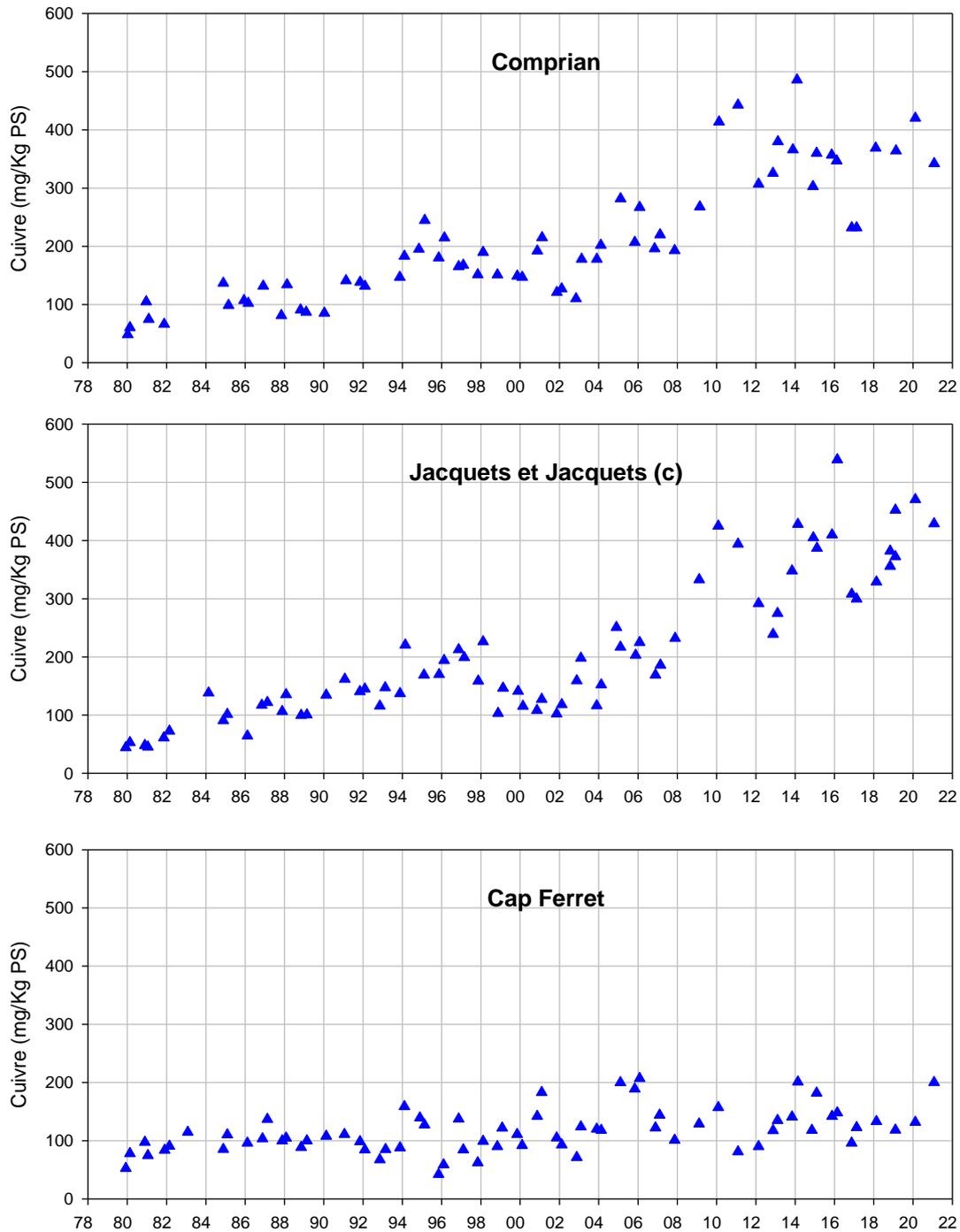
## 2.1. Faune : Huîtres

Les animaux, notamment les bivalves, sont exposés aux métaux par différentes voies : phases particulières et dissoutes dérivées des sédiments ou de la colonne d'eau, et de leur nourriture. D'après différents auteurs, cette voie trophique est la principale voie d'exposition et d'absorption des métaux par les bivalves et l'efficacité d'assimilation des métaux par les bivalves peut varier fortement selon i) la taille et la nature des particules et/ou des espèces phytoplanctoniques ingérées par les bivalves, ii) la composition chimique des particules elles-mêmes ou iii) la répartition subcellulaire des métaux dans ces sources trophiques (voir notamment références dans Araujo *et al.*, 2023). Enfin, l'efficacité d'assimilation dépend aussi de la physiologie des organismes et des mécanismes de régulation qu'ils ont développés pour contrer la toxicité de certains métaux.

Comme déjà évoqué en introduction de ce rapport, les concentrations en cuivre dans les huîtres sauvages du Bassin d'Arcachon suivies dans le cadre du ROCCH ont augmenté au cours du temps, mais de façon beaucoup moins marquée dans la zone océanique (station « Cap Ferret ») que dans les stations situées au fond de la baie (« Comprian » et « Jacquets – Jacquets c »<sup>7</sup>) (Figure 5). Les niveaux de cuivre se sont notamment fortement élevés à la fin des années 2000, faisant craindre une augmentation des concentrations en ce métal dans l'environnement du Bassin, dont on pouvait se demander si elle était liée à une augmentation des apports au milieu.

---

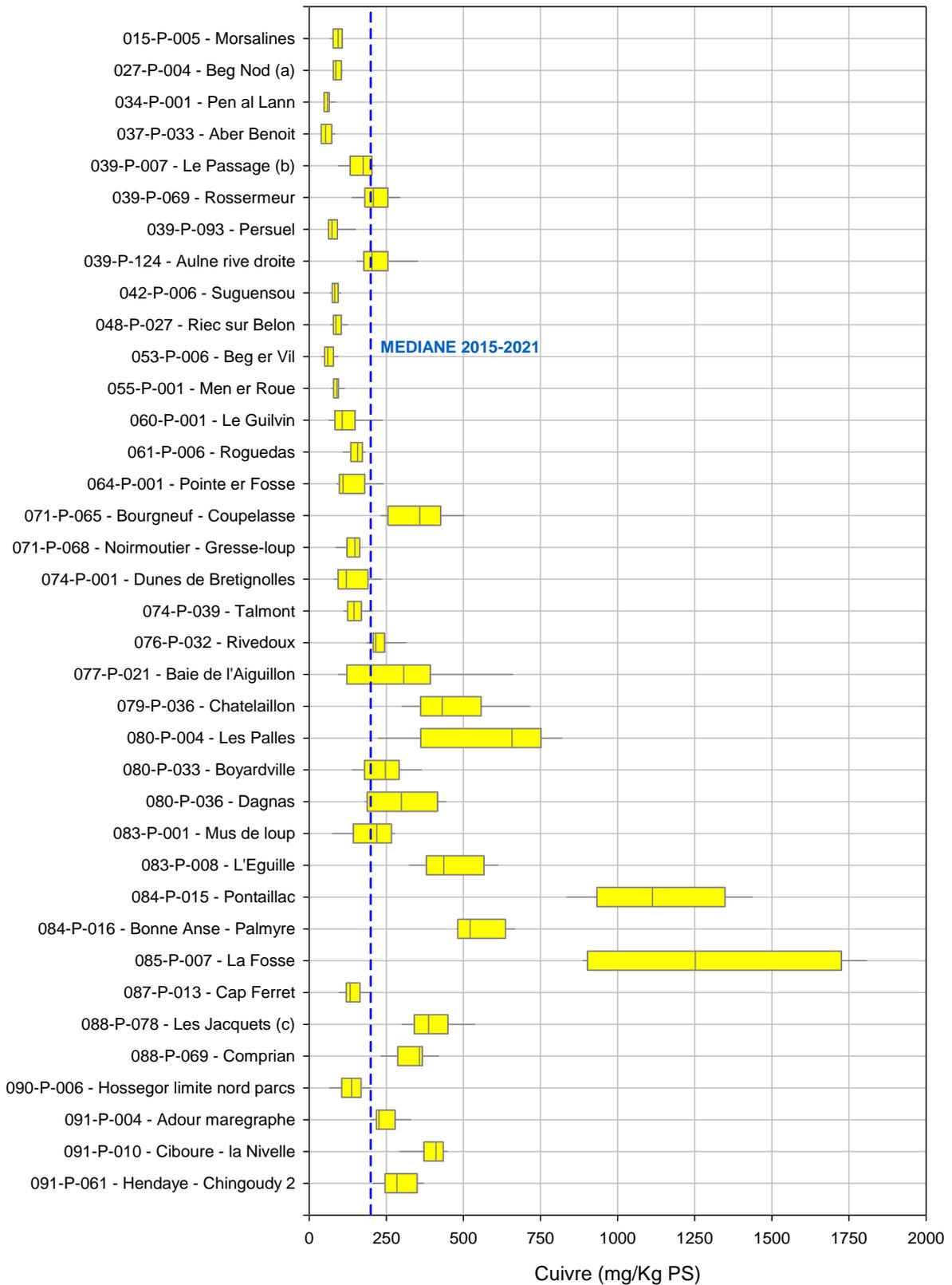
<sup>7</sup> Cette station a été déplacée de 500 m sur l'estran en 2019, en raison de la disparition des gisements d'huîtres sauvages sur l'ancien point qui a fait l'objet d'un nettoyage du DPM.



**Figure 5:** Concentrations en cuivre dans la chair des huîtres sauvages (mg/Kg de poids sec) du Bassin d’Arcachon suivies dans le cadre du ROCCH - Ifremer entre 1980 et 2022.

Comparée à celle des huîtres échantillonnées sur les autres sites de Manche-Atlantique dans le cadre du ROCCH, la contamination actuelle par le cuivre des huîtres du fond du Bassin s’avère élevée. On peut par ailleurs remarquer que la plupart des stations dans lesquelles les concentrations en cuivre sont plus fortes que celles d’Arcachon sont situées dans ou à proximité des estuaires (Figure 6, Tableau 1).

### Huîtres - Données ROCCH 2015-2021

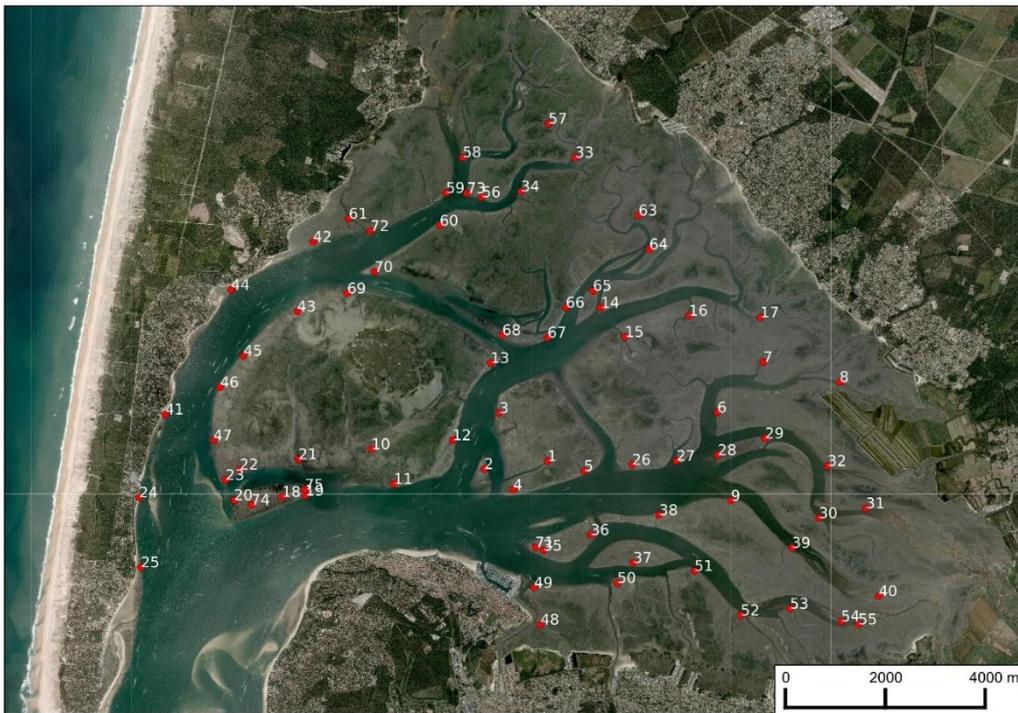


**Figure 6:** Comparaison des concentrations en cuivre (mg/kg de poids sec) dans la chair des huîtres échantillonnées entre 2015 et 2021 sur les autres sites de Manche-Atlantique dans le cadre du ROCCH.

**Tableau 1** : Concentrations moyennes (mg/Kg de poids sec) en cuivre dans la chair des huîtres échantillonnées dans le cadre du ROCCH entre 2015 et 2021.

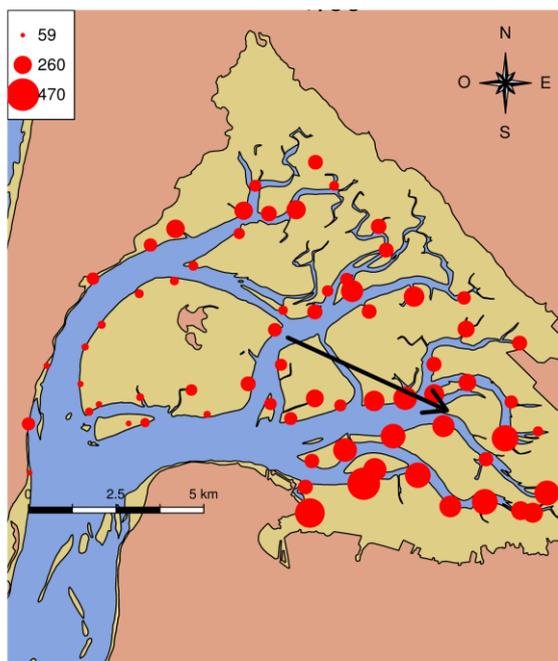
Station	Concentration moyenne 2015-2021 (mg/Kg PS)	Situation
085-P-007 - La Fosse	1278,5	Estuaire de la Gironde
084-P-015 - Pontailiac	1132,6	Estuaire de la Gironde
080-P-004 - Les Palles	565,7	Estuaire de la Charente
084-P-016 - Bonne Anse - Palmyre	551,5	Estuaire de la Gironde
079-P-036 - Chatelaillon	463,7	Impact estuaire de la Charente ?
083-P-008 - L'Eguille	449,5	Estuaire de la Seudre
091-P-010 - Ciboure - la Nivelle	399,1	Estuaire de la Nivelle
<b>088-P-067 - Les Jacquets</b> <b>088-P-078 - Les Jacquets (c)</b>	<b>387,0</b>	
071-P-065 - Bourgneuf - Coupelasse	349,2	
<b>088-P-069 - Comprian</b>	<b>336,0</b>	
080-P-036 - Dagnas	302,8	
077-P-021 - Baie de l'Aiguillon	302,1	
091-P-061 - Hendaye - Chingoudy 2	289,8	
091-P-004 - Adour maregraphe	247,1	
080-P-033 - Boyardville	240,4	
076-P-032 - Rivedoux	228,2	
039-P-124 - Aulne rive droite	220,3	
039-P-069 - Rossermeur	217,1	
083-P-001 - Mus de loup	203,5	
039-P-007 - Le Passage (b)	168,2	
061-P-006 - Roguedas	152,9	
074-P-039 - Talmont	150,4	
<b>087-P-013 - Cap Ferret</b>	<b>141,6</b>	
071-P-068 - Noirmoutier - Gresseloup	141,5	
074-P-001 - Dunes de Bretignolles	137,8	
090-P-006 - Hossegor limite nord parcs	136,4	
064-P-001 - Pointe er Fosse	134,8	
060-P-001 - Le Guilvin	121,0	
015-P-005 - Morsalines	92,4	
048-P-027 - Riec sur Belon	91,2	
027-P-004 - Beg Nod (a)	89,6	
055-P-001 - Men er Roue	88,7	
042-P-006 - Suguensou	83,7	
039-P-093 - Persuel	82,9	
053-P-006 - Beg er Vil	63,9	
034-P-001 - Pen al Lann	59,3	
037-P-033 - Aber Benoit	56,1	

On peut se demander si les fortes concentrations en cuivre observées dans les deux stations ROCCH du fond du Bassin, tandis que celles du « Cap Ferret » sont plus faibles, rendent correctement compte du niveau de contamination des huîtres dans la baie. Cette question a notamment été abordée dans l'étude de Bernard *et al.* (2014) (Figure 7), qui révélait des valeurs du même ordre que celles mesurées dans le cadre du ROCCH et montrait effectivement la présence d'un fort gradient de contamination au cuivre des huîtres sauvages de l'entrée vers le fond du bassin.



**Figure 7:** Plan d'échantillonnage des huîtres sauvages analysées dans le cadre du programme FELIBA en 2013

Ces analyses, dont les résultats complets sont présentés dans le tableau 2, ont permis de mettre en évidence que les plus fortes concentrations en cuivre étaient alors mesurées dans l'angle sud-est du Bassin, avec des concentrations particulièrement élevées sur les estrans au sud du Banc de la Matelle (Figure 8).

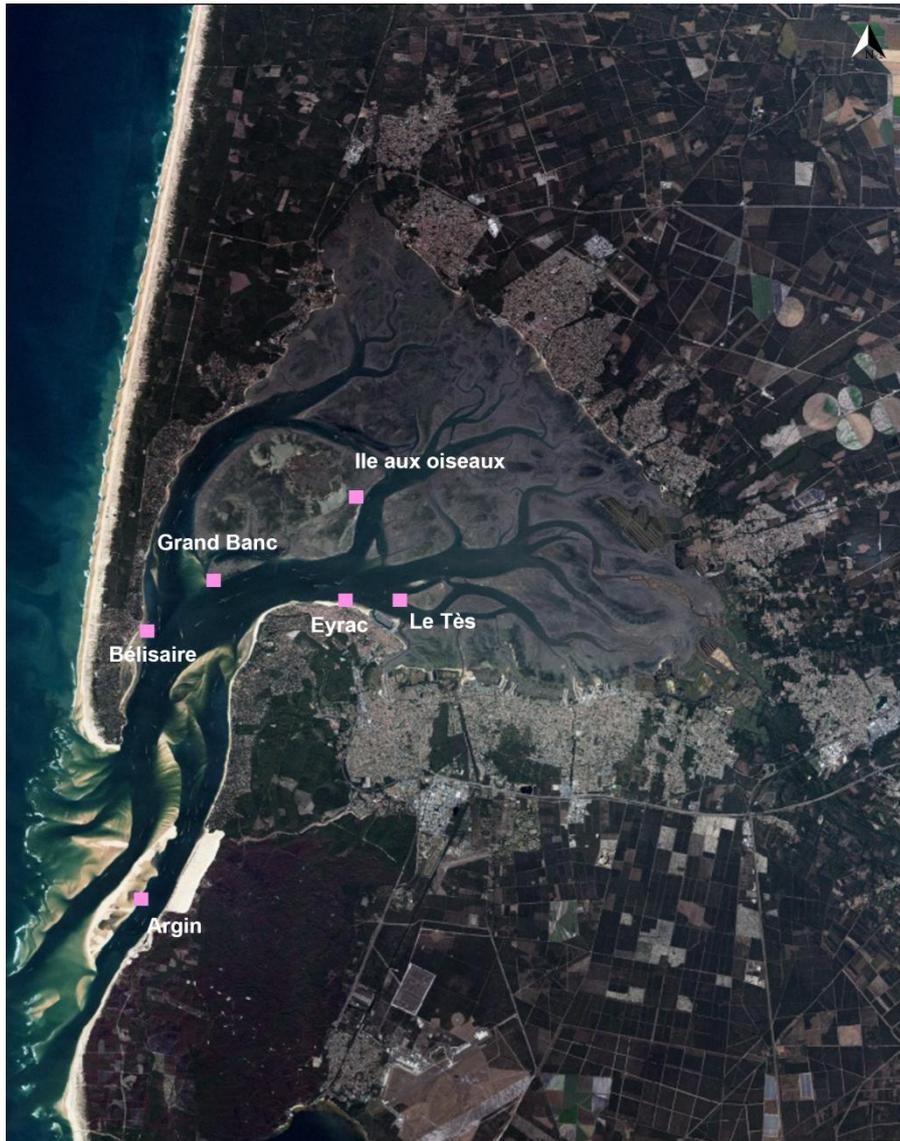


**Figure 8:** Représentation schématique des concentrations en cuivre (en mg/Kg de poids sec) dans les huîtres sauvages échantillonnées dans le cadre du programme FELIBA en 2013

**Tableau 2** : Concentrations en cuivre (mg/Kg de poids sec) dans les huîtres sauvages échantillonnées dans le cadre du programme FELIBA en 2013.

Station	[Cu] mg/kg ps	Station	[Cu] mg/kg ps	Station	[Cu] mg/kg ps
1	254.5	26	294.4		
2	172.8	27	336.3	51	366.3
3	171.8	28	285.1	52	312.4
4	184.7	29	251.1	53	368.4
5	170.9	30	379.7	54	270.4
6	213.4	31	142.6	55	287.4
7	241.9	32	186.5	56	222.9
8	210.9	34	274.4	57	209.6
9	316.0	33	136.9	58	168.9
10	163.3	35	206.7	59	261.4
11	98.2	36	338.7	60	157.7
12	212.0	37	331.3	61	263.6
13	192.4	38	353.6	63	219.1
14	315.7	39	204.1	64	211.3
15	208.1	40	358.7	65	181.8
16	293.2	41	86.5	66	159.1
17	190.4	43	122.6	67	214.5
18	77.0	42	188.0	68	131.5
19	128.7	44	175.3	69	121.7
		45	111.2	70	135.8
21	107.2	46	98.0	71	140.3
22	87.0	47	83.1	72	105.6
23	113.8	48	425.1	73	173.6
24	186.3	49	210.6	74	77.6
25	73.0	50	467.7	75	98.9

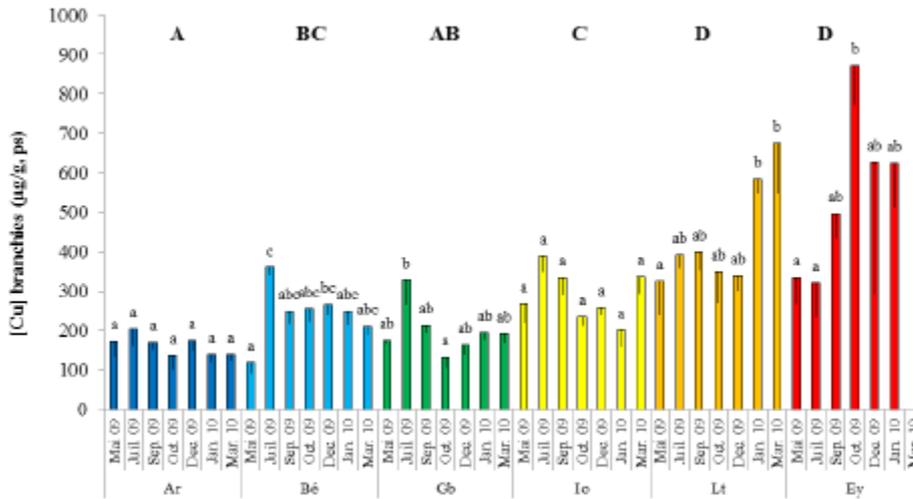
Ce gradient de contamination a également été mis en évidence à l'occasion de mesures réalisées dans le cadre des programmes régionaux OSQUAR I et II, et ASCOBAR à la fin des années 2000 (Bijoux, 2014). Cet auteur a mesuré les concentrations en contaminants, dont le cuivre, dans différents organes d'huîtres transplantées dans différents sites : Arguin (Ar), Bélisaire (Bé) Grand Banc (Gb), Ile aux Oiseaux (Io), Le Tès (Lt), Eyrac (Ey) (figure 9).



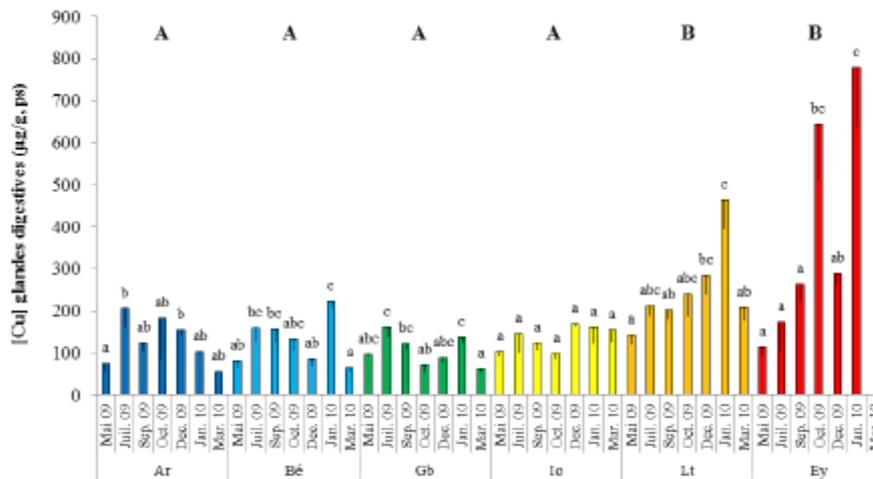
**Figure 9** : Localisation des sites de transplantation des huîtres dans le cadre des programmes OSQUAR I et II, et ASCOBAR à la fin des années 2000 (Bijoux, 2014).

Les résultats bruts de ces mesures sont présentés dans l'annexe 1.

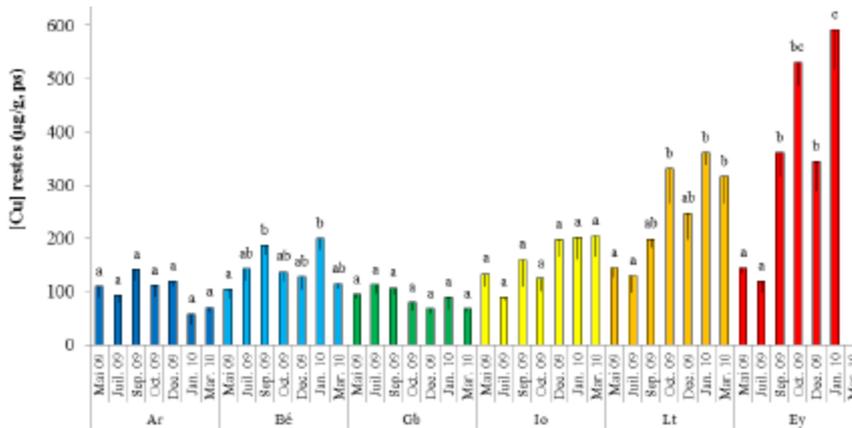
Cet auteur met clairement en évidence que la contamination en cuivre s'élève entre l'entrée et le fond de la Baie, avec des concentrations particulièrement élevées dans les branchies, comme l'indiquent les figures 10, 11 et 12.



**Figure 10 :** Concentrations en cuivre ( $\mu\text{g/g}$  de poids sec) mesurées dans les branchies des huîtres prélevées entre mai 2009 et mars 2010 (Bijoux, 2014).

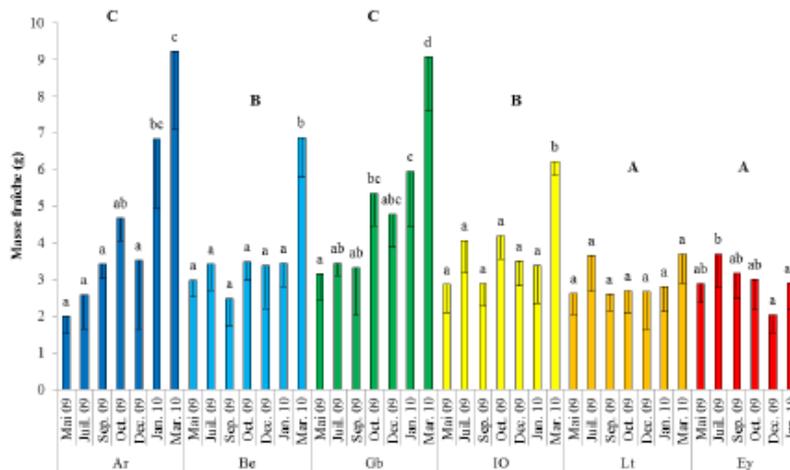


**Figure 11 :** Concentrations en cuivre ( $\mu\text{g/g}$  de poids sec) mesurées dans les glandes digestives des huîtres prélevées entre mai 2009 et mars 2010 (Bijoux, 2014).



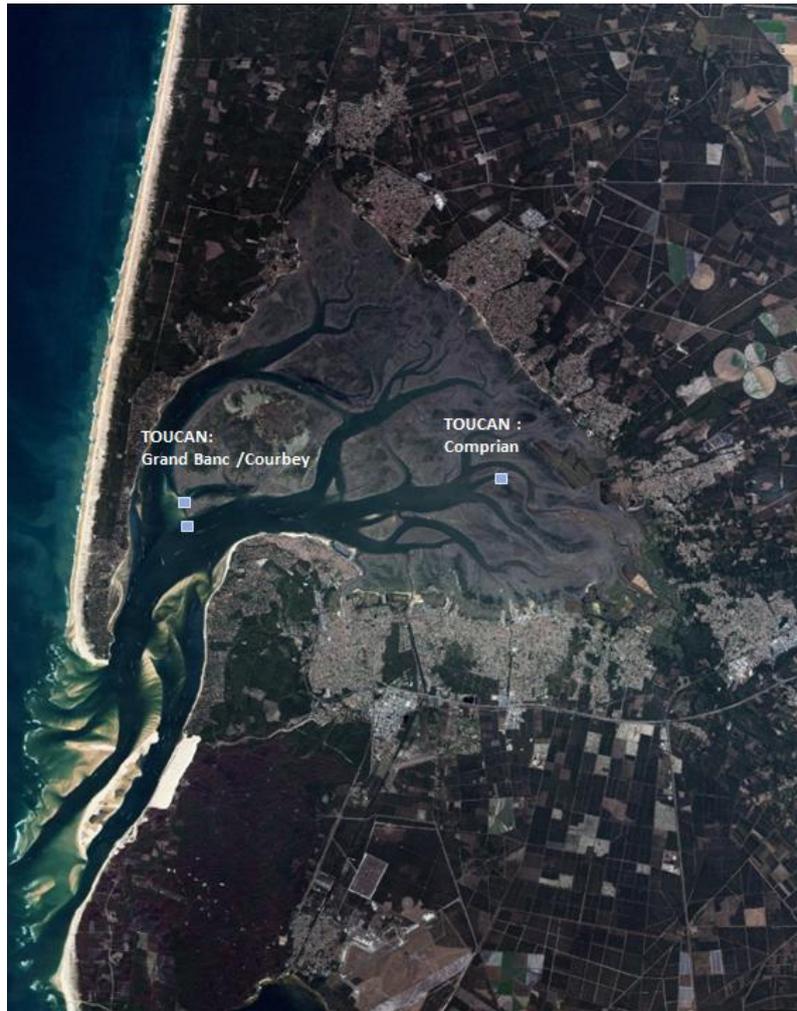
**Figure 12:** Concentrations en cuivre ( $\mu\text{g/g}$  de poids sec) mesurées dans les restes des corps mous des huîtres prélevées entre mai 2009 et mars 2010 (Bijoux, 2014).

Il importe de souligner que les huîtres transplantées dans les différents sites ont présenté des croissances (en termes de quantité de chair) très différentes selon les sites, selon un gradient globalement inverse à celui de la contamination par le cuivre (Figure 13).



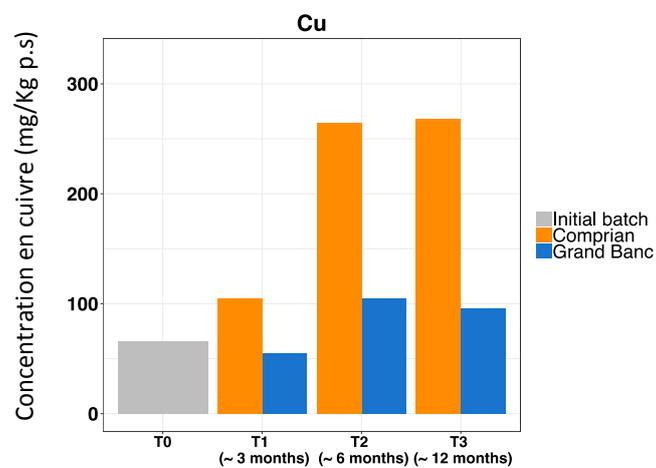
**Figure 13 :** Masses des corps mous (g poids frais) des huîtres prélevées entre mai 2009 et mars 2010 (Bijoux, 2014).

Ce même gradient de contamination par les métaux (dont le cuivre) a encore été mis en évidence, dans le cadre du programme **TOUCAN** (Chouvelon *et al.*, 2022) à la fin des années 2010, dans des huîtres provenant d'un site peu contaminé (Banc d'Arguin) et transplantées dans deux sites, l'un situé dans la partie orientale du Bassin (« Comprian »), l'autre dans une zone plus océanique (« Grand Banc ») (Figure 14).



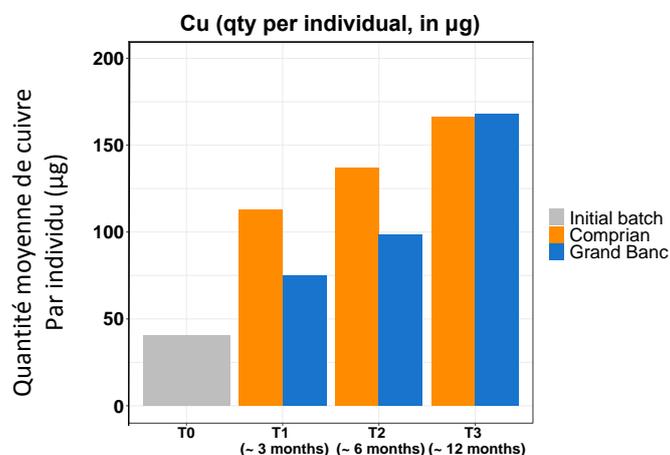
**Figure 14:** Localisation des points d'échantillonnage du programme TOUCAN.

Cette forte gradation apparaît lorsque les concentrations sont exprimées en masse de cuivre par masse de poids sec de chair, unité utilisée pour exprimer les concentrations mesurées dans le cadre du ROCCH (Figure 15).



**Figure 15:** Concentration en cuivre (mg/kg de poids sec) dans les huîtres transplantées (Chouvelon *et al.*, 2022).

Il est intéressant de noter que, lorsque les concentrations en métal dans ces deux lots d'huîtres transplantées sont exprimées en termes de teneur en cuivre par huître, cette disparité entre les deux sites n'existe plus au bout d'un an (Figure 16).

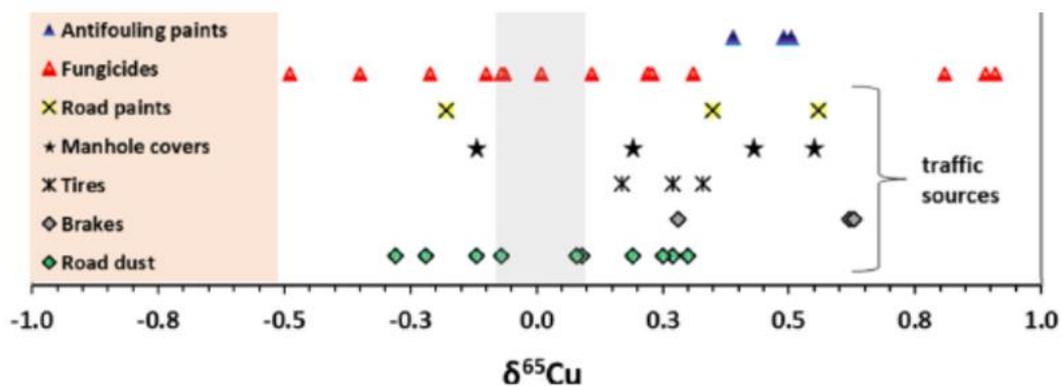


**Figure 16:** Quantité moyenne de cuivre par individu pour les huîtres transplantées (Chouvelon *et al.*, 2022).

Ce phénomène s'explique par le fait qu'après leur séjour d'un an (de mars 2017 à mars 2018) dans les sites de transplantation, le poids de chair individuel des huîtres a beaucoup plus augmenté à Grand Banc (passant de 0,62 à 1,75 g poids sec) qu'à Comprian (passant de 0,62 à 0,62 g poids sec !). Ainsi, le cuivre accumulé par une huître transplantée à de Grand Banc sera plus « dilué » dans ses chairs que celui accumulé dans une huître placée à Comprian. Cette différence entre les sites est également illustrée par le fait qu'après un an de transplantation, l'indice de condition des huîtres de Comprian est deux fois plus faible que celui de Grand Banc.

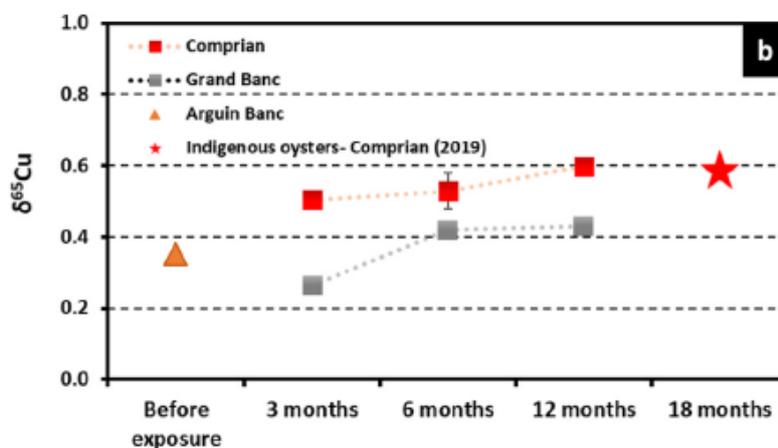
Ces conclusions peuvent sans doute également s'appliquer aux résultats de la fin des années 2010 rapportés par Bijoux (2014).

La question relative à l'origine du cuivre accumulé par les huîtres de ces deux sites arcachonnais a été abordée dans une étude réalisée par Araujo *et al.* (2021), basée sur la mesure de leur composition isotopique en ce métal. En effet, ces auteurs indiquent que, dans une certaine mesure, cet indicateur permet de distinguer les sources naturelles et anthropiques du métal accumulé par les mollusques : alors que le cuivre naturel (croûte terrestre) présente un  $\delta^{65}\text{Cu}$  proche de 0‰, les différentes sources anthropiques présentent des signatures isotopiques (ratio entre les isotopes d'un même élément chimique) différentes comme présenté dans la figure 17.

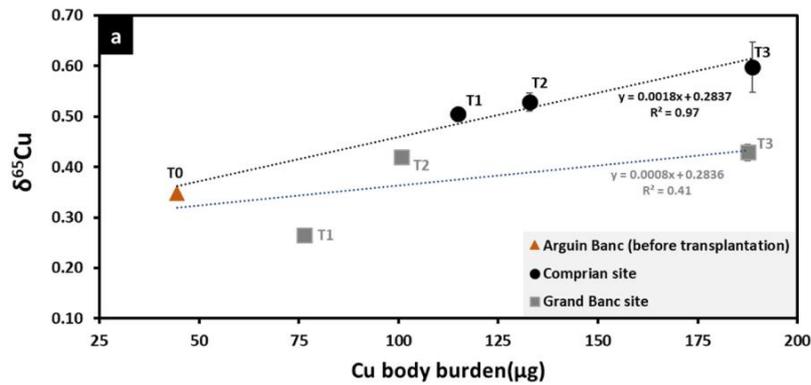


**Figure 17 :** Revue bibliographique des signatures isotopiques  $\delta^{65}\text{Cu}$  de différentes sources anthropiques (et naturelles : barre grise) (Araujo *et al.*, 2021). (Antifouling paints : peintures antisalissures ; fungicides : fongicides ; road paints : peintures routières ; manhole covers : couvercles de regard ; tires : pneus ; brakes : freins ; road dust : poussière des routes ; traffic sources : sources liées au trafic routier).

Au cours de l'expérience de transplantation des huîtres provenant du Banc d'Arguin vers les sites de Grand Banc et Comprian, le  $\delta^{65}\text{Cu}$  des huîtres augmente, pour atteindre des niveaux plus élevés sur le site de Comprian, indiquant que le cuivre présent dans le fond du Bassin d'Arcachon a une origine différente de celui des zones océaniques (Figures 18 et 19).

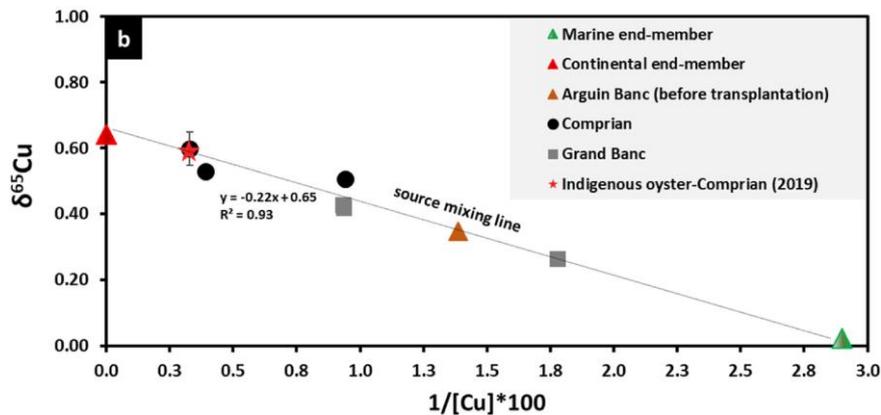


**Figure 18:** Evolution temporelle du  $\delta^{65}\text{Cu}$  (‰) des huîtres avant (Arguin) et pendant les mois suivant la transplantation sur les deux sites. La valeur représentée par l'étoile rouge correspond à l'échantillon ROCCH récolté en 2019 sur le site de Comprian (Araujo *et al.*, 2021).



**Figure 19** : Variation du  $\delta^{65}\text{Cu}$  (‰) en fonction de la quantité de cuivre accumulé par huître au cours de la transplantation (Araujo *et al.*, 2021).

Finalement, les auteurs parviennent à modéliser le lien entre les concentrations en cuivre et la composition isotopique des échantillons. Ce modèle dit « de mélange » prend en compte pour ses valeurs extrêmes des données du ROCCH (valeur maximale) et de la littérature (valeur minimale) comme présenté dans la Figure 20.



**Figure 20**: Modèle de mélange binaire basé sur la régression linéaire des échantillons d'huîtres transplantées (Araujo *et al.*, 2021).

Ils déterminent ainsi que 92% du cuivre présent dans les huîtres de Comprian au bout d'un an de transplantation est d'origine « continentale », ce pourcentage s'élevant seulement à 65% dans les huîtres de Grand Banc.

Comme présenté dans la figure 17, et souligné par Araujo *et al.* (2021), la plupart des sources anthropiques du cuivre présentent des valeurs de  $\delta^{65}\text{Cu}$  contrastées avec les valeurs « naturelles ». C'est notamment le cas du cuivre contenu dans les peintures antisalissures, avec des valeurs moyennes de +0,54 ‰ (Briant *et al.*, 2022), mais également des sources routières (freins +0,39 ‰, pneus -0,29 ‰...) (Jeong *et al.*, 2022) ou fongicides.

#### En conclusion :

Les concentrations en cuivre dans les huîtres sauvages de la zone orientale du Bassin d'Arcachon ont augmenté au cours du temps et sont actuellement parmi les dix plus élevées mesurées sur la côte atlantique. Dans la zone plus océanique, on n'observe pas cette élévation et les concentrations y sont globalement faibles vis-à-vis de celles mesurées sur les autres sites du ROCCH. Dès lors, on peut considérer comme probable que cette contamination provient de sources continentales et/ou intra bassin, les contaminants demeurant à une concentration élevée pendant un temps plus long dans les zones internes que sur les sites plus océaniques. A priori, ces observations pourraient laisser à penser que les apports de cuivre dans l'environnement ont augmenté. Cette conclusion sera discutée par la suite, à la lumière des observations réalisées sur l'évolution d'autres paramètres du milieu.

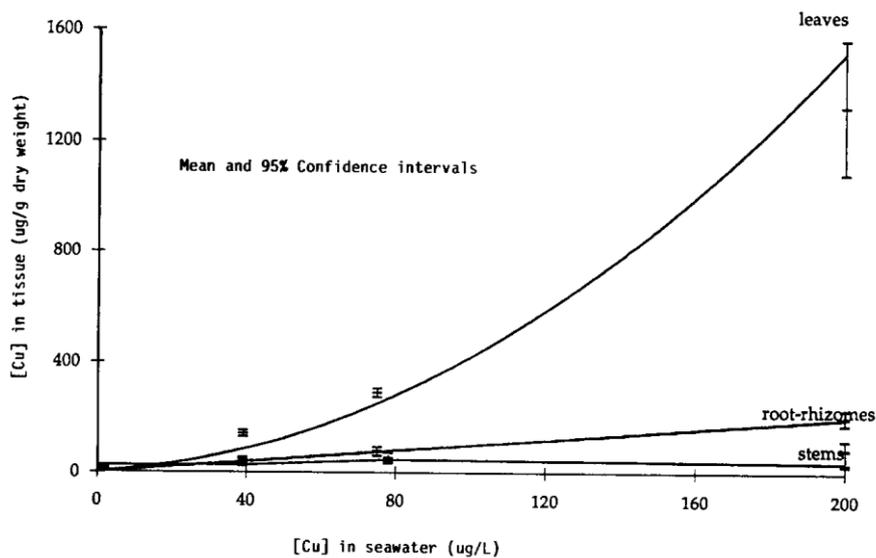
## 2.2. Flore marine

Les végétaux absorbent le cuivre sous sa forme biodisponible, c'est-à-dire principalement sous sa forme dissoute dans l'environnement aquatique. Cette accumulation débute par une phase d'adsorption à la surface des cellules, phénomène généralement assez rapide, suivi par une phase d'accumulation dans les cellules (Geddie et Hall, 2019).

### 2.2.1. Zostères

Les zostères accumulent les métaux à la fois par les feuilles et les organes souterrains, notamment les racines. De nombreux auteurs considèrent qu'elles constituent, notamment au niveau de leurs feuilles, de bons bioindicateurs de la concentration en cuivre dans l'eau (voir références dans Skillington *et al.*, 2020 et Govers *et al.*, 2014), et ceci d'autant plus que, d'après les résultats de travaux expérimentaux, cette bioaccumulation ne semble pas dépendante des facteurs du milieu (salinité, pH, température, éclaircissement).

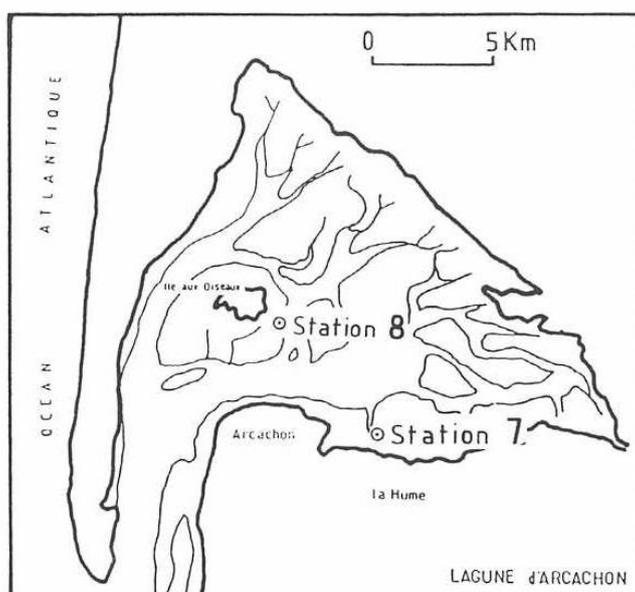
Un exemple de cette faculté des feuilles à accumuler le cuivre présent dans l'eau environnante est présentée dans la figure 21, extraite des travaux expérimentaux de Carter et Eriksen (1992).



**Figure 21:** Evolution de la concentration en cuivre dans les feuilles de zostère (*Zostera muelleri*) en fonction de la concentration dans l'eau (Carter et Eriksen, 1992).

On dispose de quelques données historiques sur la contamination en cuivre des zostères dans le Bassin d'Arcachon. Les résultats présentés ici sont issus de la thèse de Wasserman (1990), parmi lesquels nous avons exclusivement retenus les données concernant les différents organes des plantes (feuilles et rhizomes + racines). En effet, dans certains cas, cet auteur ne précise pas si les analyses ont été réalisées sur tout ou une partie de la plante, ce qui rend impossible la comparaison avec les valeurs de la littérature. Tel est malheureusement le cas pour les résultats publiés par Dumon *et al.* (1994), qui ne seront donc pas présentés ici.

En janvier et septembre 1987, Wasserman (1990) a échantillonné les zostères naines de deux estrans, l'un situé au large de la Hume, l'autre à l'est de l'île aux Oiseaux (Figure 22). Sur chaque site et à chaque date, trois échantillons ont été récoltés et analysés.



**Figure 22:** Localisation des stations de prélèvements (Wasserman, 1990).

Le tableau 3 regroupe les concentrations en cuivre mesurées dans les différents organes des zostères au cours de ces campagnes.

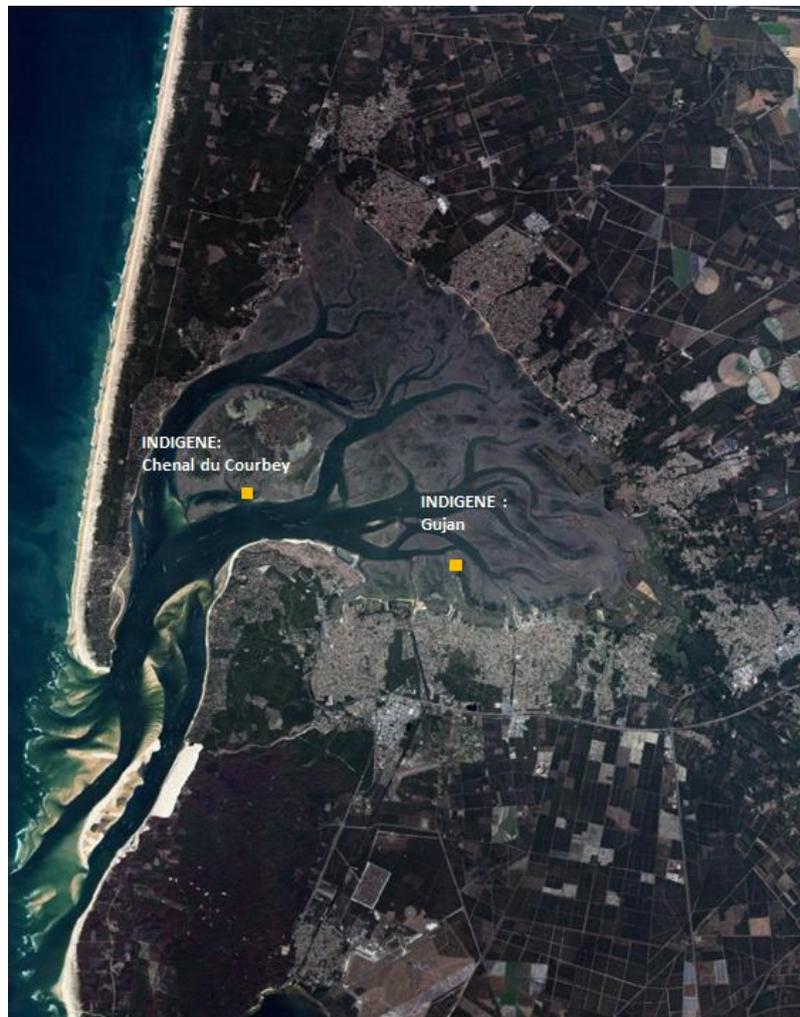
**Tableau 3:** Concentrations moyennes en cuivre (mg/Kg de poids sec) dans les zostères naines de deux sites intertidaux en 1987 (Wasserman, 1990).

La Hume : zone intertidale		Concentration en cuivre (mg/Kg p.s.) (moyenne (écart-type))	
Espèce	Organe	Janvier 1987	Septembre 1987
<i>Zostera noltei</i>	Feuilles et gaines (n = 3)	9,1 (2,3)	2,0 (0,4)
	Rhizomes et racines (n = 3)	9,7 (2,4)	4,3 (1,1)

Ile aux Oiseaux ouest : zone intertidale		Concentration en cuivre (mg/Kg p.s.) (moyenne (écart-type))	
Espèce	Organe	Janvier 1987	Septembre 1987
<i>Zostera noltei</i>	Feuilles et gaines (n = 3)	10,0 (1,5)	2,3 (0,7)
	Rhizomes et racines (n = 3)	14,1 (1,2)	1,5 (0,2)

Cet auteur n'observe pas de différences marquées de la contamination des zostères par le cuivre entre les deux sites. Par ailleurs, sur les deux points échantillonnés, les concentrations en cuivre sont sensiblement plus élevées en hiver qu'à la fin de l'été. Comme ces deux saisons s'avèrent être respectivement celles où l'on mesure les minima et les maxima des taux de renouvellement des feuilles et de la production des zostères (Ribaud *et al.*, 2016), on peut suspecter que cette saisonnalité de la contamination des plantes est, au moins en partie, plus déterminée par ce rythme biologique que par une saisonnalité des apports.

En 2021, dans le cadre du programme INDIGENE (Ifremer) visant notamment à caractériser la contamination chimique des herbiers de zostères du littoral français, les deux espèces ont été échantillonnées à deux reprises (printemps et automne), sur deux sites du Bassin, l'un plutôt océanique et abritant un herbier de zostères marines (Chenal du Courbey), l'autre plus interne (Gujan), assez proche de l'estran de la Hume échantillonné précédemment dans lequel seules les zostères naines ont été étudiées (Figure 23).



**Figure 23:** Localisation des points d'échantillonnage de zostères du programme INDIGENE.

Les résultats obtenus sur les échantillons prélevés dans ce cadre sont présentés dans le tableau 4.

**Tableau 4:** Concentrations en cuivre (mg/Kg de poids sec) dans les zostères de deux sites en 2021 (Programme INDIGENE - données non publiées).

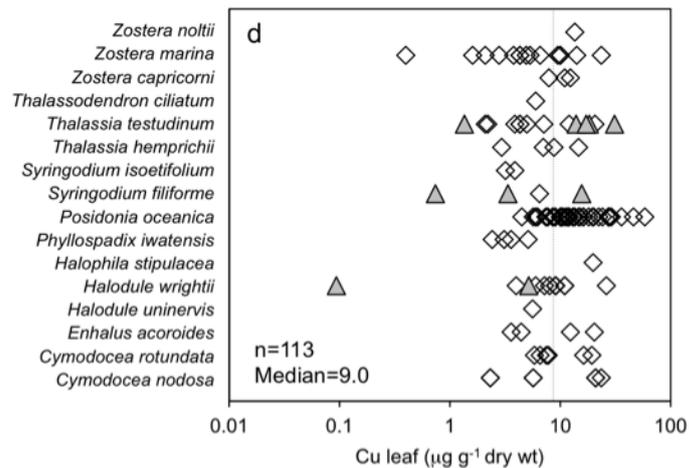
<b>Chenal du Courbey : zone subtidale</b>		<b>Concentration en cuivre (mg/Kg p.s.) (moyenne (écart-type))</b>	
Espèce	Organe	Début Mai 2021	Mi-Octobre 2021
<i>Zostera marina</i>	Feuilles et gaines (n = 3)	6,22 (0,85)	7,74 (0,44)
	Rhizomes et racines (n = 3)	6,07 (0,39)	8,80 (5,78)

<b>Gujan : zone intertidale</b>		<b>Concentration en cuivre (mg/Kg p.s.) (moyenne (écart-type))</b>	
Espèce	organe	Fin avril 2021	Mi-Octobre 2021
<i>Zostera noltei</i>	Feuilles et gaines (n = 3)	7,96 (0,42)	7,47 (1,09)
	Rhizomes et racines (n = 3)	8,96 (0,79)	6,71 (1,08)

A priori, et contrairement à ce que l'on observe pour les huîtres sauvages, on n'observe pas de plus fortes concentrations en cuivre en 2021 qu'à la fin des années 1980. Par ailleurs, mais cette observation doit être relativisée s'agissant de deux espèces différentes, on n'observe pas de gradient marqué de concentration entre le site « océanique » et celui qui est plus interne. Enfin, sur la base des deux campagnes d'échantillonnage réalisées, il est impossible de mettre en évidence un rythme saisonnier dans l'évolution de ces concentrations, contrairement à ce qui a été observé pour *Zostera marina*, dans un fjord danois, par Lyngby et Brix (1982), avec des concentrations maximales en hiver et minimales en été, cette saisonnalité étant alors attribuée par une dilution liée au taux de croissance des plantes.

Ces données n'étant pas encore publiées, nous ne présentons pas ici les résultats de concentrations en cuivre obtenus sur les autres sites échantillonnés dans le cadre du programme INDIGENE (Lagune de Thau, Rade de Brest, Golfe du Morbihan, Ile Molène). Cependant, on peut d'ores et déjà signaler que les concentrations en cuivre ne sont pas plus élevées dans les zostères d'Arcachon que dans les autres sites.

Les données arcachonnaises peuvent également être comparées avec celles qui sont rassemblées dans la synthèse à une échelle mondiale réalisée par Govers *et al.* (2014) concernant les niveaux de métaux traces dans les feuilles des phanérogames marines (47 études analysées) (Figure 24).



**Figure 24:** Concentrations en cuivre ( $\mu\text{g/g}$  de poids sec) dans les feuilles de phanérogames marines (Govers *et al.*, 2014).

L'unique valeur rapportée pour *Zostera noltei* est proche de celle mesurée sur le site de Gujan en 2021. Celles rapportées pour *Zostera marina* sont très variables selon les sites, avec, en majorité des valeurs du même ordre que celles mesurées à Arcachon. La comparaison des valeurs arcachonnaises avec celles rassemblées par Lewis et Devereux (2009) (Annexe 2) pour différentes espèces de phanérogames marines permet d'aboutir aux mêmes conclusions.

**En conclusion :**

**Les concentrations en cuivre mesurées dans les zostères du Bassin d'Arcachon ne sont pas particulièrement élevées par rapport à celles des autres herbiers de zostères, aussi bien à l'échelle nationale qu'internationale. En ce qui concerne les zostères naines, elles ne semblent pas avoir augmenté entre la fin des années 1980 et la période actuelle. Par ailleurs, au regard des données dont on dispose, on n'observe pas de gradient marqué pour cet élément de l'entrée vers le fond du Bassin.**

De nouvelles données concernant la contamination métallique des feuilles de zostères marines de différents sites du Bassin ont récemment été acquises par le Parc naturel marin du Bassin d'Arcachon. Ces données viendront s'ajouter aux précédentes et permettront de compléter nos connaissances sur la variabilité spatio-temporelle de la contamination des plantes par le cuivre.

**2.2.2. Macroalgues**

A notre connaissance, une seule étude a été consacrée à caractériser la contamination métallique des macroalgues dans le Bassin d'Arcachon. En mai et septembre 1987, Dumon *et al.* (1994) ont récoltés les thalles de plusieurs espèces de macroalgues se développant sur les estrans de la Hume et y ont recherché certains métaux. Leurs résultats sont présentés dans le tableau 5.

**Tableau 5** : Concentrations moyennes en cuivre (mg/Kg de poids sec) dans différentes espèces de macroalgues (Dumon *et al.*, 1994).

La Hume : zone intertidale	Concentration en cuivre (mg/Kg p.s.) (moyenne)	
	Mai 1987	Septembre 1987
<b>Algues Chlorophycées</b>		
<i>Ulva sp.</i>	13	29
<i>Enteromorpha sp.</i>	12	20
<i>Bryopsis sp.</i>	10	15
<b>Algues Rhodophycées</b>		
<i>Aglaothamnion sp.</i>	9	n.d.
<i>Gracilaria sp.</i>	0.1	0.1
<i>Polysiphonia sp.</i>	24	23
<b>Algues Pheophycées</b>		
<i>Fucus sp.</i>	5	12
<i>Sargassum sp.</i>	0.1	0.1

Globalement, à l'inverse de ce que ces auteurs observaient pour les zostères, ces auteurs mesurent des concentrations en cuivre deux fois plus élevées en septembre qu'en mai dans les algues vertes (Chlorophycées) et les *Fucus*.

Les concentrations mesurées dans les entéromorphes du site de la Hume à la fin des années 1980 apparaissent plus élevées que celles détectées dans les années 2000 dans le sud de la Baltique, qui présentaient des concentrations comprises entre 2,34 et 11,60 mg/Kg de poids sec, avec un maximum mesuré dans le golfe de Gdansk, fortement soumis à des apports anthropiques (Zbikowski *et al.*, 2006).

Pour les ulves, les concentrations en cuivre des algues de la Hume sont également plus élevées que celles mesurées dans l'estuaire de la Neva en juillet 2012 par Gubelit *et al.* (2016) avec des concentrations comprises entre 4,00 et 15,45 mg/Kg poids sec. Pour ce genre, elles sont cependant du même ordre que celles mesurées en 1999 dans la lagune de Venise, avec des concentrations comprises entre 4 et 29 mg/Kg poids sec (Caliceti *et al.*, 2002). Dans cette même lagune, les concentrations mesurées dans les *Fucus* sont également assez proches de celles mesurées à la Hume, avec des concentrations comprises entre 5 et 10 mg/Kg poids sec. En comparant ces concentrations à celles mesurées dans les algues issues de zones non polluées, Caliceti *et al.* (2002) considèrent que ces niveaux de concentrations en cuivre sont typiques d'environnement pollués.

**En conclusion :**

**D'après les données anciennes (fin des années 1980) dont on dispose, les ulves, entéromorphes et *Fucus* de l'estran de la Hume auraient alors présenté des concentrations en cuivre typiques de zones soumises à une contamination élevée (du même ordre que la lagune de Venise). Dans le futur, il sera intéressant de vérifier si ces niveaux sont effectivement importants et de caractériser leur variabilité spatiale.**

### 2.3. La colonne d'eau

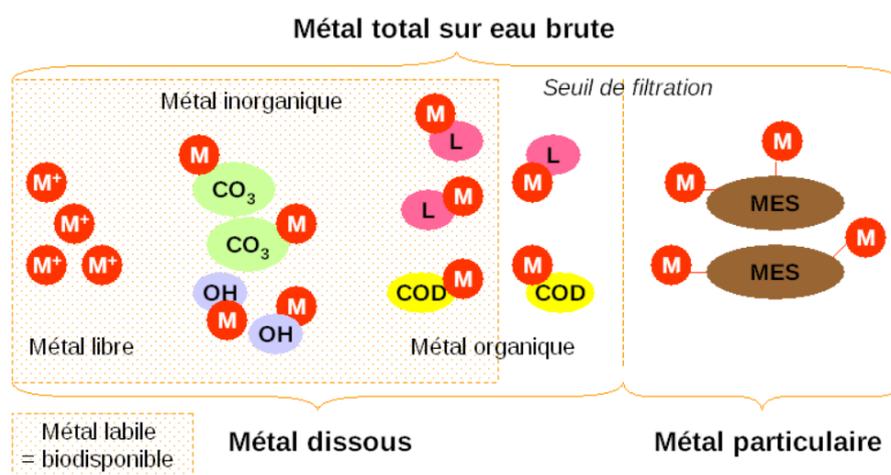
Les métaux, dont le cuivre, se trouvent sous différentes formes (fraction particulaire, dissoute, libre, labile, ...) dans le milieu aquatique. Ces différentes fractions conditionnent leur biodisponibilité (possibilité qu'un contaminant soit assimilé et/ou adsorbé par/sur un organisme vivant) et donc leur potentielle toxicité pour les organismes aquatiques.

Les différentes fractions sont échantillonnées de la manière suivante :

- la filtration (0,45 µm) permet de séparer les métaux dissous des métaux associés aux matières en suspension (particulaires) ;

- au sein de la fraction dissoute, la technique d'échantillonnage par capteur DGT ou Gradient de Diffusion en Couche Mince (cf. chapitre 2.3.2) permet de séparer *in situ* les métaux dissous labiles, c'est-à-dire l'ion libre, les complexes minéraux (inorganiques), et les complexes organiques peu stables.

La figure 25 permet de positionner ces différentes fractions pour le cas du cuivre. On considère que les métaux labiles mesurés par les DGT constituent une estimation de la fraction biodisponible des métaux (Amato et al. 2018). Celle-ci varie cependant selon le type d'organisme et le niveau de contamination.



**Figure 25** : Les différentes fractions du cuivre dans un système aquatique (DRIEE Ile de France, 2013<sup>8</sup>)

On notera que la concentration en cuivre particulaire peut être exprimée en µg/g de particule sèche ou en µg/L lorsque la concentration en matière en suspension (MES) de l'échantillon est connue. Elle est alors dépendante à la fois de la concentration en cuivre par unité de poids sec des particules en suspension dans l'eau mais aussi du taux de matière en suspension (MES) dans l'échantillon. Une forte valeur de cuivre particulaire peut alors être expliquée par une forte contamination des particules ou par une forte turbidité de l'eau.

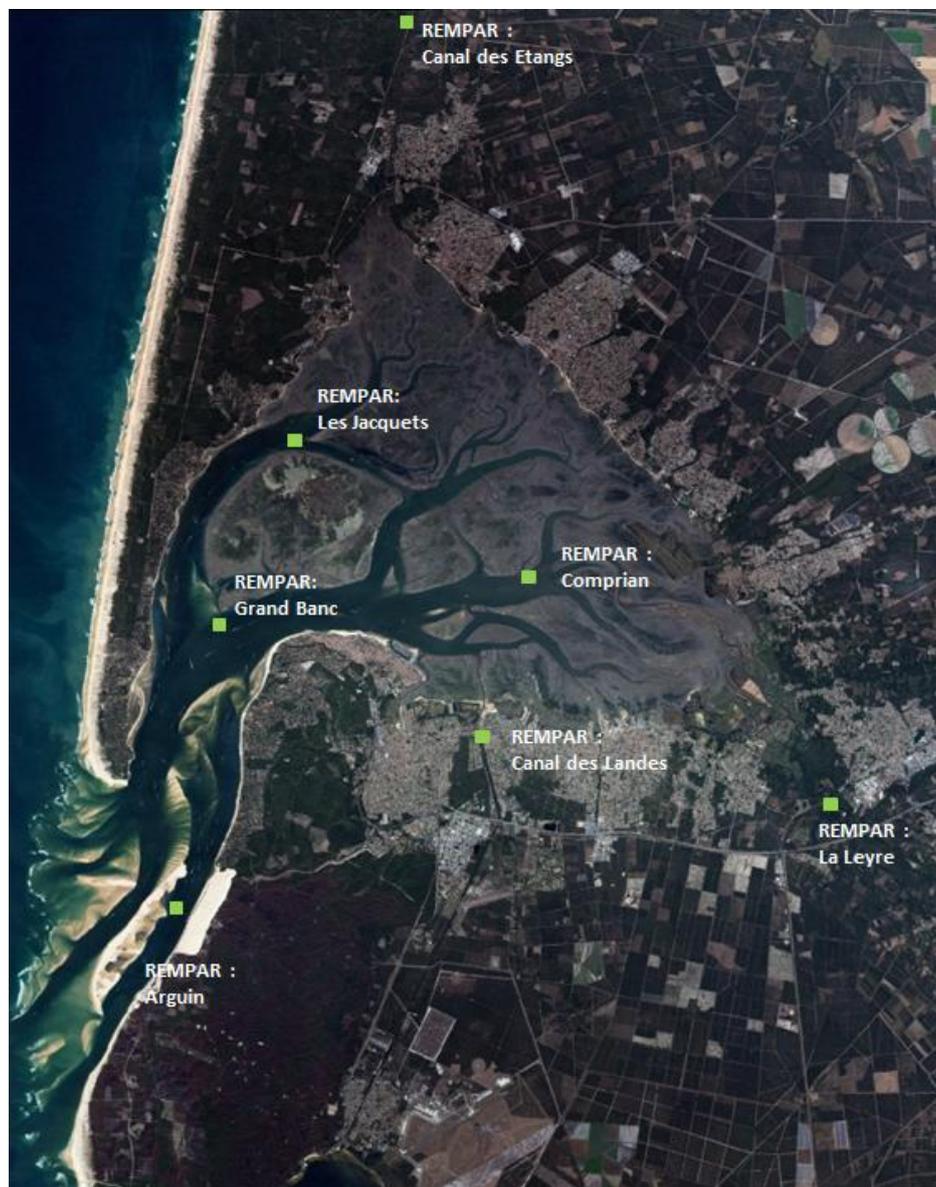
Dans le cadre du réseau REMPARG assuré par le SIBA, un suivi du cuivre dans l'eau est assuré en différents points du Bassin et dans ses tributaires (figure 26), selon deux stratégies : (1)

<sup>8</sup> Voir également :

[https://www.ineris.fr/sites/ineris.fr/files/contribution/Documents/03\\_0693\\_Rapp\\_Technique\\_biodisp\\_ecot.pdf](https://www.ineris.fr/sites/ineris.fr/files/contribution/Documents/03_0693_Rapp_Technique_biodisp_ecot.pdf)

prélèvements ponctuels (aux alentours de la basse mer) dans lesquels sont mesurées les concentrations en cuivre dissous et particulaire et les concentrations en MES à partir de 2013 ; (2) par immersion pendant 7 à 10 jours de capteurs passifs (DGT) à partir de 2016. Les analyses sont mises en œuvre par le Laboratoire Ultra Traces Analyses Aquitaine (UT2A). En ce qui concerne le cuivre dissous entrepris dans le cadre de ce suivi, il faut souligner que les équipements analytiques du laboratoire ont évolué à partir de 2016, permettant un dosage plus précis du cuivre en eau saline (ICP-MS à injection de type HMI). Ces changements peuvent entraîner un biais dans l'analyse de l'évolution temporelle, si bien que nous ne présenterons ici que les résultats obtenus avec cette dernière méthode analytique.

Il sera également ici fait référence aux résultats obtenus dans le cadre du programme TOUCAN (Chouvelon *et al.*, 2022), déjà évoqué dans le volet « huîtres » de ce rapport.



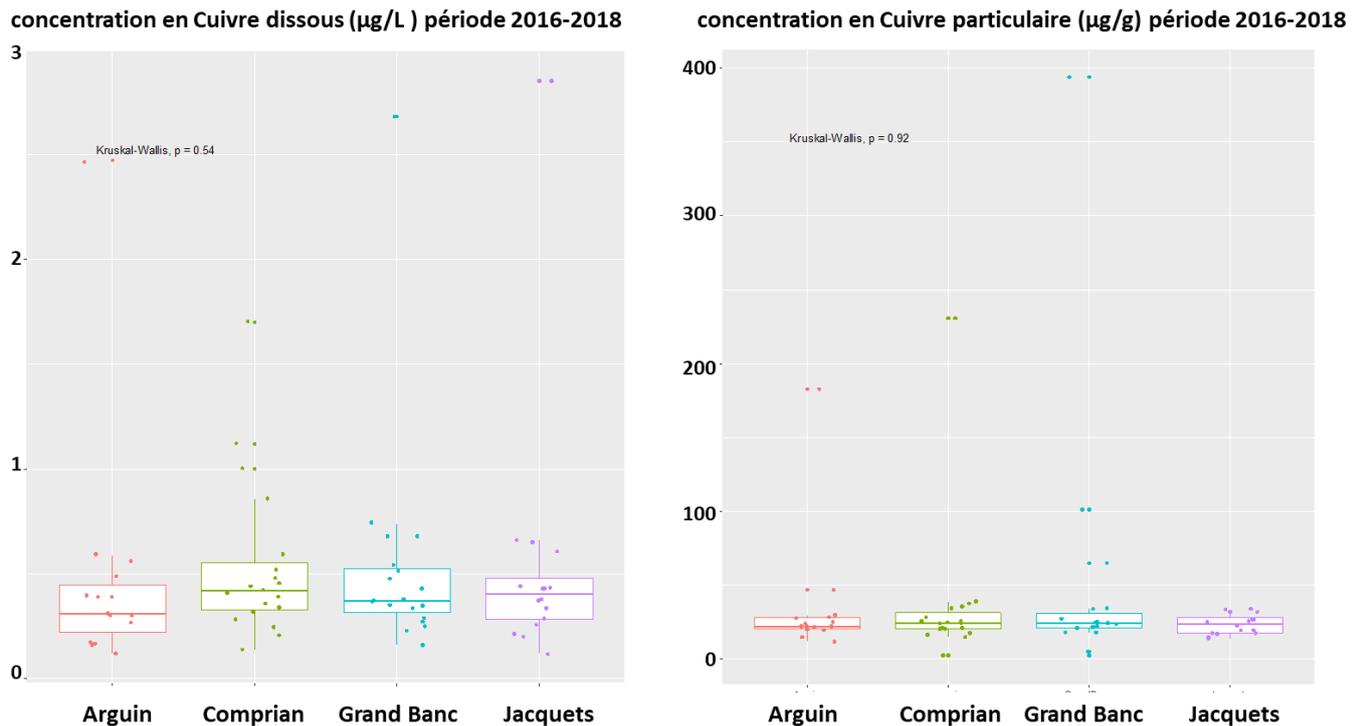
**Figure 26:** Localisation des points du REMPARG.

### 2.3.1. Cuivre dissous et particulaire

#### A. Dans les sites intra Bassin

Entre 2016 et 2018, 4 sites (Arguin Nord, Grand Banc, les Jacquets et Comprian) ont été suivis dans le cadre du REMPLAR, avec un prélèvement d'eau tous les deux mois, ce qui permet de comparer statistiquement les concentrations en cuivre sur ces différents sites (Figure 27).

#### Comparaison entre les sites



**Figure 27:** Comparaison des concentrations en cuivre dissous (à gauche, µg/L) et en cuivre particulaire (à droite, µg/g de poids sec) pour 4 sites du Bassin d'Arcachon (données REMPLAR 2016-2018)

Quoi que les concentrations en cuivre dissous soient globalement plus élevées à Comprian et plus faibles à Arguin, les moyennes sur cette période, aussi bien pour le cuivre dissous que sur le cuivre particulaire (en µg/g) n'apparaissent pas significativement différentes (test de Kruskal-Wallis > 0,05) entre les sites. Cette gradation n'apparaît pas en ce qui concerne le cuivre particulaire (Tableau 6).

**Tableau 6** : Concentrations en cuivre dissous / particulaire / total sur les 4 sites suivis par REMPLAR entre 2016 et 2018.

	Site	Arguin	Comprian	Grand Banc	Jacquets
<b>Dissous (µg/L)</b>	Moyenne	0,49	0,53	0,56	0,57
	Minimum	0,16	0,14	0,16	0,2
	Maximum	2,47	1,7	2,68	2,85
<b>Particulaire (µg/g p.s.)</b>	Moyenne	35,14	23,8	56,98	23
	Minimum	11,6	15	17,8	14
	Maximum	183	39,4	394	33,3
<b>Total (µg/L)</b> Calculé en utilisant les données de concentration en MES	Moyenne	0,70	1,39	0,78	0,74
	Minimum	0,27	0,23	0,2	0,39
	Maximum	2,54	8,40	2,88	3,10

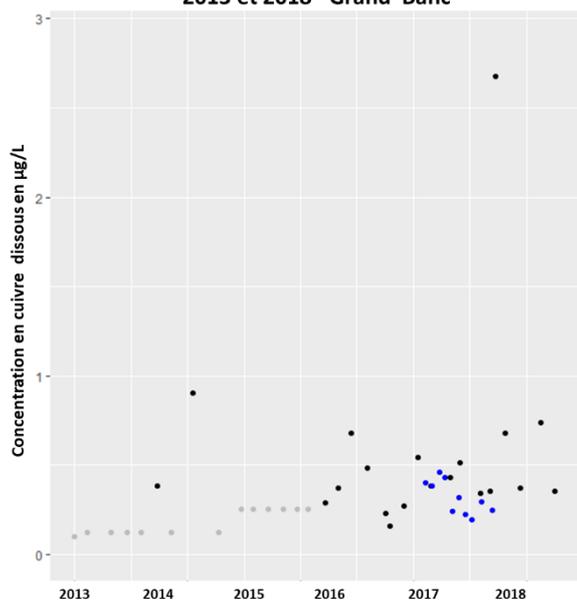
Le site d'Arguin, dont les eaux sont d'avantage renouvelées que les sites intra-bassin, présente néanmoins des concentrations en cuivre dissous et en cuivre particulaire similaires aux autres sites.

Le point « Jacquets » présente des valeurs minimales, moyennes et maximales légèrement plus élevées que les autres stations pour le cuivre dissous.

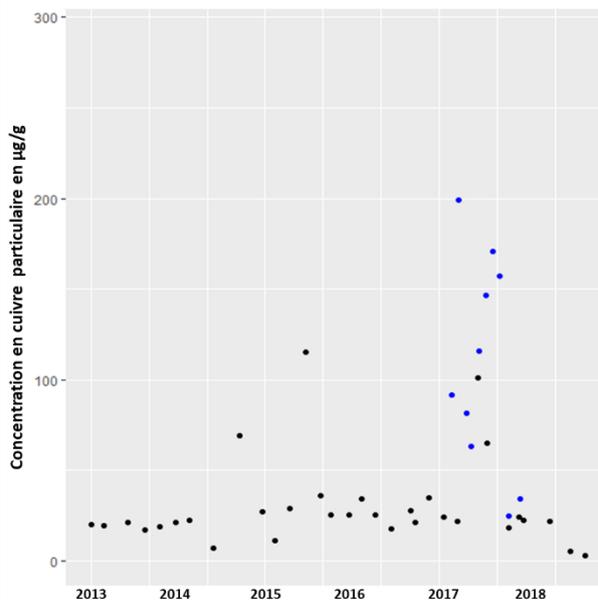
Le site de Comprian présente des niveaux équivalents aux autres sites. Sa concentration plus élevée en cuivre total est due à une plus forte concentration en matières en suspension (MES).

Les données acquises par le programme TOUCAN en 2017-2018 (Chouvelon *et al.*, 2022) sur les sites de Grand Banc et Comprian donnent des résultats cohérents avec ceux du suivi REMPLAR, pour le cuivre dissous sur les deux sites (Figure 28 gauche et Figure 30 gauche), et pour le cuivre particulaire à Comprian (Figure 30 droite). En revanche, les concentrations en cuivre mesurées dans le cadre de ce programme à Grand Banc étaient parfois plus élevées (printemps et hiver 2017) que celles habituellement observées dans le cadre du réseau REMPLAR (Figure 28 droite).

Evolution de la concentration en Cuivre dissous ( $\mu\text{g/L}$ ) entre 2013 et 2018 – Grand Banc

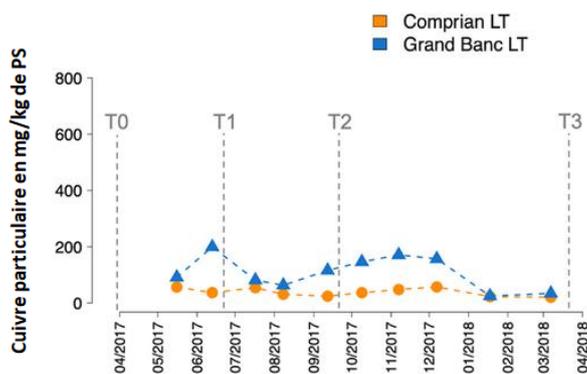


Evolution de la concentration en Cuivre particulaire ( $\mu\text{g/g}$ ) entre 2013 et 2018 – Grand Banc



**Figure 28:** Evolution de la concentration en cuivre dissous ( $\mu\text{g/L}$ , à gauche) et particulaire ( $\mu\text{g/g}$  de poids sec, à droite) à Grand Banc entre 2013 et 2021 dans le cadre du réseau REMPARG (points noirs) et du programme TOUCAN (points bleus). En grisé, les points inférieurs à la limite de quantification.

Ces auteurs observaient dans un certain nombre de cas de plus fortes concentrations en cuivre particulaire à Grand Banc qu'à Comprian (Figure 29).



**Figure 29:** Evolution de la concentration en cuivre particulaire ( $\mu\text{g/g}$  de poids sec) (Chouvelon *et al.*, 2022)

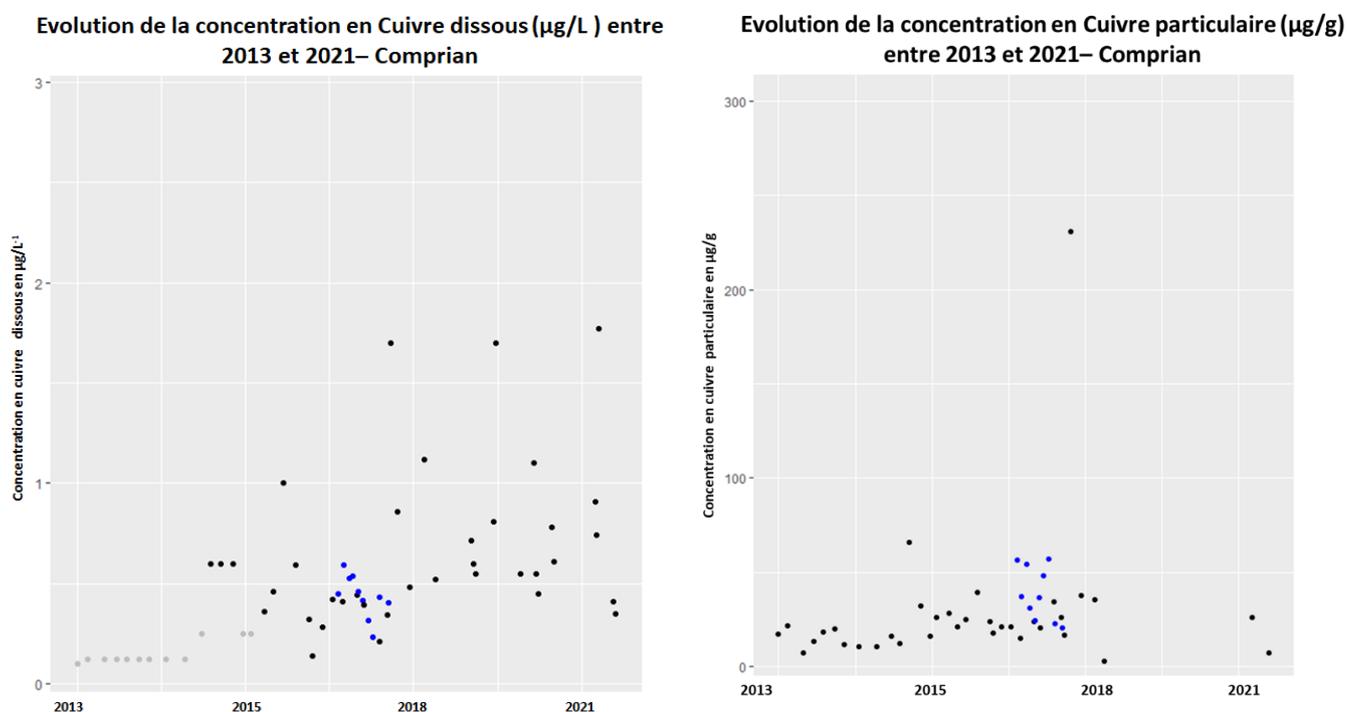
Toutefois, dès le début de l'année 2018, les concentrations en cuivre particulaire se sont fortement abaissées et les résultats issus des deux sources étaient équivalents, laissant à penser que les pics relevés en 2017 à Grand Banc constituaient un événement limité dans le temps. L'origine de ce phénomène n'a pu être identifiée.

Hall et Anderson (1999) ont réalisé une revue des données disponibles sur les concentrations en cuivre dissous dans les eaux marines (Annexe 3). Ils font état de concentrations moyennes du même ordre de grandeur que celles mesurées dans le bassin d’Arcachon, entre 0,5 et 0,7  $\mu\text{g/L}$  pour des environnements comme le Golfe de Finlande, le Golfe de Patras (Grèce) ou la Baie de Botnie (Finlande). En termes d’étendue de valeurs, les concentrations en cuivre dissous dans le Bassin sont du même ordre que celles mesurées dans l’estuaire de la Loire (0,15 - 3,7  $\mu\text{g/L}$  - *Projet RS2E-Osuna*, 2012 – 2014) ou dans la Baie du Lazaret à Toulon (0,35 - 1,48  $\mu\text{g/L}$  - *Projet Scottti* 2018) (Chouvelon, com. pers.). Par contre, les concentrations mesurées dans les matières en suspension de certaines zones du Bassin peuvent s’avérer plus élevées que dans l’estuaire de la Loire (5,2 – 67,4  $\text{mg/Kg p.s.}$ ) ou la rade de Toulon (9,9 – 93,0  $\text{mg/Kg p.s.}$ ).

### Evolution temporelle

Après 2018, le suivi s’est poursuivi pour les sites de Comprian et Les Jacquets (interruption entre 2018 et 2021 pour le cuivre particulaire), ce qui permet de s’intéresser aux évolutions temporelles sur ces 2 sites (figures 30 et 31).

Même si l’on écarte de l’analyse les données antérieures à 2016, une augmentation statistiquement significative apparaît sur les deux sites et de manière plus marquée sur le dissous que sur le particulaire. Cependant, au vu de la dispersion des points, l’acquisition d’une plus longue série temporelle est nécessaire pour confirmer cette tendance.



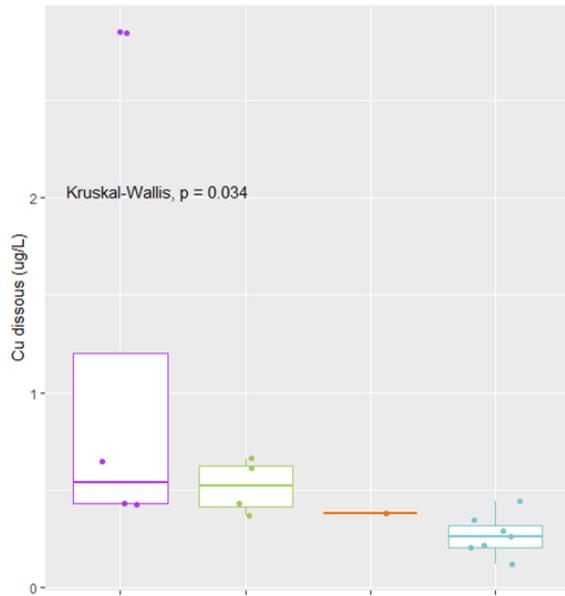
**Figure 30** : Evolution de la concentration en cuivre dissous ( $\mu\text{g/L}$ , à gauche) et particulaire ( $\mu\text{g/g}$  de poids sec, à droite) à Comprian entre 2013 et 2021. En grisé, les points inférieurs à la limite de quantification, en bleu les analyses réalisées dans le cadre du programme TOUCAN.



## Saisonnalité

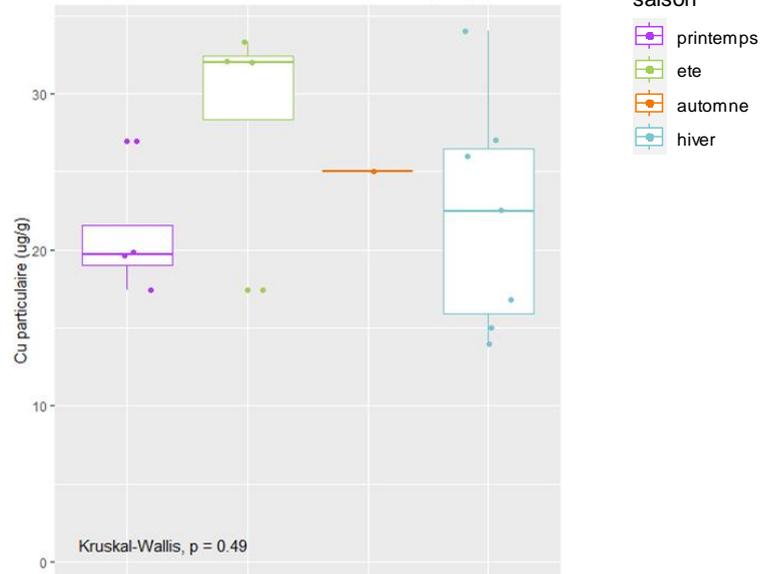
### Cuivre dissous ( $\mu\text{g/L}$ )

Jacquets



### Cuivre particulaire ( $\mu\text{g/g p.s.}$ )

Jacquets

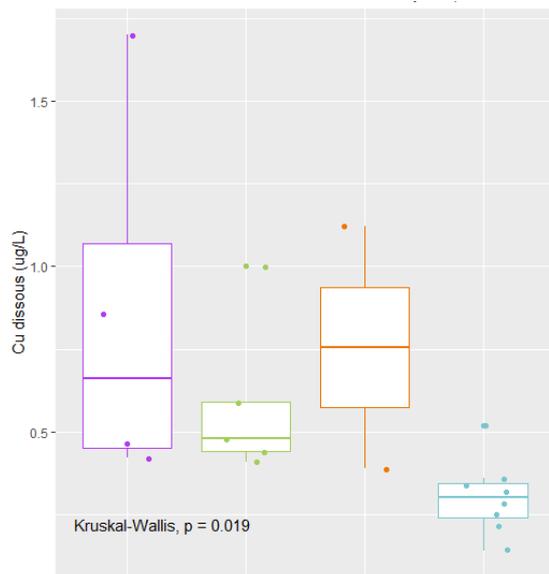


saison

- printemps
- ete
- automne
- hiver

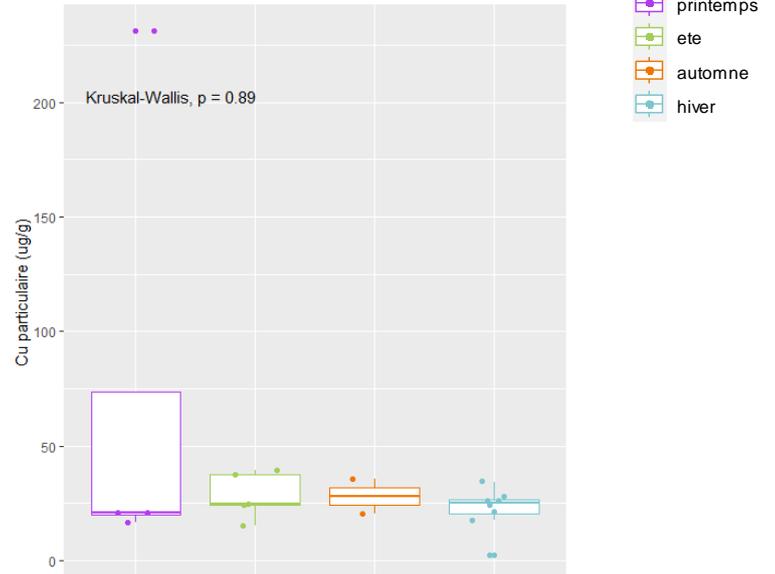
### Cuivre dissous ( $\mu\text{g/L}$ )

Comprian



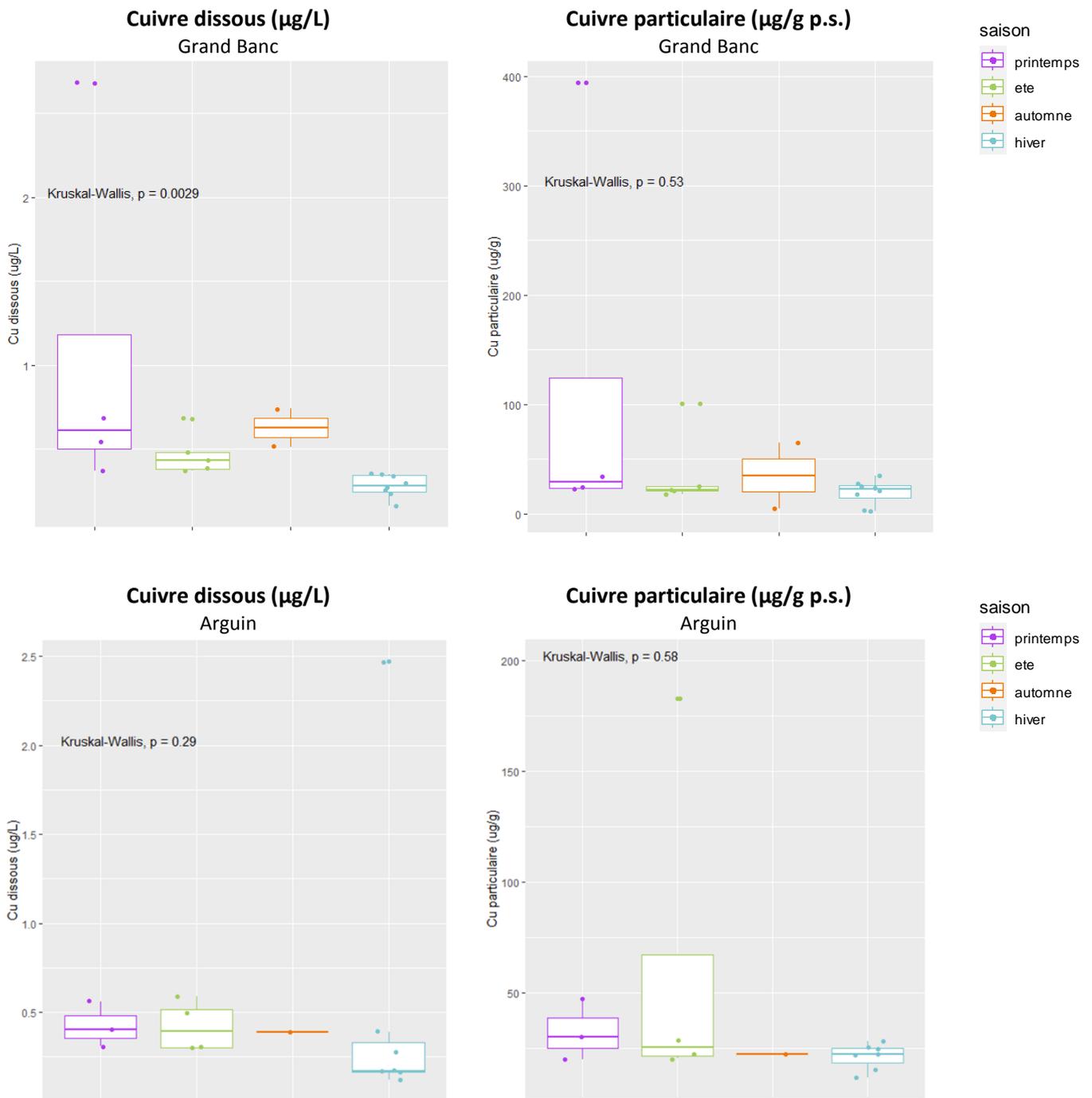
### Cuivre particulaire ( $\mu\text{g/g p.s.}$ )

Comprian



saison

- printemps
- ete
- automne
- hiver



**Figure 32:** Distribution saisonnière de la concentration en cuivre dissous (µg/L) et en cuivre particulaire (µg/g de poids sec) sur les sites intrabassin (2016-2021). (Attention les échelles sont différentes selon les sites).

Les graphes présentés dans la figure 32 reprennent l'ensemble des données disponibles sur la période 2016-2022. Cependant il est à noter que l'hiver et l'été ont fait l'objet d'un effort d'échantillonnage plus important (n= 8 sur la période) que l'automne et de printemps (n=2 à 4 sur la période). En se focalisant uniquement sur les deux saisons les mieux échantillonnées, on constate que l'été présente, pour l'ensemble des sites, des concentrations en cuivre

dissous supérieures à celles de l'hiver. Concernant le cuivre particulaire, cette différence entre l'été et l'hiver n'est significative que pour le site des Jacquets.

### B. Dans les ports

On dispose de plusieurs sources de données sur la concentration en cuivre dans les eaux de certains ports à flot du Bassin d'Arcachon.

- Entre juillet 1982 et novembre 1985, Alzieu *et al.* (1986) ont mesuré les concentrations en différents métaux, dont le cuivre, dans l'eau brute (dissous + particulaire) des ports d'Arcachon et de la Vigne, au cours de 10 campagnes d'échantillonnage. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 7.

**Tableau 7** : Concentrations en cuivre dans les eaux portuaires du Bassin d'Arcachon entre 1982 et 1985.

	Concentration en cuivre total dans l'eau ( $\mu\text{g/L}$ )	
	Port d'Arcachon	Port de la Vigne
Juillet 1982	2,93	7,57
Août 1982	1,69	7,83
Mars 1983	2,30	2,14
Juillet 1983	1,00	0,82
Avril 1984	7,70	5,20
Juillet 1984	1,50	2,70
Novembre 1984	0,96	4,00
Avril 1985	0,62	1,03
Juillet 1985	2,60	3,00
Novembre 1985	ND	ND

- Plus récemment (2018), dans le cadre du réseau REPAR, le SIBA a réalisé des analyses au niveau du Port d'Arcachon et du port de la Vigne, dont les résultats sont présentés dans le tableau 8.

**Tableau 8** : Concentrations en cuivre dissous ( $\mu\text{g/L}$ ), particulaire ( $\mu\text{g/g}$  de poids sec) et total ( $\mu\text{g/L}$ ) dans les eaux de deux ports du Bassin d'Arcachon en 2018

	Port d'Arcachon			Port de la Vigne		
	Juillet 2018	Octobre 2018	Décembre 2018	Juillet 2018	Octobre 2018	Décembre 2018
Cu dissous ( $\mu\text{g/L}$ )	5,4	0,97	2,22	10,2	4,2	2,1
MES (mg/L)	3,5	13,9	2,9	2,2	2,2	2,6
Cu particulaire (mg/Kg p.s.)	158	45	7,1	568	286	14
Cu particulaire ( $\mu\text{g/L}$ )	0,55	0,63	0,02	1,25	0,63	0,04
<b>Cu total (<math>\mu\text{g/L}</math>)</b>	<b>5,95</b>	<b>1,60</b>	<b>2,24</b>	<b>11,45</b>	<b>4,83</b>	<b>2,14</b>

On constate que les concentrations en cuivre total sont du même ordre de grandeur pour les deux périodes, 1982-1985 et 2018.

Dans les années 1980, le port de la Vigne présentait une concentration moyenne en cuivre total de 3,81 µg/L, plus élevée que celle du port d’Arcachon, s’élevant à 2,37 µg/L. En 2018, on retrouve cette même particularité, avec des concentrations 2 à 3 fois plus élevées à La Vigne qu’à Arcachon pendant les mois de juillet et d’octobre.

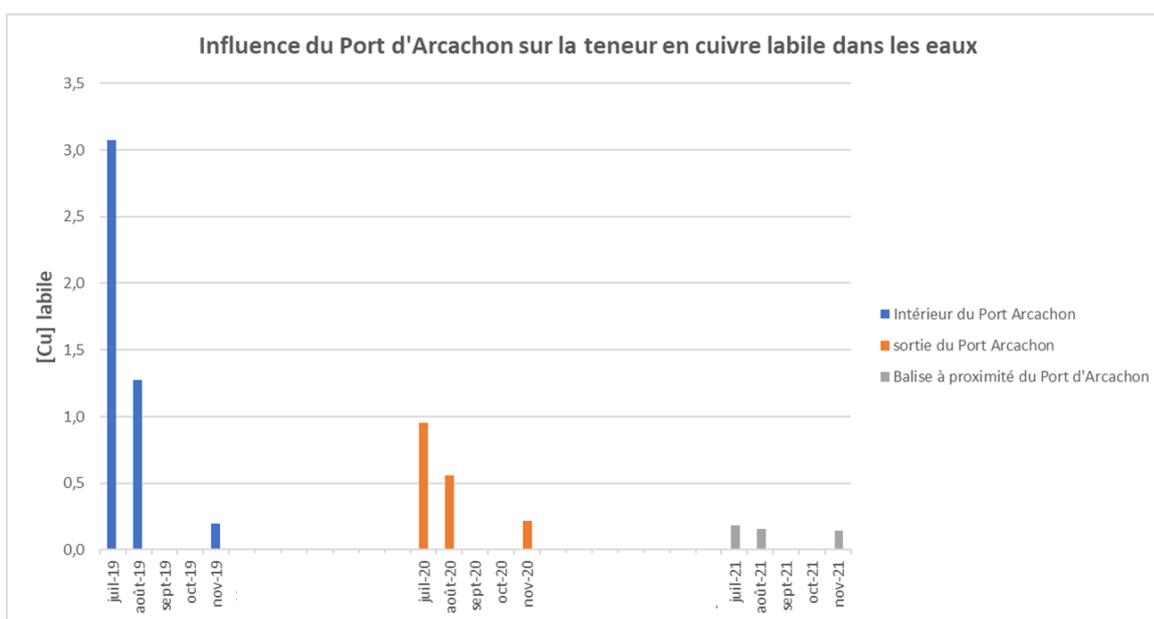
Cet écart de concentration entre les eaux des deux ports est peut-être à mettre en relation avec la densité de bateaux qu’ils abritent, deux fois plus élevée à la Vigne qu’à Arcachon (Tableau 9). Cette hypothèse doit être relativisée en considérant que ces deux ports ne présentent pas les mêmes profondeurs et donc les mêmes volumes d’eau dans lesquels le cuivre issu des peintures est dilué. Par ailleurs, on ne connaît pas les tailles des bateaux abrités par ces deux ports, ce qui rend impossible de comparer la surface des coques enduites de peinture dans ces deux sites.

**Tableau 9** : Comparaison de la densité de bateaux entre les ports d’Arcachon et la Vigne.

	Places	Surface (ha)	Densité (nb bateaux/ha)
<b>Port Arcachon</b>	2 600	21	124
<b>Port de la Vigne</b>	300	1,2	250

Enfin, sur les deux périodes pendant lesquelles les données sont disponibles, on observe des concentrations en cuivre plus élevées au printemps et en été qu’en hiver. En 2018, sur les deux ports, on constate une nette décroissance entre un maximum estival et un minimum hivernal, avec des concentrations en cuivre total divisées par un facteur de 2 à 5.

Les ports constituent ainsi un réservoir important de cuivre susceptible de contaminer les zones situées à leur proximité à la faveur du jusant. L’analyse des résultats des DGT posés par le SIBA dans le cadre du REMPLAR entre 2018 et 2021 illustre ce phénomène, montrant que cet impact décroît avec la distance au port d’Arcachon (Figure 33).



**Figure 33**: Concentration en cuivre labile (µg/L) dans les eaux mesurées à différentes distances du port d’Arcachon (mesures réalisées entre 2019 et 2021 selon les sites).

### C. Dans les tributaires

#### Comparaison entre les sites

Le cuivre (dissous et particulaire) a également été suivi au niveau des trois principaux tributaires du Bassin d’Arcachon entre 2013 et 2018, à une fréquence bimestrielle. Les prélèvements sont effectués à marée basse pour s’affranchir de l’influence de la marée.

Le tableau 10 et la figure 34 reprennent l’ensemble des données obtenues sur cette période pour le cuivre dissous, particulaire et total.

**Tableau 10** : Concentrations en cuivre dissous ( $\mu\text{g/L}$ ) / particulaire ( $\mu\text{g/g}$  de poids sec) / total ( $\mu\text{g/L}$ ) dans les 3 principaux tributaires du Bassin d’Arcachon suivis par REMPAR entre 2016 et 2018.

	Site	Leyre	Canal des Landes	Canal des Etangs
<b>Dissous (<math>\mu\text{g/L}</math>)</b>	Moyenne	0,35	0,51	0,35
	Minimum	0,16	0,24	<0,1
	Maximum	0,58	1,97	0,65
<b>Particulaire (<math>\mu\text{g/g p.s.}</math>)</b>	Moyenne	21,13	23,8	11,01
	Minimum	2,5	15	3
	Maximum	62	39,4	33
<b>Total (<math>\mu\text{g/L}</math>)</b> Calculé en utilisant les données de concentration en MES	Moyenne	0,5	1,39	0,39
	Minimum	0,14	0,23	<LQ
	Maximum	1,07	8,40	0,75

Les concentrations en cuivre des tributaires, tant pour le compartiment dissous que pour le compartiment particulaire, s’avèrent moins élevées que sur les sites intra Bassin, aussi bien en termes de moyennes que de maxima.

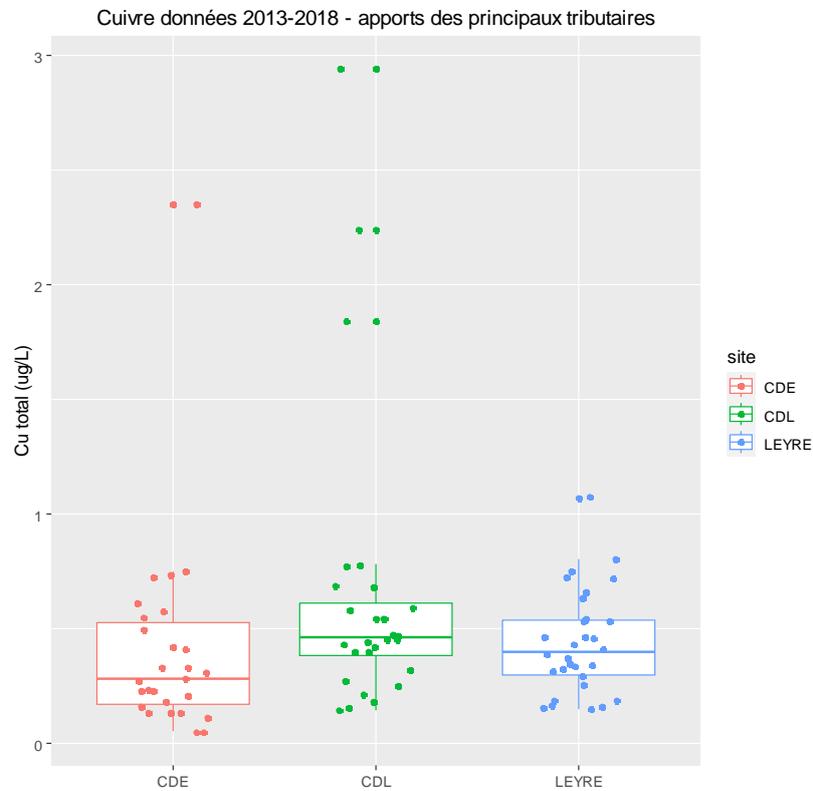
Le Canal des Etangs (CDE) présente des valeurs équivalentes à la Leyre pour le cuivre dissous et plus basse pour le cuivre particulaire.

Le Canal des Landes (CDL) présente les concentrations les plus élevées à la fois en termes de moyenne, de minimum et de maximum pour le dissous et le particulaire, participant peut-être à expliquer les fortes valeurs mentionnées dans le programme FELIBA sur les huîtres au niveau du secteur de Gujan (Figure 8 et tableau 2).

Il est à noter qu’une base aérienne militaire (B.A. 120 – Commandant Marzac) est présente sur le bassin versant du Canal des Landes. Les activités militaires peuvent être utilisatrices de cuivre, qui entre dans la composition par exemple des roquettes et munitions. Or, la B.A. 120 est un site ayant connu une activité militaire depuis 1915 et a de plus été fortement bombardée durant la dernière guerre mondiale.

Par ailleurs ce canal constitue une zone de stationnement pour de nombreux bateaux dont les coques sont susceptibles de relarguer le cuivre contenu dans les peintures antisalissures.

Les fortes concentrations parfois observées dans le Canal des Landes pourraient être expliquées par ces spécificités. Des mesures amont-aval seraient nécessaires pour valider cette hypothèse.



**Figure 34:** Comparaison de la concentration des principaux tributaires en cuivre total (dissous + particulaire) ( $\mu\text{g/L}$ ).

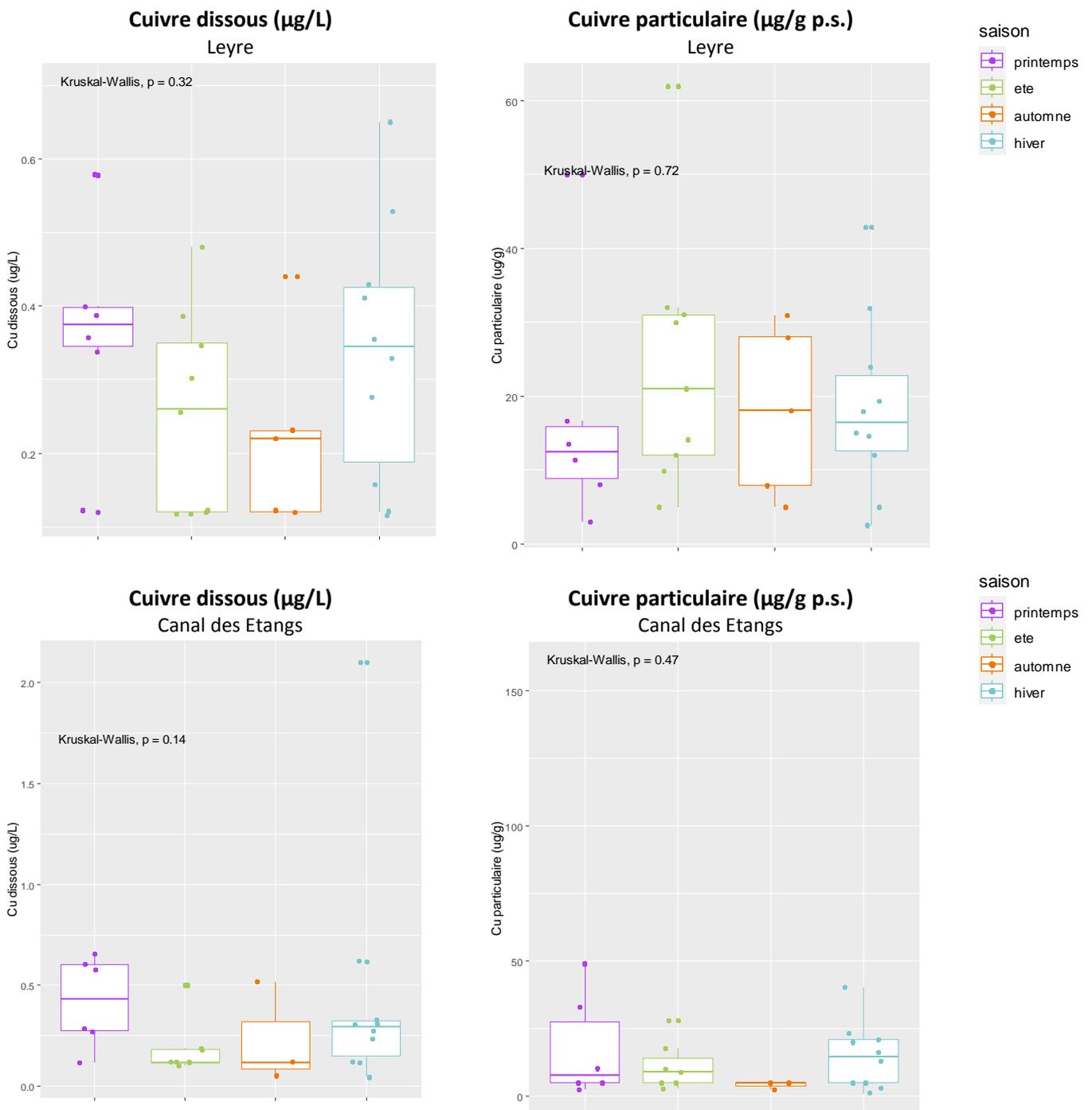
De manière beaucoup plus ponctuelle ( $n=4$ ), d'autres cours d'eau ont été investigués en 2017-2018, dans le cadre du REMPLAR (Tableau 11). Au regard de ces quelques résultats, le Lacanau, affluent de la Leyre, présente ponctuellement des concentrations en cuivre dissous supérieures aux autres cours d'eau.

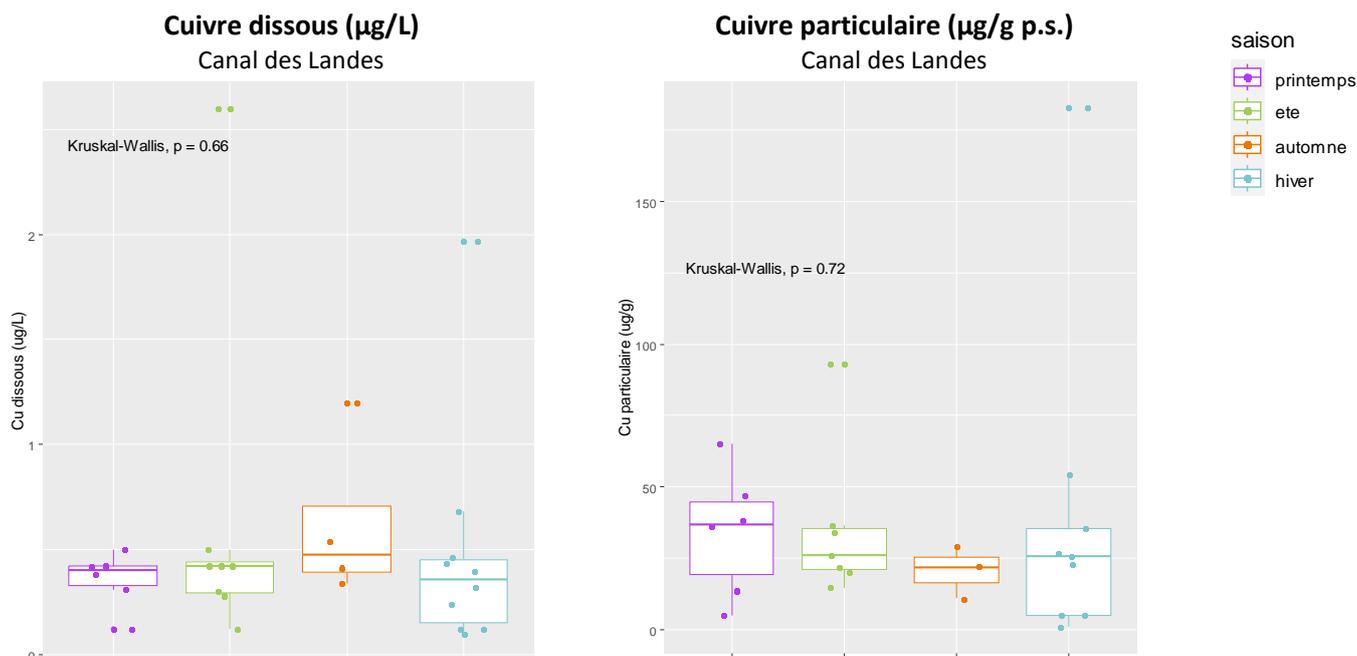
**Tableau 11** : Concentrations en cuivre dissous ( $\mu\text{g/L}$ ) et particulaire ( $\mu\text{g/g}$  de poids sec) dans 3 cours d'eau côtiers du Bassin d'Arcachon en 2017 - 2018.

	Site	Ponteils	Lacanau	Ruisseau du Bourg
<b>Dissous (<math>\mu\text{g/L}</math>)</b>	Moyenne	0,53	0,95	0,26
	Ecart-type	0,08	0,6	0,11
	Minimum	0,46	0,49	0,38
	Maximum	0,65	1,8	0,13
<b>Particulaire (<math>\mu\text{g/g p.s.}</math>)</b>	Moyenne	45,8	47,33	15,8
	Ecart-type	70	23,29	28,8
	Minimum	5	<1	<1
	Maximum	150	74	67

## Saisonnalité

Malgré l'absence de différences significatives en cuivre dissous entre les saisons (Figure 35), la Leyre et le Canal des Landes semblent présenter des concentrations supérieures en hiver et début de printemps. Ceci est probablement lié à la saisonnalité des pluies. Aucune saisonnalité statistiquement significative n'est mise en évidence pour le particulaire.





**Figure 35** : Distribution saisonnière de la concentration en cuivre dissous ( $\mu\text{g/L}$ ) et en cuivre particulaire ( $\mu\text{g/g}$  de poids sec) dans les 3 principaux tributaires.

L'examen des quelques données disponibles pour les autres cours d'eau ne montrent pas non plus de saisonnalité dans les apports.

#### D. Dans les eaux pluviales

Sur le Bassin d'Arcachon, une attention particulière est portée à la gestion des eaux pluviales. Le réseau d'assainissement est de type séparatif (eaux usées domestiques et pluviales séparées) (<https://www.siba-bassin-arcachon.fr/pole-de-competences/gestion-des-eaux-pluviales/gestion-des-eaux-pluviales>). Les eaux pluviales sont traitées majoritairement par infiltration à la parcelle ou collective par le biais de noues (bassins ouverts) et de bassins enterrés (cartographie des ouvrages existants : <https://geo.bassin-arcachon.com/e-reseaux/index.html>).

Dans le cadre de REMPARG, certains de ces bassins d'infiltration enterrés ont été instrumentés (Besse *et al.*, 2019). Ces ouvrages sont mis en place sous les voiries, les places ou les espaces verts pour permettre le stockage, l'infiltration et la régulation des eaux de ruissellement issues de surfaces imperméabilisées de voirie ou d'un bassin versant. Ils sont mis en place lorsque le fonctionnement hydraulique d'un bassin versant impose la régulation des eaux pour éviter, soit la surcharge des réseaux pluviaux situés en aval, soit l'impact de ces eaux sur les milieux récepteurs. Les bassins d'infiltration fonctionnent en récupérant et stockant les eaux pluviales puis en les restituant au milieu naturel après infiltration dans le sol ou après rejet à débit contrôlé.

Deux bassins ont ainsi été équipés de manière à permettre les prélèvements, au niveau de Pyla-sur-Mer : le bassin des Hirondelles (bassin versant semi-urbain, situé dans une zone à forte circulation automobile en période estivale, d'une superficie de 38,9 ha dont environ

1,2 ha imperméabilisé, soit un coefficient d'imperméabilisation de 3%) et le bassin de l'avenue du banc d'Arguin (bassin versant semi-urbain de 23,9 ha de superficie dont 1,3 ha imperméabilisé, soit un taux d'imperméabilisation estimé à 5%).

Par ailleurs, des prélèvements ponctuels ont été effectués au niveau d'un passe-débit, sur la commune d'Arcachon (bassin versant urbanisé d'une superficie totale de 56,5 ha, dont 6,6 ha de surface imperméabilisée, soit un taux d'imperméabilisation estimé à 12%).

Ce type d'ouvrage, présent uniquement sur la commune d'Arcachon, est conçu pour retenir le « premier flot » des eaux pluviales et les rediriger vers le réseau d'assainissement des eaux usées. Les valeurs données pour les eaux entrantes de ce passe-débit ne sont ici retranscrites que pour illustrer les concentrations pouvant être présentes dans les eaux pluviales d'un bassin versant urbain, sans caractériser leur apport au milieu naturel.

La synthèse du résultat de ces mesures est présentée dans le tableau 12.

**Tableau 12 :** Concentrations en cuivre dissous ( $\mu\text{g/L}$ ) et particulaire ( $\mu\text{g/g}$  de poids sec) dans 3 ouvrages de récupération des eaux pluviales.

Bassin des Hirondelles n=18		Bassin Av. du Banc d'Arguin n=15		Passe-débit Av. de Montaut n=7	
<b>Concentration en cuivre dissous (<math>\mu\text{g/L}</math>)</b>					
Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
4,87	4,42	10,8	6,26	7,21	3,18
<b>Concentration en cuivre particulaire (<math>\mu\text{g/g p.s.}</math>)</b>					
Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type	Moyenne	Ecart-type
136	136	143	71	248	36

Les résultats acquis dans le cadre de REMPARG peuvent être mis en regard avec ceux du projet INOGEV. Dans le cadre de ce dernier, 3 bassins versants urbains drainés par des réseaux d'assainissement séparatifs et présentant une diversité d'occupation du sol (pavillonnaire, résidentiel avec habitat collectif et individuel, industriel) ont été étudiés.

Leurs surfaces s'étendent de 30 à 228 ha et leurs coefficients d'imperméabilisation varient entre 27% (« Sucy » – Sucy en Brie), 49% (« Pin sec » - Nantes) et 75% (« Chassieu » - Lyon). Chassieu est une zone industrielle, alors que les deux autres bassins sont principalement résidentiels. Ces 3 bassins versants ont donc des coefficients d'imperméabilisation très supérieurs à ceux des bassins versant étudiés dans le cadre du REMPARG. Les résultats présentés dans le tableau 13 permettent de comparer les données issues des deux programmes en termes de cuivre total (dissous + particulaire).

**Tableau 13** : Comparaison des concentrations en cuivre total (dissous + particulaire, µg/L) des eaux pluviales collectées au niveau de différents bassins versants.

REMPAR				INOGEV (Gasperi <i>et al.</i> , 2017)					
Hirondelles (n=31)		Av. Banc d'Arguin (n= 13)		Sucy (n = 8)		Pin Sec (n=15)		Chassieu (n=5)	
Moy (µg/L)	Ecart-type	Moy (µg/L)	Ecart-type	Moy (µg/L)	Ecart-type	Moy (µg/L)	Ecart-type	Moy (µg/L)	Ecart-type
16,74	16,89	20,5	27,7	57,71	43,13	27,08	20,63	66,91	56,42

Les niveaux mesurés dans REMPAR sont inférieurs à ceux rapportés dans INOGEV, dont les résultats sont d'ailleurs dans la fourchette basse des données publiées dans la littérature. Il semble donc qu'un taux d'imperméabilisation relativement faible et les préconisations d'infiltration à la parcelle s'avèrent protecteurs vis-à-vis des apports de cuivre au Bassin par les eaux pluviales.

En parallèle de ces suivis et dans le but de caractériser l'empreinte des eaux pluviales dans un cours d'eau urbain, des mesures ont été effectuées au niveau du ruisseau du Bourg (Gujan Mestras), sur deux sites, avant et après des épisodes pluvieux (Tableau 14). Les résultats obtenus montrent que les concentrations en éléments traces métalliques et notamment les concentrations particulières augmentent fortement en aval immédiat d'un exutoire d'eaux pluviales (Centre commercial Grand Large) lors des épisodes pluvieux. Même à distance de ces exutoires (Cimetière du Fin) on observe une nette augmentation du cuivre avec des valeurs pouvant être multipliées par 19 lors d'un orage. Le cuivre apparaît être un marqueur des apports d'eaux de ruissellement urbain (Besse *et al.*, 2019).

**Tableau 14** : Comparaison des concentrations moyennes dissoutes en cuivre (µg/L) sur deux points du Ruisseau du Bourg par temps sec et par temps de pluie.

Centre commercial Grand Large				Cimetière du Fin			
Temps sec (n=8)		Temps pluie (n=3)		Temps sec (n=7)		Temps pluie (n=2)	
Moyenne (µg/L)	Ecart-type	Moyenne (µg/L)	Ecart-type	Moyenne (µg/L)	Ecart-type	Moyenne (µg/L)	Ecart-type
0,74	1	10,8	3	0,45	0,56	2	-

Enfin deux campagnes d'analyses des micropolluants ont été réalisées en 2021 par le SIBA sur des eaux prélevées en amont et en aval d'une structure souterraine de traitement des eaux pluviales (décantation cyclonique) située dans la commune de Gujan-Mestras à proximité de la Mairie. Les analyses réalisées par temps sec (début avril 2021) à l'amont de cette structure révèlent une concentration en cuivre dissous d'environ 4 µg Cu/L. Les échantillons prélevés à la faveur d'un épisode pluvieux (début septembre 2021) faisant suite à une longue période de temps sec se caractérisent en revanche par des concentrations en cuivre beaucoup plus élevées, atteignant les 57 µg Cu/L soit 14 fois plus que lors de la campagne précédente. Cette différence importante confirme bien les apports de cuivre par

le ruissellement pluvial en zone urbaine, surtout à la suite de longues périodes de sécheresse favorables au dépôt des particules contaminées sur les surfaces imperméables.

#### E. Dans la nappe superficielle

Afin de réceptionner et de valoriser les sédiments évacués à terre lors des opérations de dragage, le SIBA gère plusieurs bassins de décantation, de stockage et de gestion des sédiments autour du Bassin. Ces ouvrages font l'objet de suivis de la qualité de la nappe d'eau superficielle en amont et en aval.

Ainsi, les analyses de métaux traces effectuées sur les piézomètres amont du bassin situé sur la commune d'Audenge donnent accès aux concentrations en cuivre présent dans les eaux souterraines superficielles de cette zone rétro-littorale. Les concentrations en cuivre dissous, mesurées mensuellement entre février 2019 et novembre 2022, s'élèvent en moyenne à 0,53 µg/L avec un maximum à 0,77 µg/L. Ces concentrations sont cohérentes avec celles mesurées en parallèle dans le ruisseau du Pontails passant à proximité de ce site (0,52 µg/L en moyenne sur la période de suivi).

Concernant le suivi du site de gestion des sédiments d'Arès, les mesures réalisées dans la nappe avant travaux donnent des concentrations généralement inférieures à 0,5 µg/L (limite de quantification) mais peuvent localement s'avérer plus fortes (5,87 µg/L).

Au niveau de la commune de la Teste-de-Buch, le suivi d'un chantier de valorisation des sédiments de dragage a également été l'occasion d'un suivi sur un point de référence. Le cuivre n'y est pas détecté bien que les limites de quantification très variables d'une analyse à l'autre (de 0,5 à 2 µg/L) puissent induire un biais.

#### **2.3.2. Le cuivre labile**

Comme déjà évoqué, différentes formes de cuivre dissous coexistent dans les eaux, parmi lesquelles les formes dites les plus « labiles » (ions hydratés, complexes minéraux, complexes organiques « faibles »...), qui sont susceptibles d'être concentrées sur la résine des capteurs passifs de type DGT.

Cette dernière fraction (dite organique « labile ») est plus ou moins importante et dépend de l'affinité du métal pour les composés organiques, de la nature et de la concentration des ligands organiques présents dans le milieu (Gonzalez *et al.*, 2012). La mise en œuvre de ces capteurs passifs peut à ce titre être considérée comme une méthode permettant d'apprécier la spéciation des métaux (Uher *et al.*, 2011). En milieu aquatique, le cadmium, le cobalt, le nickel et le plomb sont principalement sous forme de complexes minéraux donc « labiles », tandis que des cations comme le cuivre et le zinc sont en proportion importante sous forme de complexes organiques peu « labiles » (Voir Gonzalez *et al.*, 2012 pour revue). Pour cette raison, les concentrations en éléments trace métalliques sous forme « labile » sont généralement inférieures aux concentrations dissoutes mesurées après filtration à 0,45 µm.

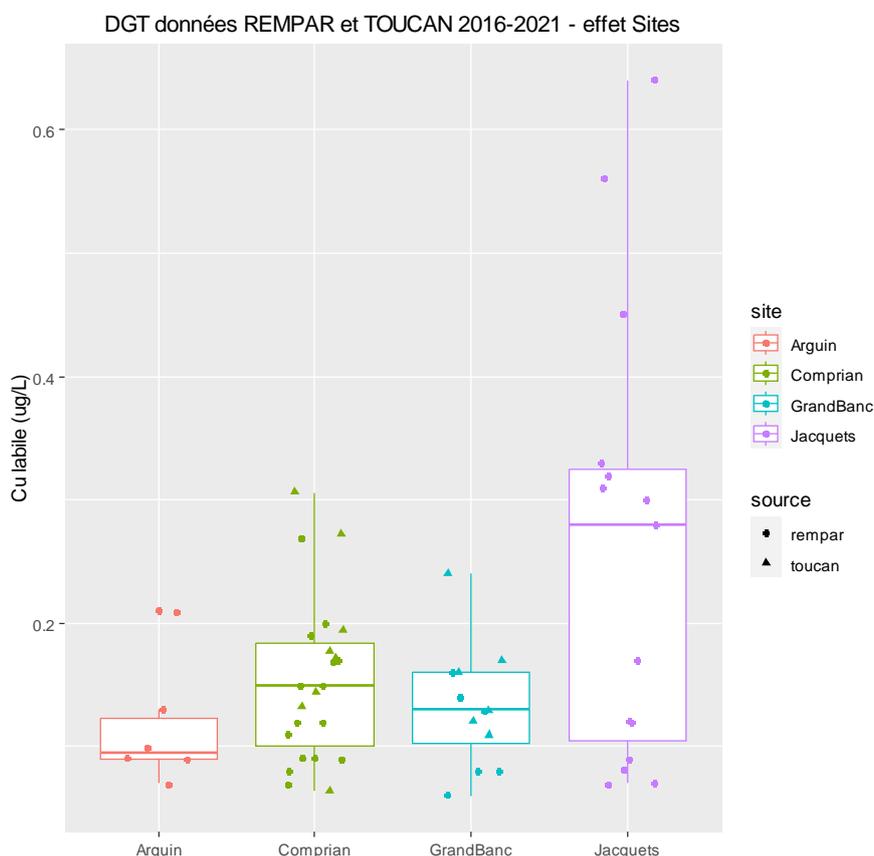
Par ailleurs, alors que les prélèvements ponctuels ne donnent qu'une idée instantanée du niveau de contamination, l'utilisation des DGT, qui demeurent plusieurs jours dans la masse d'eau, permet d'obtenir une vision plus lissée de la contamination sur un site pendant un temps plus long (plusieurs jours).

Pour cette raison, ce type de dispositif est fréquemment utilisé dans le cadre d'études s'intéressant à la pollution métallique des eaux, généralement en complément de prélèvements ponctuels destinés à quantifier les niveaux de cuivre dissous (total, soit labile et non labile) et particulaire.

Dans le Bassin d'Arcachon, cette démarche a été adoptée depuis 2016 dans le cadre du réseau REMPLAR. Il s'agissait notamment de déterminer si les pics estivaux de cuivre observés à plusieurs reprises lors de prélèvements ponctuels (notamment sur le site des Jacquets) relevaient de phénomènes sporadiques ou plus chroniques. Pour répondre à cette question, des DGT permettant d'intégrer les niveaux de cuivre labile sur une période de 7 à 10 jours ont été déployés à partir de 2016.

Dans le cadre du projet TOUCAN, des DGT ont également été posés entre 2017 et 2018, sur des périodes plus courtes de 5 jours. Il a été choisi de regrouper l'ensemble des résultats de ces deux programmes sur les graphiques ci-dessous.

### Comparaison inter sites

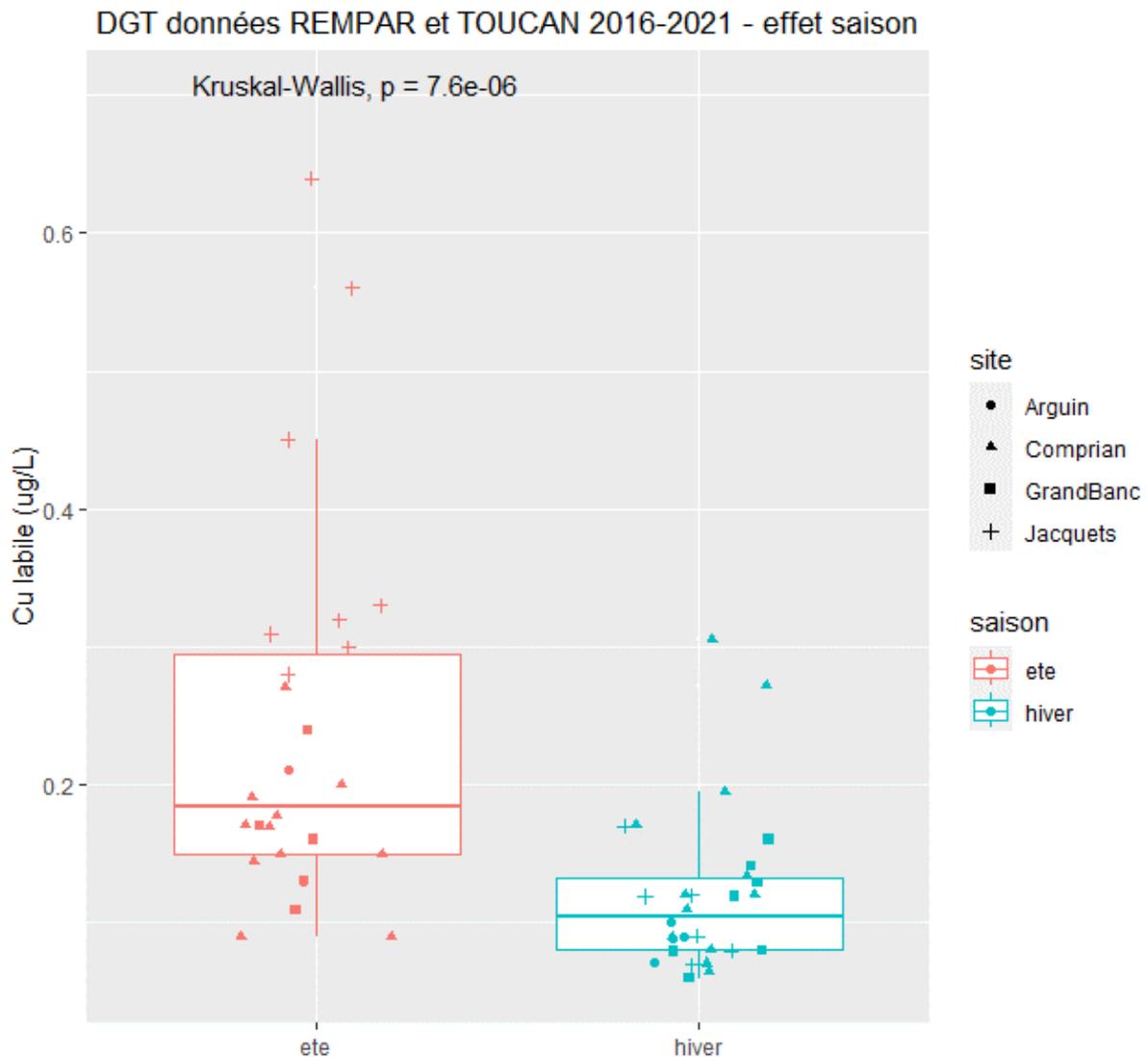


**Figure 36** : Concentrations mesurées en cuivre labile ( $\mu\text{g/L}$ ) par DGT. Données REMPLAR (points) et TOUCAN (triangles).

On constate que les concentrations en cuivre labile peuvent être beaucoup plus élevées au niveau des Jacquets que sur les autres sites. Bien que le site d'Arguin (Nord du Banc, au niveau du chenal) présente le niveau médian le plus bas, les concentrations estivales y

atteignent des valeurs similaires à celles de Grand Banc et Comprian. Grand Banc montre des valeurs médianes plus basses que Comprian même si cette différence n'est pas significative.

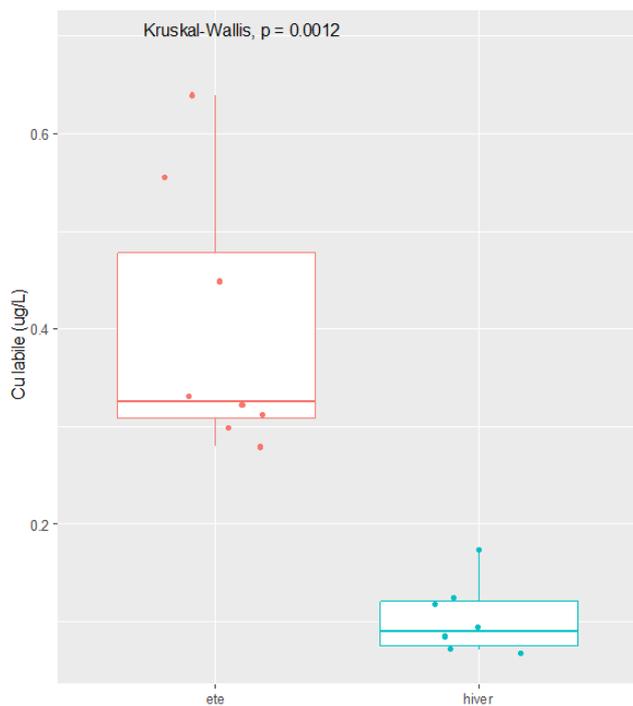
### Saisonnalité



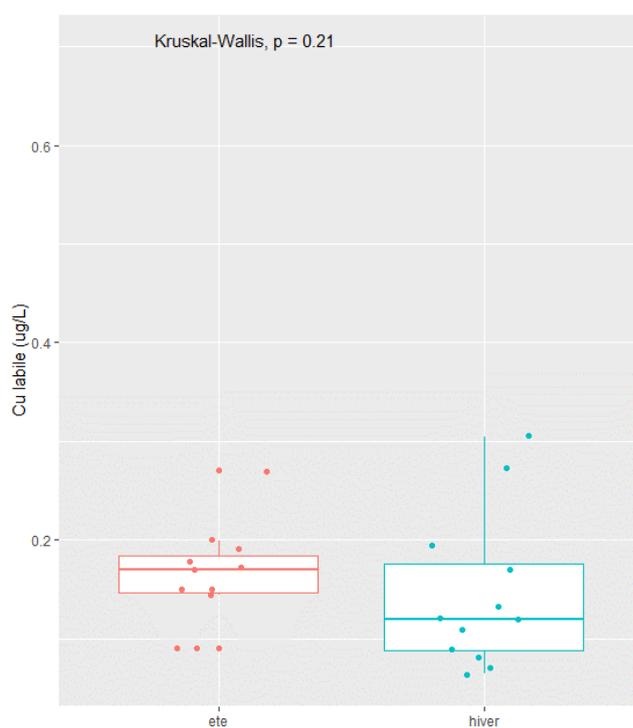
**Figure 37** : Distribution saisonnière (été – hiver) de la concentration en cuivre labile ( $\mu\text{g/L}$ ).

Tous sites confondus, on observe une différence des concentrations en cuivre labile en fonction de la saison, avec des concentrations significativement plus élevées en été qu'en hiver (Figure 37). Cet effet est très marqué sur le site des Jacquets ainsi que sur Arguin. Il est présent mais non significatif pour Comprian et Grand Banc (Figure 38).

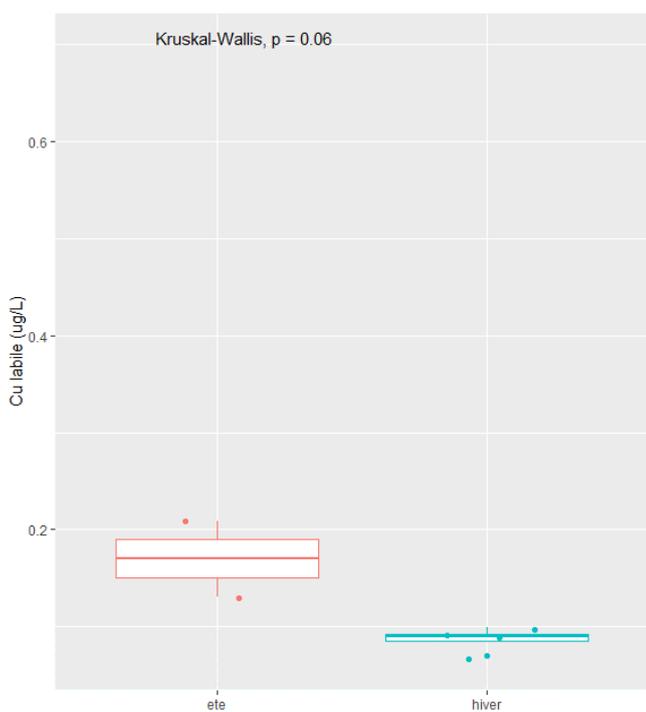
**Cuivre labile ( $\mu\text{g/L}$ )**  
Jacquets



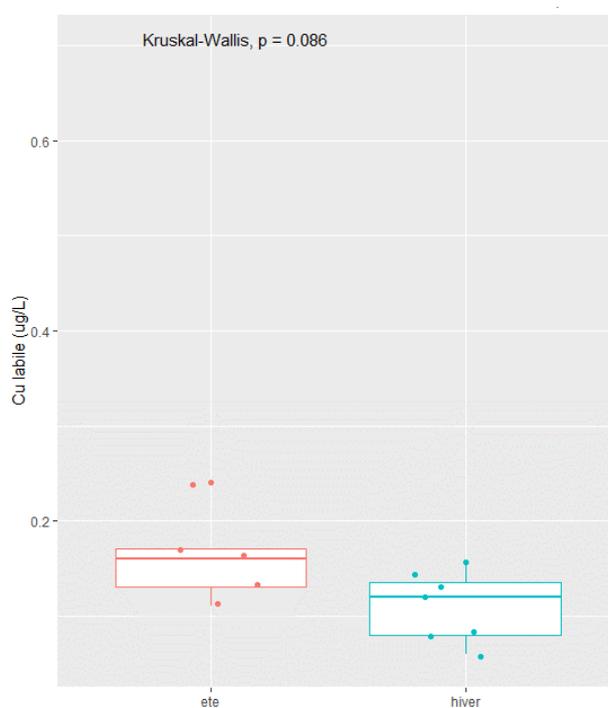
**Cuivre labile ( $\mu\text{g/L}$ )**  
Comprian



**Cuivre labile ( $\mu\text{g/L}$ )**  
Arguin



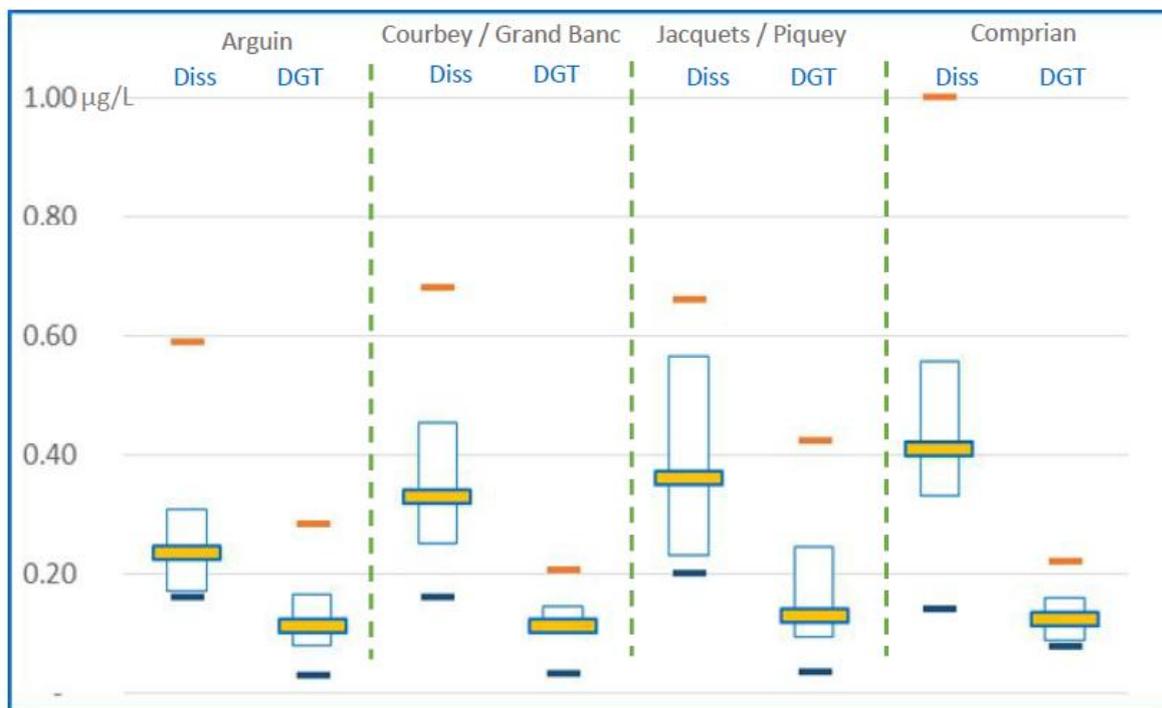
**Cuivre labile ( $\mu\text{g/L}$ )**  
Grand Banc



**Figure 38 :** Distribution saisonnière (été – hiver) de la concentration en cuivre labile ( $\mu\text{g/L}$ ) de différents sites du Bassin (données REMPAR et TOUCAN)

### Comparaison « cuivre dissous total »/ « cuivre labile » dans les eaux

Afin d'appréhender les relations entre concentrations en cuivre dissous et concentrations en cuivre labile mesurées par les DGT dans les eaux du Bassin d'Arcachon, la Figure 39 met en regard les concentrations mesurées par les DGT avec les concentrations relevant d'échantillons ponctuels pour la même année. On observe que les concentrations médianes en cuivre labile mesurées dans les DGT sont inférieures aux concentrations médianes dissoutes d'un facteur variant de 2 (Arguin) à 3 (Grand Banc, Jacquets et Comprian). Ces résultats sont cohérents avec les données obtenues en milieu marin rapportées par Gonzalez *et al.* (2012) qui indiquent que les concentrations labiles et dissoutes totales diffèrent d'un facteur variant le plus souvent entre 2 et 2,5 mais pouvant atteindre 5 dans certains cas.



**Figure 39:** Comparaison des concentrations en Cu ( $\mu\text{g/L}$ ) mesurées par les DGT et des concentrations dissoutes ( $<0,45 \mu\text{m}$ ) pour les années 2016-2017. (DGT: concentrations labiles mesurées par DGT. Diss: concentrations dissoutes. Barres oranges: maxima; barres bleues: minima; barres jaunes: médianes; rectangle: 1<sup>er</sup>-3<sup>ème</sup> quartiles).

En conclusion :

Les concentrations en cuivre dissous dans les eaux du Bassin d'Arcachon sont du même ordre de grandeur que celles qui sont mesurées dans la plupart des autres zones côtières. Elles sont globalement plus élevées que celles qui sont mesurées dans les principaux cours d'eau qui alimentent la baie. Le Canal des Landes est le tributaire le plus contaminé par ce métal.

Alors que les concentrations en cuivre particulaire présentent peu de différences entre les sites intra-bassin, les concentrations en cuivre dissous et surtout labile sont globalement plus élevées sur le site des Jacquets que dans les autres zones, et sont marquées par une saisonnalité décelable sur tous les sites (même le Banc d'Arguin), avec des valeurs plus fortes en été qu'en hiver.

L'eau des ports est particulièrement contaminée par ce métal, et influe sur la concentration en cuivre des zones attenantes au jusan.

Les effets du ruissellement urbain, notamment lorsque de fortes pluies succèdent à des épisodes de temps sec, entraînent également, de manière sporadique, de fortes quantités de cuivre dans le réseau pluvial.

La contamination de la nappe superficielle est extrêmement variable sur les différents sites, même à micro-échelle, sans qu'il soit possible d'en comprendre la cause.

## 2.4. Les sédiments marins

Les sédiments sont une voie de contamination pour les organismes benthiques qui vivent à son contact ou s'en nourrissent. A ce titre, les **concentrations brutes** en cuivre dans ce compartiment sont un bon indicateur du niveau d'exposition de ces organismes.

Cependant, les sédiments fins ont tendance à plus piéger les métaux que les sédiments grossiers, lorsqu'ils sont exposés à des sources de contamination équivalentes. Ainsi, lorsque le sédiment est utilisé comme marqueur de la contamination d'un environnement, dans le but de comparer différents sites ou son évolution temporelle, il faut corriger cet effet granulométrique. La concentration en aluminium dans les sédiments est généralement directement liée à la granulométrie du sédiment : plus le sédiment est fin, plus il piège de l'aluminium. L'analyse des résultats obtenus est donc faite après **normalisation** des concentrations (concentrations rapportées à un sédiment à 5% d'aluminium) de manière à pouvoir comparer les résultats d'un point à un autre et d'une date à une autre.

### 2.4.1. L'intra-bassin

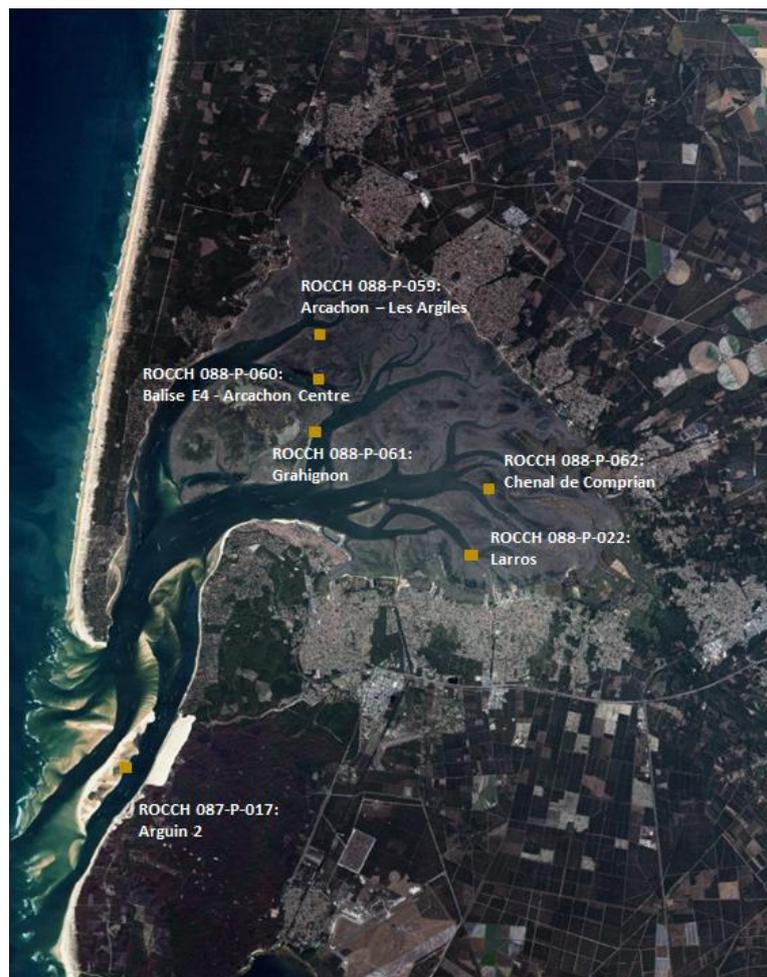
On dispose d'un assez grand nombre de travaux abordant la question des concentrations en métaux, dont souvent le cuivre dans les sédiments, depuis les années 1970. Ces données ne sont malheureusement pas facilement exploitables (et comparables avec les données récentes) en raison du fait qu'elles sont parfois exprimées en concentration en métal dans la fraction fine (données du RNO, réseau précédant le ROCCH), qu'elles concernent des zones subtidales qui ne sont plus échantillonnées actuellement (Féral, 1988) ou des sédiments portuaires (ou proches des ports) potentiellement soumis à une contamination plus

importante. Il est par ailleurs difficile, voire impossible, de récupérer les données brutes correspondant à ces mesures.

Quelques résultats de ces études, mis en forme dans le document de Manaud *et al.* (1994), sont néanmoins présentés dans le tableau 15. Il s'agit dans tous les cas de valeurs brutes (non normalisées par rapport à la concentration en aluminium).

**Tableau 15 :** Concentrations brutes en cuivre (mg/kg de poids sec) dans les sédiments échantillonnés au niveau des crassats (vasières intertidales) entre 1975 et 1994.

Année	Sites	Concentration brute (mg/Kg p.s.)	Référence
1975 à 1979	Crassats	2,7 - 28	CIPOM (1978, 1980)
	Crassats	9 - 15	Carruesco <i>et al.</i> (1986)
1985	Crassats	16 (moyenne sur 56 échantillons)	Carruesco (1989)
1994	Crassats	2,7 - 7,1	IEEB (1995)



**Figure 40:** Localisation des points du ROCCH sédiment.

Pour la période plus récente, deux sources de données sont disponibles : celles issues du réseau ROCCH (Figure 40), et celles, plus ponctuelles, du programme TOUCAN (Chouvelon *et al.*, 2022). Les résultats sont présentés dans le tableau 16.

**Tableau 16** : Concentrations en cuivre (mg/kg de poids sec) dans les sédiments échantillonnés dans le cadre du réseau ROCCH (1999-2016) et du programme TOUCAN (2017-2018).

Programme	Station	Date	Concentration brute (mg/kg, p.s.)	Concentration normalisée (5 % aluminium) (mg/kg, p.s.)
ROCCH	087-P-017 - Arguin 2	24/07/2008	3,5	6,5
	087-P-017 - Arguin 2	17/07/2014	1,3	6,2
	087-P-017 - Arguin 2	11/05/2016	6,0	9,1
	087-P-017 - Arguin	16/09/2020	9,4	13,0
	088-P-061 - Gahignon Sud	16/07/1999	3,4	5,6
	088-P-061 - Gahignon Sud	23/07/2008	2,8	4,1
	088-P-061 - Gahignon Sud	17/07/2014	2,0	5,2
	088-P-061 - Gahignon Sud	11/05/2016	8,5	7,9
	088-P-061 - Gahignon Sud	18/09/2020	7,1	7,7
		088-P-022 - Larros	16/07/1999	3,2
	088-P-059 - Arcachon - Les Argiles	16/07/1999	2,8	4,4
	088-P-060 - Balise E4 - Arcachon centre	16/07/1999	4,7	6,1
	088-P-062 - Chenal de Comprian	16/07/1999	6,9	8,8
TOUCAN	Comprian (zone intertidale)	25/04/2017	10,1	10
	Comprian (zone intertidale)	22/03/2018	5,3	7,3
	Grand Banc (zone intertidale)	25/04/2017	6,5	9,9
	Grand Banc (zone intertidale)	22/03/2018	5,2	7,8

Au regard des quelques données anciennes comparables aux données récentes dont on dispose, il ne semble pas que les concentrations en cuivre dans les sédiments intertidaux aient drastiquement augmenté.

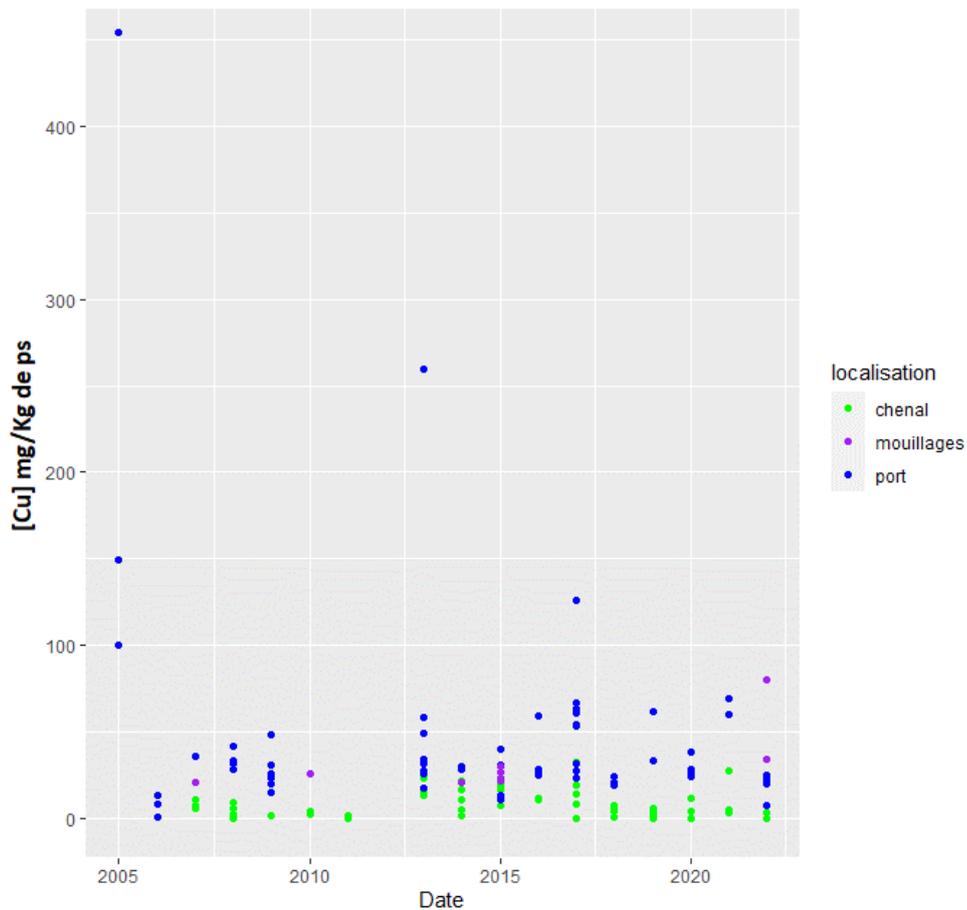
Par ailleurs, comparées aux concentrations mesurées dans les sédiments échantillonnés dans le cadre du ROCCH, les valeurs mesurées dans les sédiments d’Arcachon sont plutôt faibles, comme l’indiquent les résultats présentés dans l’annexe 4, concernant la période d’échantillonnage 2013-2019.

#### 2.4.2. Ports, zones de mouillage et chenaux d’accès aux ports

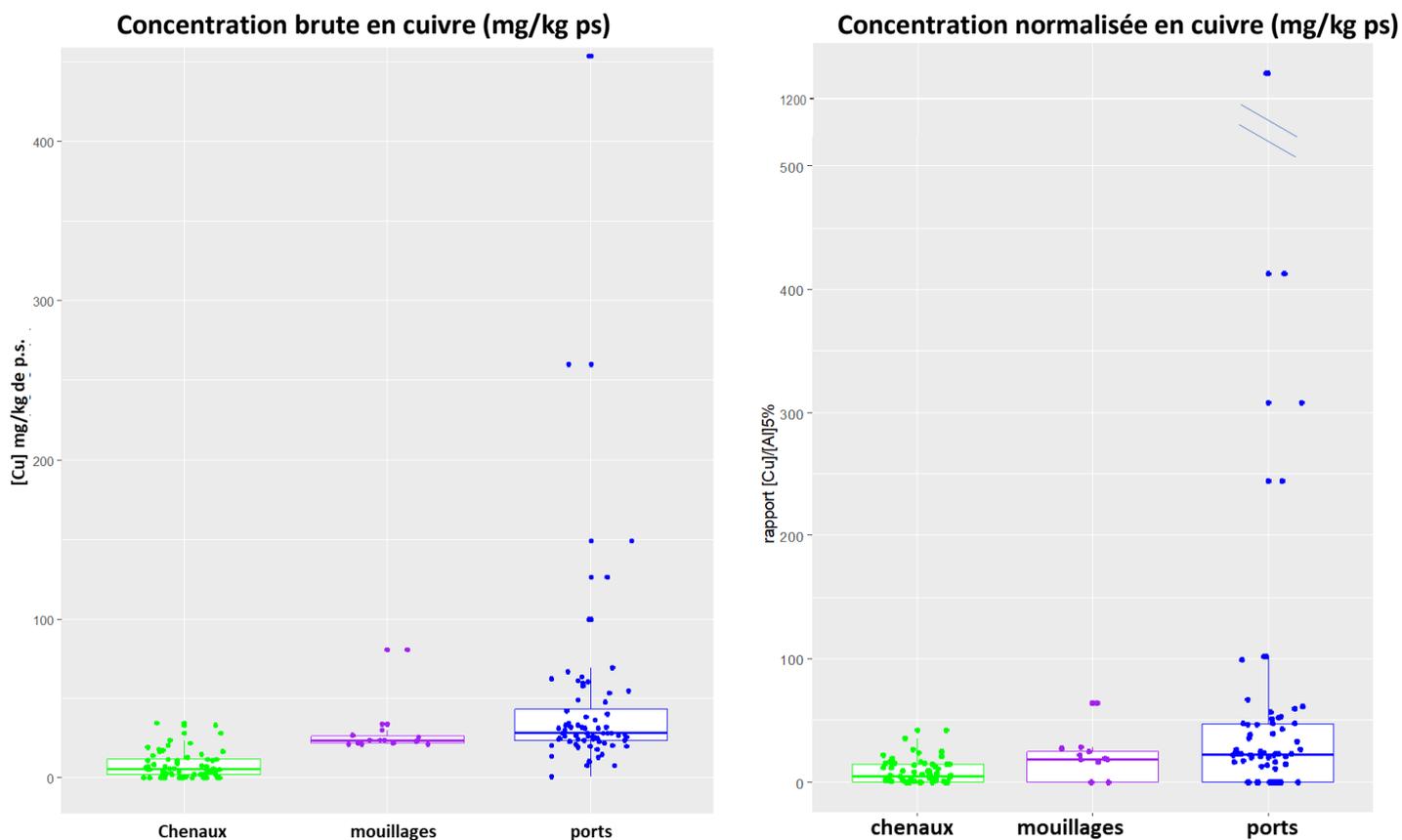
Le SIBA, dans le cadre de ses missions maritimes (entretien des chenaux et ports), effectue de nombreuses analyses préalables aux travaux de dragage. Elles constituent une base de données importante couvrant la période 2005-2023.

La figure 41 reprend l'ensemble de ces données. Elle permet de mettre en évidence que la présence de stationnements permanents de bateaux influence les niveaux de cuivre mesurés dans les sédiments environnants. Ainsi, les chenaux et bancs présentent systématiquement les concentrations les plus basses. Les zones de mouillages telles que celle de Trou de Tracasse ou de la Halte nautique d'Andernos-les-Bains montrent des concentrations intermédiaires. Enfin, les concentrations les plus élevées se trouvent dans les ports.

Cette gradation se confirme lorsque l'on normalise cette concentration en cuivre pour s'affranchir de la variabilité granulométrique (figure 42).

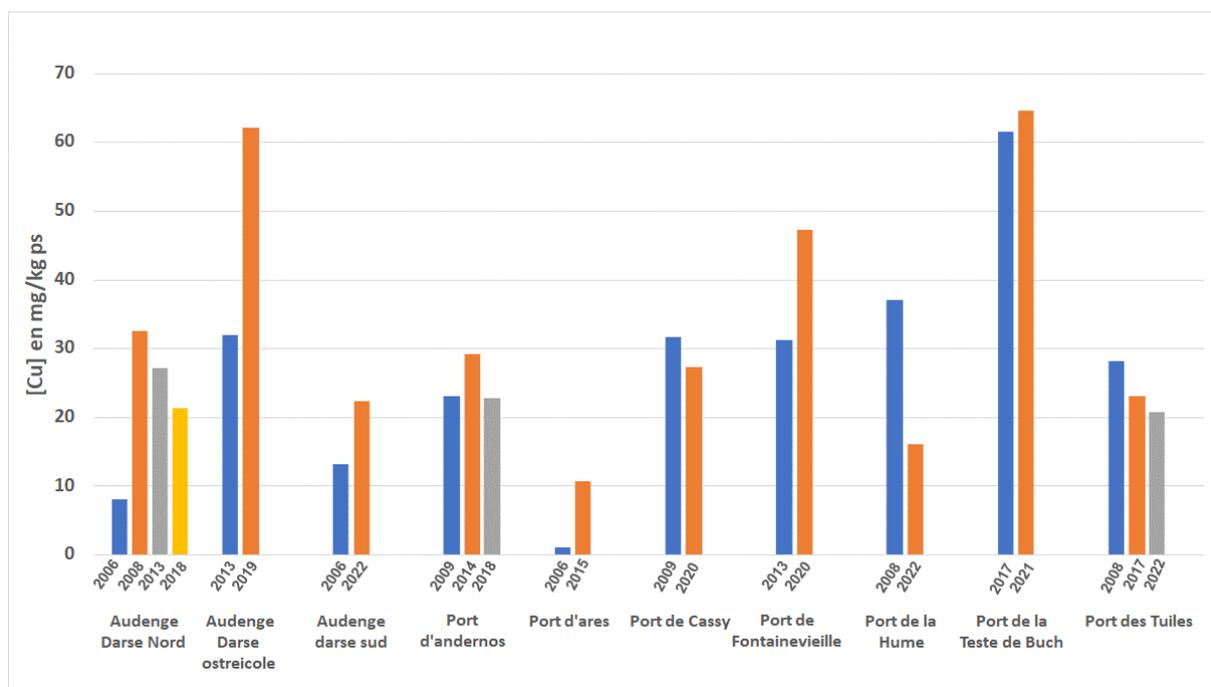


**Figure 41:** Concentrations en cuivre (mg/kg de poids sec) des sédiments de divers sites, échantillonnés entre 2005 et 2022 préalablement à des travaux de dragage.



**Figure 42 :** Concentrations en cuivre brutes (gauche) et normalisées (droite) des sédiments de divers sites, échantillonnés entre 2005 et 2022 préalablement à des travaux de dragage.

Sur les ports faisant l'objet de dragages réguliers, les concentrations en cuivre de leurs sédiments montrent des évolutions variées d'un dragage à l'autre (stabilité, augmentation ou diminution selon les sites). Cette observation traduit le fait que la contamination des sédiments portuaires est récurrente (figure 43).



**Figure 43:** Evolution de la concentration de cuivre (mg/kg de poids sec) dans les sédiments de différents ports du Bassin avant les différents dragages effectués.

Comme ce qui était observé dans les eaux, c'est le port de la Vigne qui présente les concentrations en cuivre dans les sédiments les plus élevées (234 mg/kg de poids sec en moyenne pour La Vigne ; de 10,6 à 61,4 mg/kg de poids sec en moyenne pour les autres ports du Bassin) (annexe 5).

**En conclusion :**

**Hors zones portuaires et espaces de stationnement saisonnier des bateaux (corps morts), les concentrations en cuivre dans les sédiments du Bassin d'Arcachon sont plutôt faibles par rapport à celles qui sont mesurées dans d'autres zones côtières françaises et ne semblent pas s'être élevées depuis les années 1970 – 1980. Comme dans le cas des eaux, la contamination en cuivre des sédiments augmente en fonction de la concentration des bateaux dans l'eau environnante, avec des concentrations plus élevées dans les zones de mouillage et encore plus dans les ports.**

### 3. Les concentrations en cuivre mesurées dans le Bassin sont-elles susceptibles de présenter une toxicité pour le biote ?

La biodisponibilité (possibilité d'être assimilé par un organisme vivant) du cuivre dépend du compartiment considéré. En milieu aqueux, les caractéristiques physico-chimiques du milieu (pH, potentiel redox, type de sédiment, dureté de l'eau, contenu organique) influencent sa spéciation et donc sa biodisponibilité. On peut ainsi le retrouver sous diverses formes : ion libre  $\text{Cu}^+$ , néanmoins instable dans l'eau, ou  $\text{Cu}^{2+}$ , pouvant former de nombreux complexes stables avec des ligands minéraux. Il peut aussi se complexer avec des ligands organiques, s'adsorber sur des oxydes métalliques, des argiles ou des matières organiques particulaires.

Le cuivre est un métal essentiel pour tous les organismes vivants, aussi bien animaux que végétaux (chez lesquels il s'avère notamment impliqué dans les processus de photosynthèse) et fait généralement l'objet de mécanismes de régulation. Il peut toutefois devenir toxique au-dessus d'une certaine concentration, dépendant de l'organisme considéré (et comme en atteste son utilisation dans des formulations biocides). Pour les végétaux, Macinnis-Ng et Ralph (2002) indiquent que les métaux lourds peuvent agir sur la fixation de  $\text{CO}_2$  à plusieurs niveaux, en inhibant certaines étapes de la photosynthèse au sein du photosystème II, et en interférant sur la biosynthèse des pigments dans le végétal. En ce qui concerne les animaux marins, Mai *et al.* (2012) rapportent que l'excès de cuivre peut induire un stress oxydatif qui peut entraîner des attaques de radicaux libres et causer des dommages à l'ADN.

Il existe de nombreuses études concernant la **toxicité du cuivre dans l'eau** sur les organismes aquatiques. L'INERIS a donc pu recueillir un important jeu de données issu de tests réalisés sur plus de 80 espèces aquatiques différentes, principalement dulçaquicoles. C'est sur cette base et par une approche statistique que l'Institut propose une  $\text{PNEC}_{\text{EAU-MARINE}}$  de  $0,8 \mu\text{g/L}$  (soit la  $\text{PNEC}_{\text{EAU-DOUCE}}$  divisée par 2 pour tenir compte du manque de données spécifiques au milieu marin).

En ce qui concerne la **toxicité des sédiments**, conditionnant le développement des espèces benthiques, les concentrations mesurées dans le Bassin peuvent être confrontées à des valeurs de référence : concentrations couramment rencontrées ou concentrations minimales reliées à des effets. Ainsi l'ERL (US Effects Range Low sediment toxicological criteria) est définie comme le percentile 10 des concentrations sédimentaires associées à des effets biologiques pour les espèces benthiques. Pour le cuivre, cette valeur d'ERL s'élève à  $34 \text{ mg/kg}$  de poids sec de sédiment.

Dans les chapitres suivants est abordée la toxicité du cuivre vis-à-vis de quelques compartiments biologiques importants dans l'écosystème du Bassin d'Arcachon, appartenant à la flore (phytoplancton, macroalgues, zostères) et à la faune (huîtres exclusivement).

### 3.1. Phytoplancton

Une revue bibliographique détaillée des effets du cuivre sur le phytoplancton a récemment été réalisée par Akcha *et al.* (2022). Ces auteurs rapportent notamment les résultats des travaux de Levy *et al.* (2007), réalisés sur 11 espèces appartenant à des phylums différents. Les données détaillées acquises lors de ces expériences sont rapportées dans l'annexe 7. Ces auteurs observent une sensibilité au cuivre extrêmement variable selon les taxons, avec par exemple des valeurs de LOEC<sup>9</sup> variant entre des valeurs faibles [0,2 µg/L (*Minotocellus polymorphus*, bacillariophyceae - diatomées) - 0,6 µg/L (*Micromonas pusilla*, prasinophyceae)] et élevées [22 µg/L (*Tetraselmis* sp., prasinophyceae) - 42 µg/L (*Dunaliella tertiolecta*, chlorophyceae)].

De même, les valeurs de LC50<sup>10</sup> à 72 h varient de 0,6 à 530 µg/L de cuivre. Lévy *et al.* (2007) indiquent par ailleurs qu'ils n'ont pu mettre en évidence aucune relation entre cette sensibilité et les caractéristiques morphologiques des cellules (type d'enveloppe externe et/ou taille) ou l'appartenance à un phylum. Ils estiment qu'il est probable que la sensibilité au cuivre soit plutôt dépendante du taux d'assimilation du cuivre dans les cellules, modulé par l'intensité des phénomènes intracellulaires de détoxication.

Stauber et Davies (2000) ont réalisé une synthèse sur la toxicité du cuivre sur différentes espèces de phytoplancton, parmi lesquelles 16 diatomées dont certaines sont observées dans le Bassin dans le cadre du réseau REPHY de l'Ifremer. Leurs résultats détaillés sont présentés dans l'annexe 7. Là encore, il apparaît que la sensibilité au cuivre des différentes espèces (notamment vis-à-vis de leur taux de croissance ou de leur photosynthèse) est extrêmement variable, et que les conditions expérimentales influent sur cette sensibilité, aboutissant parfois à des résultats différents pour une même espèce testée dans des conditions différentes, et que cette sensibilité varie également en fonction des paramètres mesurés. En conclusion de cet article, ces auteurs proposent d'ailleurs des recommandations à suivre pour réaliser ces expérimentations et interpréter correctement leurs résultats.

Par ailleurs, comme l'ont démontré expérimentalement Akcha *et al.* (2022), la présence de cuivre dans le phytoplancton peut également modifier leur métabolisme lipidique. Cette modification de leur composition en acides gras est susceptible non seulement d'influencer négativement le potentiel photosynthétique des algues, mais également de nuire à l'état de santé des naissains d'huîtres qui s'en nourrissent. Il faut souligner que les concentrations en cuivre des microalgues utilisées dans ces essais sont proches de celles mesurées en 2018 dans le cadre du programme TOUCAN (Chouvelon *et al.*, 2022).

---

<sup>9</sup> LOEC : plus faible concentration à partir de laquelle un effet est observé

<sup>10</sup> LC50 : concentration de cuivre causant 50% d'inhibition du taux de division cellulaire

**En conclusion :**

**En confrontant les concentrations en cuivre mesurées dans le Bassin et le panel de résultats écotoxicologiques, il semble assez complexe de déterminer si les concentrations en cuivre dissous qu'on mesure ici peuvent ou non affecter la composition et l'abondance des communautés phytoplanctoniques dans le Bassin d'Arcachon. Le métabolisme lipidique du phytoplancton peut être affecté par la présence de ce métal et limiter leur développement.**

### 3.2. Macroalgues

La littérature contient quelques synthèses concernant la toxicité du cuivre sur les macroalgues. Dans le tableau 17, sont indiquées les valeurs rapportées dans deux de ces articles (Geddie *et al.*, 1997 ; Gledhill et Hall, 2019).

**Tableau 17** : Concentrations en cuivre dans l'eau ( $\mu\text{g/L}$ ) à partir desquelles le développement des macroalgues est significativement inhibé [(1) : Gledhill *et al.* (1997) ; (2) : Geddie *et al.* (2019)].

Espèce	Concentration en cuivre ( $\mu\text{g/L}$ )	Effet	Article contenant les références
<i>Laminaria hyperborea</i>	100	Réduction germination gamétophytes	(1)
<i>Laminaria hyperborea</i>	25	Retard formation sporophytes	(1)
<i>Laminaria hyperborea</i>	50 000	Inhibition photosynthèse	(1)
<i>Ascophyllum nodosum</i>	66	Réduction croissance	(1)
<i>Pelvetia caniculata</i>	12	Réduction croissance	(1)
<i>Fucus spiralis</i>	12	Réduction croissance	(1)
<i>Fucus vesiculosus</i>	50	Réduction croissance	(1)
<i>Fucus serratus</i>	25	Réduction croissance	(1)
<i>Laminaria saccharina</i>	50	Réduction libération spores	(1)
<i>Laminaria saccharina</i>	50	Retard développement gamétophyte	(1)
<i>Laminaria saccharina</i>	10	Réduction croissance sporophyte	(1)
<i>Fucus vesiculosus</i>	2 500	Léthal	(1)
<i>Cystoseira barbata</i>	200	Réduction croissance	(1)
<i>Cladophora</i> spp.	100	Réduction croissance	(2)
<i>Ulva flexuosa</i>	250	Réduction photosynthèse	(2)
<i>Ulva lactuca</i>	127	Réduction croissance (EC50)	(2)
<i>Ulva lactuca</i>	108	Réduction photosynthèse	(2)
<i>Gracilariopsis longissima</i>	32	Réduction croissance (EC50)	(2)
<i>Gracilaria lichenoides</i>	500	Réduction croissance	(2)

Les résultats de la synthèse réalisée par Eklund et Kautsky (2003) sont présentés dans l'annexe 7. Ces tableaux présentent l'avantage de rassembler l'ensemble des informations relatives aux expérimentations réalisées (forme de cuivre utilisé, temps d'exposition, type d'eau utilisée, éclaircissement, salinité...).

D'une manière générale, ces différentes sources de données indiquent que les plus faibles concentrations dans l'eau auxquelles sont sensibles les macroalgues sont plus élevées que les concentrations en cuivre dissous mesurées dans le Bassin : 2,5  $\mu\text{g/L}$  (réduction de 40% de la germination pour *Fucus vesiculosus*), 3,6 à 4,7  $\mu\text{g/L}$  (limitation de la croissance de l'algue

rouge *Champia parvula*). Dans la plupart des cas, les valeurs rapportées comme toxiques sont de l'ordre de la dizaine voire de la centaine de  $\mu\text{g/L}$ .

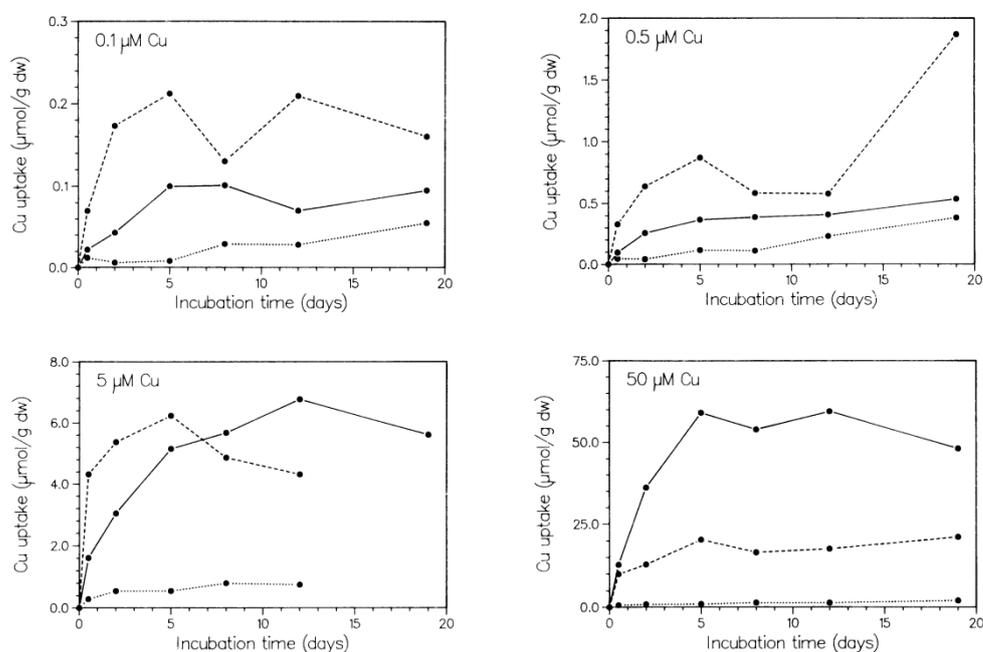
**En conclusion :**

**A priori, les concentrations en cuivre dissous mesurées dans les eaux du Bassin d’Arcachon sont inférieures aux seuils de sensibilité déterminés pour les macroalgues. A cet égard, on peut remarquer qu’en dépit des fortes concentrations en cuivre dissous mesurées dans les ports (Tableau 8), on y observe des populations de macroalgues à la fois sur les substrats durs (notamment partie immergée des traques) ou posées sur les sédiments.**

### 3.3. Zostères

La littérature renferme un certain nombre de références dédiées aux effets du cuivre sur les zostères. Certains de ces travaux, destinés à éclairer des processus particuliers, utilisent des concentrations en cuivre beaucoup plus élevées que les concentrations mesurées dans le bassin d’Arcachon (par exemple Macinnis-Ng et Ralph, 2004a et b ; Buapet *et al.*, 2019, Qiao *et al.*, 2022). Les résultats acquis dans le cadre de ces travaux n’ont pas été pris en compte dans la présente synthèse.

Lyngby et Brix (1984) ont exposé, dans des enceintes expérimentales maintenues à 15°C et pendant 20 jours, des pieds de *Zostera marina* à des concentrations en cuivre dans l’eau de 0,63  $\mu\text{g/L}$ , 31,5  $\mu\text{g/L}$ , 315  $\mu\text{g/L}$  et 3 150  $\mu\text{g/L}$  et mesuré régulièrement la concentration en métal des différents organes (Figure 44) et leur taux de croissance (Figure 45).



**Figure 44 :** Absorption du cuivre ( $\mu\text{mol/g}$  poids sec) dans les racines (lignes en tirets), les rhizomes (lignes en pointillés), feuilles+gaines (lignes continues) des zostères marines incubées aux quatre concentrations (Lyngby et Brix, 1984).

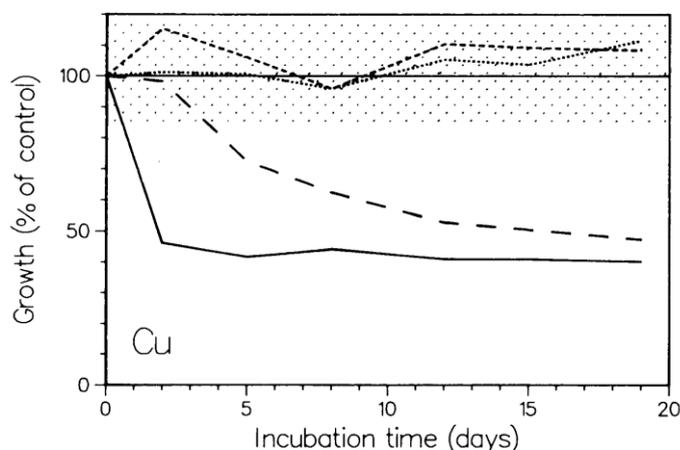
Ces résultats présentent notamment l'intérêt de pouvoir calculer le rapport entre les concentrations dans l'eau et dans les différents organes. En ce qui concerne les feuilles et gaines, après traduction des valeurs mesurées en termes de  $\mu\text{g}$ , on obtient les résultats présentés dans le tableau 18.

**Tableau 18 :** Correspondances entre les concentrations de cuivre dans l'eau ( $\mu\text{g/L}$ ) et les concentrations dans les feuilles + gaines ( $\mu\text{g/g}$  poids sec) de *Zostera marina* après une vingtaine de jours d'expérience (Lyngby et Brix, 1984).

Eau ( $\mu\text{g/L}$ )	0,63	31,5	315	3 150
Feuilles + gaines ( $\mu\text{g/g}$ ps)*	5	19	378	3 780

\* estimées d'après les valeurs présentées dans les graphes

Il faut également souligner que ces expériences mettent en évidence, pour les deux concentrations les plus faibles, une accumulation du cuivre beaucoup plus élevée dans les racines que dans les autres organes.



**Figure 45 :** Croissance (pourcentage de croissance par rapport au contrôle) de *Zostera marina* incubée dans l'eau de concentrations en cuivre 0,63  $\mu\text{g/L}$  (ligne pointillée), 31,5  $\mu\text{g/L}$  (ligne en petits tirets), 315  $\mu\text{g/L}$  (ligne en grands tirets) et 3 150  $\mu\text{g/L}$  (ligne pleine) (Lyngby et Brix, 1984).

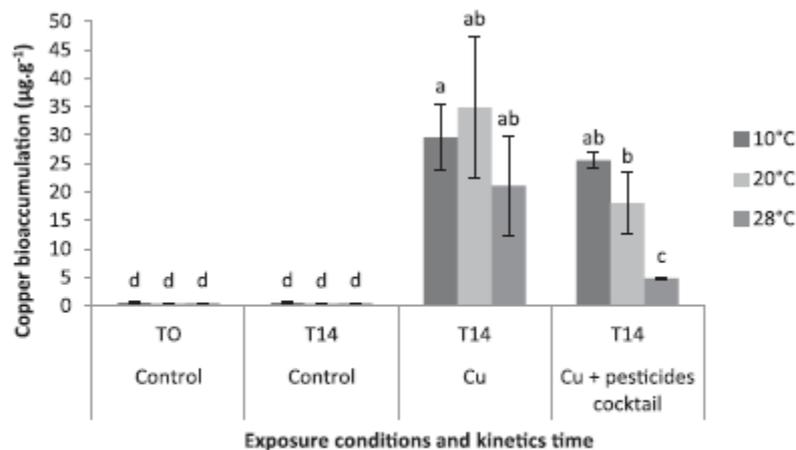
Aux deux premières concentrations testées (0,63  $\mu\text{g/L}$  et 31,5  $\mu\text{g/L}$ ), ces auteurs ne mettent en évidence aucune limitation de la croissance des feuilles de zostères. Les deux concentrations supérieures (315  $\mu\text{g/L}$  et 3 150  $\mu\text{g/L}$ ) inhibent fortement la croissance et les feuilles noircissent et se vident de leur contenu cellulaire après, respectivement, deux jours et quelques heures.

Quoique Macinnis-Ng et Ralph (2004b) utilisent des concentrations en cuivre dissous assez élevées (100  $\mu\text{g/L}$  pour la plus faible) pour réaliser leurs expériences sur *Zostera capricorni*, ces fortes valeurs correspondant à celles mesurées dans le site australien dans lequel se développent leurs zostères, il semble intéressant de présenter leurs résultats découlant d'une méthode *in situ*, qui paraît réaliste par rapport aux conditions du milieu. En effet, ces auteurs ont mis en place sur un herbier des chambres benthiques dans lesquelles ils ont introduit une solution de cuivre de manière à exposer les plantes à une concentration donnée pendant 10 heures. Ils ont ensuite retiré les chambres et observé l'évolution des plantes pendant plusieurs jours. Les paramètres mesurés au cours de ces expériences sont le rendement quantique effectif du photosystème II, qui renseigne sur le rendement de la photosynthèse chez la plante, et la composition en pigments photosynthétiques. Ces auteurs

ont également étudié les effets d'autres métaux sur ce paramètre (cadmium, zinc, plomb). Ils mettent en évidence que même à la plus faible concentration de cuivre utilisée, la photosynthèse des zostères est fortement affectée ainsi que la composition de leurs contenus pigmentaires. De plus, au contraire de ce qu'ils observent pour les autres métaux, les plantes exposées au cuivre ne recouvrent pas un niveau normal de photosynthèse plusieurs jours après le pulse de cuivre qu'elles ont subi.

A notre connaissance, une seule étude concernant la toxicité du cuivre a été dédiée à la zostère naine, *Zostera noltei*. Des expérimentations en laboratoire (Gamain *et al.*, 2018) ont été conduites à partir de plants de zostères naines prélevés dans le Bassin d'Arcachon, puis exposés à une concentration de cuivre de l'ordre de 10 µg/L (seul ou en mélange avec des pesticides présents dans les eaux du Bassin) à des températures croissantes de 10°C, 20°C et 28°C pendant 14 jours. Il s'agissait notamment d'étudier l'effet du changement climatique sur la toxicité des contaminants vis-à-vis des zostères. Plusieurs paramètres ont été suivis pour caractériser l'effet de ces substances sur les zostères : croissance des feuilles, niveau d'expression de 9 gènes connus pour être impliqués dans les processus métaboliques affectés par les contaminants.

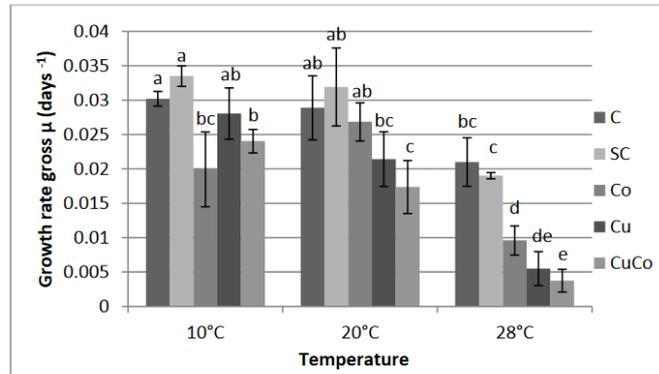
Ces auteurs mettent en évidence une bioaccumulation de cuivre dans les feuilles après 14 jours d'expérience comprises, selon la température, entre 20 et 33 µg/g, soit des valeurs de bioaccumulation plus élevées que celles rapportées par Lyngby et Brix (1984) pour *Zostera marina* (Figure 46).



**Figure 46** : Bioaccumulation du cuivre (µg/g de poids sec) dans les feuilles de zostères utilisées dans les expériences (Gamain *et al.*, 2018).

Aucune mortalité des pousses n'est observée dans les contrôles, quelle que soit la température considérée. Dans les bacs contaminés, ces auteurs observent peu de mortalités à 10°C et 20°C et elle s'avère beaucoup plus importante (20%) dans les bacs à 28°C.

Les résultats concernant la croissance des feuilles sont présentés sur la figure 47.



**Figure 47** : Taux de croissance des feuilles de zostères en fonction de la température et des conditions expérimentales (C : contrôle ; SC : contrôle avec solvant ; Co : cocktail de pesticides ; Cu : cuivre ; CuCo : cuivre + cocktail de pesticides) (Gamain *et al.*, 2018).

A 10 et 20°C, dans le bac contenant du cuivre, la croissance des feuilles s'avère plus faible que celle des contrôles, mais cette différence s'avère non significative.

A 28°C, dans toutes les conditions d'expérience (y compris contrôle), la croissance des zostères est plus faible que dans les bacs à 10 et 20°C. Par ailleurs, la présence de cuivre réduit significativement la croissance des feuilles par rapport au contrôle. En parallèle, l'expression des gènes impliqués dans la réponse au stress oxydatif augmente de manière significative dans cet essai.

A cet égard, il faut souligner que Qiao *et al.* (2022) ont également mis en évidence l'effet délétère des hautes températures (30°C) sur la survie de *Zostera marina*, sa sensibilité au cuivre augmentant également dans ces conditions.

#### En conclusion :

**A priori, d'après le résultat des expériences rapportées dans ce chapitre, et des autres références citées ici ou présentées dans la synthèse de Lewis et Devereux (2009), les concentrations en cuivre dissous mesurées dans les eaux du Bassin d'Arcachon (et/ou les concentrations mesurées dans les feuilles de zostères des herbiers locaux) ne semblent pas dépasser les valeurs nuisibles à la croissance des zostères. Toutefois, certaines réserves doivent être apportées à cette conclusion optimiste. Tout d'abord, il faut considérer que les différents contaminants présents dans le milieu peuvent avoir un effet nocif additif sur les zostères, comme cela a été démontré par exemple par Gamain *et al.* (2018) qui se sont intéressés au mélange « pesticides + cuivre ». D'autre part, des conditions stressantes pour les plantes (forte température, faible éclaircissement), outre qu'elles réduisent la production végétale, sont également susceptibles d'accroître leur sensibilité à ce (et à ces) contaminant(s) dont l'impact s'exerce prioritairement sur les processus photosynthétiques.**

### 3.4. Huîtres

Depuis la fin du XX<sup>ième</sup> siècle, des études réalisées par des chercheurs arcachonnais ont été consacrées à quantifier les effets des métaux (dont le cuivre), seuls et/ou en synergie avec d'autres polluants tels que des pesticides organiques, sur le succès reproducteur et la survie des larves de l'huître creuse. Le fait que ces travaux d'écotoxicologie aient concerné les « premiers âges » de la vie des huîtres s'explique d'abord par le fait qu'ils sont considérés comme les plus sensibles à la contamination par les polluants mais également par la spécificité d'Arcachon en tant que bassin ostréicole fournisseur de naissain et dans lequel, à ce titre, la reproduction de l'huître est suivie et étudiée depuis de nombreuses années.

Une abondante littérature est consacrée aux effets du cuivre sur les premiers stades de développement de l'huître japonaise *Crassostrea gigas*. Ne sont rapportés ici que les résultats des études réalisées localement, notamment parce qu'elles laissent apparaître, pour les plus récentes, une toxicité du cuivre à partir de très faibles niveaux de concentration dans l'eau.

Au début des années 1980, His et Robert (1981, 1982) ont testé expérimentalement la toxicité du cuivre sur l'embryogénèse (exposition des œufs au contaminant et mesure du pourcentage de larves « D » anormales résultant du développement de ces œufs) et la croissance larvaire (mesure de la taille des larves au cours de leur développement) de *Crassostrea gigas* avec pour objectif d'émettre des recommandations sur les traitements de poches ostréicoles au sulfate de cuivre évoquée dans le chapitre 1.3.

Ces auteurs situent le seuil de sensibilité de formation des embryons et de croissance des larves de *C. gigas* à 6,4 µg/L de Cu sous forme de sulfate ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ) et à 4,7 µg/L de Cu sous forme de chlorure ( $\text{CuCl}_2$ ).

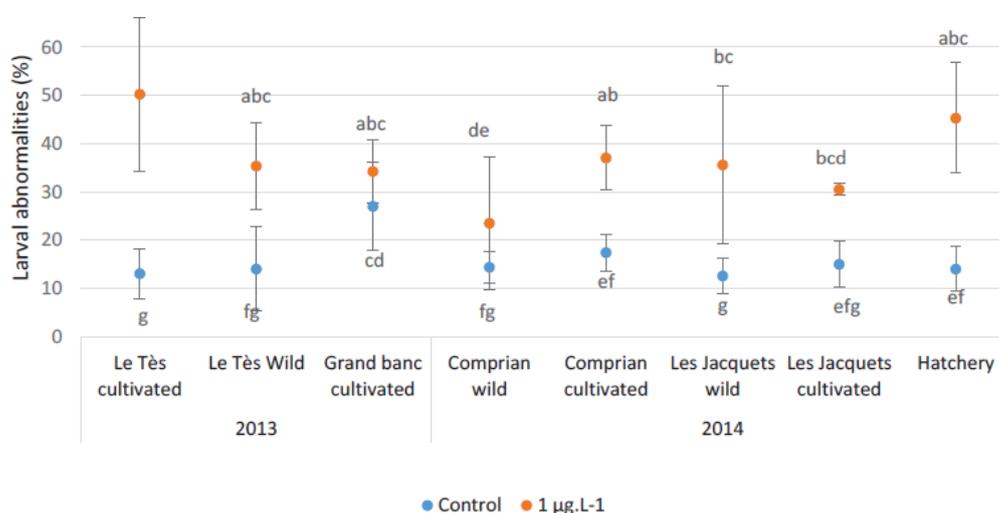
Plus récemment, dans sa thèse, Mai (2013) a étudié les effets du cuivre sur l'étape antérieure de la reproduction des huîtres, soit la viabilité des gamètes (spermatozoïdes et oocytes), déterminant le succès de la fécondation. Cet auteur montre que la viabilité des spermatozoïdes est affectée dès une concentration de 1 µg/L tandis que les oocytes s'avèrent plus résistants à cette contamination avec un effet observable à partir d'une concentration de 10 µg/L. Toutefois, il faut souligner que la  $\text{CE}_{50}$  (concentration en cuivre pour laquelle 50% de la population testée est affectée) des spermatozoïdes s'élève à 20 mg/L.

Dans un travail publié antérieurement, Mai *et al.* (2012) étudient l'effet du cuivre sur le développement des embryons, en termes de pourcentage de larves « D » anormales et de dommages à l'ADN. Ces auteurs observent cette fois un effet du cuivre sur ces deux paramètres dès une concentration de 0,1 µg/L, avec, pour le test embryo-larvaire, la  $\text{CE}_{50}$  s'élevant en moyenne à 12,5 µg/L.

Cet auteur indique que ces résultats corroborent les données de  $\text{CE}_{50}$  pour le cuivre dans d'autres espèces d'invertébrés marins, notamment moules et oursins (Dinnel *et al.*, 1989 ; King et Riddle, 2001; Nadella *et al.*, 2009).

Les recherches concernant l'impact du cuivre sur le développement embryonnaire de *Crassostrea gigas* ont été poursuivies par Gamain (2016) et Gamain *et al.* (2016). Ces auteurs

mettent en évidence un impact du cuivre sur le pourcentage de larves « D » anormales dès 1 µg/L, soit la première concentration testée, quelle que soit l'origine de la population de géniteurs (sauvages, cultivés, provenant d'écloseries) dont sont issues les gamètes utilisés pour les tests (Figure 48).



**Figure 48** : Pourcentages de larves « D » anormales à la suite d'une exposition des embryons issus des gamètes de différents types de géniteurs à une concentration de 1 µg/L dans l'eau.

Ils observent également un impact de la salinité de l'eau dans laquelle les tests sont réalisés sur le  $EC_{50}$  du cuivre, avec des valeurs globalement plus élevées (et donc une moindre sensibilité) pour les plus fortes salinités testées (tableau 19).

**Tableau 19** : Valeurs du  $EC_{50}$  en 24 heures (µg/L) (intervalle de confiance à 95%) du cuivre dissous pour différentes salinités (Gamain *et al.*, 2016).

Salinity treatment	$EC_{50}$ (95CI) µg L <sup>-1</sup>	SR
copper: 33 u.s.i.	7.4 (6.0–9.1)	–
copper: 30 u.s.i.	4.7 (3.7–5.9)	1.6
copper: 27 u.s.i.	5.8 (4.4–7.7)	1.3
copper: 24 u.s.i.	5.9 (5.4–6.4)	1.3
copper: 21 u.s.i.	4.3 (3.3–5.7)	1.7
copper: 18 u.s.i.	2.7 (2.0–3.8)	2.7

Concernant les stades adultes de l'huître, des travaux réalisés en laboratoire sur des organismes de 24 mois issus du banc d'Arguin ont été menés dans le cadre de la thèse de Bijoux (2014). Cette expérimentation avait pour objectif d'évaluer sur 14 jours la réponse biologique de *C. gigas* face à des conditions de contamination représentatives des niveaux trouvés dans les eaux de la lagune<sup>11</sup> avec une exposition à du cuivre seul (2,4 µg/L) et à un mélange de cuivre (2,2 µg/L) et de pesticides<sup>12</sup> (somme à 3,7 µg/L).

<sup>11</sup> Les concentrations de cuivre dissout utilisées correspondent aux valeurs maximales mesurées dans les eaux du Bassin dans le cadre du réseau REMPLAR (cf. chapitre 2.3.1).

<sup>12</sup> S-métolachlore, imidaclopride, acétochlore, irgarol 1051, chlorothalonil, dichlofluanide, carbendazime, diuron.

Les résultats de cette étude indiquent une réponse différente des organismes entre les diverses conditions expérimentales :

- La bioaccumulation du métal : après 14 jours d'expérimentation, les organismes « contrôle » (non exposés aux contaminants) présentaient des niveaux en cuivre cohérents avec ceux mesurés dans des huîtres issues du Banc d'Arguin. L'exposition au mélange a en revanche induit une accumulation de cuivre significative, contrairement à l'exposition au cuivre seul.
- La réponse biologique : au niveau cellulaire, l'exposition au métal est associée à une réponse rapide et transitoire des organismes avec la production de MTs<sup>13</sup> et la surexpression de gènes de réponse au stress oxydant (superoxyde dismutase, catalase, glutathion s-transférase). Le mélange « cuivre + pesticides » a induit une réponse différente caractérisée à l'inverse par des sous-expressions transitoires et modérées de ces mêmes gènes.

Ces résultats mettent en évidence une toxicité modérée mais néanmoins plus importante du mélange par rapport au métal seul, attestant de la pertinence de prendre en considération les effets « cocktails » de contaminants tels qu'ils existent dans les eaux du Bassin d'Arcachon. De manière isolée, le cuivre semble induire une réponse dite adaptative, pouvant être associée à l'homéostasie de ce métal essentiel. En mélange avec des pesticides en revanche, les effets d'un stress oxydant plus important sont observables avec une dégradation des mécanismes cellulaires de défense eux-mêmes (notamment l'ARN messager permettant de produire les protéines de défense).

En conclusion, l'auteur précise que ces niveaux de contaminants, bien que non léthaux, induisent dans tous les cas une réponse biologique observable en seulement 14 jours et dont le coût énergétique pour l'organisme n'est pas neutre. Il est donc probable que des bivalves exposés de façon chronique à de tels niveaux de polluants sur le long terme allouent moins d'énergie à leur croissance par exemple, ou aient moins la capacité de supporter différents stress liés à leur environnement (température, salinité, MES, autres polluants...) ou à leur cycle de vie (gamétogenèse).

Par ailleurs, comme l'ont montré Akcha *et al.* (2022), les naissains nourris avec des cultures de phytoplancton contaminées en cuivre avec des concentrations environnementales (en termes de concentration en cuivre particulaire) proches de celles mesurées dans le Bassin, présenteraient un moindre index de condition, probablement en lien avec une modification de la concentration en acides gras du plancton.

---

<sup>13</sup> MTs = métallothionéines (protéines de faible poids moléculaire impliquées dans l'homéostasie des métaux).

**En conclusion :**

Les concentrations en cuivre dissous mesurées dans les eaux du Bassin, dépassant parfois 1 µg/L notamment pendant l'été, sont, d'après les résultats de certaines études, susceptibles d'altérer la viabilité des spermatozoïdes, le taux de fécondation et le taux de larves anormales de *Crassostrea gigas*. Il faut toutefois souligner que les concentrations correspondant à la CE<sub>50</sub> déterminée pour le taux de larves anormales par exemple par Mai *et al.* (2012), ou par Gamain *et al.* (2016), aux fortes salinités observées pendant l'été dans le Bassin, sont beaucoup plus élevées : respectivement 12,5 µg/L et 4,7 - 7,4 µg/L. Or, ces valeurs n'ont pour l'instant jamais encore été mesurées dans les eaux du Bassin.

Néanmoins, comme évoqué dans le cas des zostères et mis en évidence par exemple par Mai *et al.* (2020) qui ont étudié l'effet d'un mélange « pesticides + cuivre » sur le taux d'anomalies des larves, l'effet de ce mélange de contaminants est plus important que celui des contaminants pris séparément. Les travaux en laboratoire réalisés par Bijoux (2014) sur des huîtres adultes le confirment et mettent en évidence un stress oxydant causé par le mélange à des niveaux environnementaux autour de 2 µg/L.

De plus, il a été démontré que la présence de cuivre peut affecter l'index de condition des huîtres en raison de son impact sur la composition en acides gras du phytoplancton dont elles se nourrissent.

## 4. Discussion

A partir des données recueillies et analysées dans ce document, quelques réponses peuvent être apportées aux questions posées en introduction.

### Quelle est l'origine du cuivre dans le Bassin d'Arcachon ?

En premier lieu, il semble indéniable que l'ensemble de ces résultats indique une origine anthropique du cuivre. Bien que différentes sources participent à cette contamination, la contribution du secteur nautique est probablement majoritaire à l'heure actuelle. Cette observation s'appuie sur plusieurs faits :

- Les **concentrations en cuivre** dans l'eau, aussi bien dissous que particulaire, sont beaucoup **plus élevées dans les ports** que dans les sites intra bassin suivis dans le cadre du réseau REMPAR ou du programme TOUCAN. Les concentrations en cuivre sont également plus élevées dans les sédiments portuaires que dans les sédiments du Bassin, les zones de mouillage présentant une contamination intermédiaire entre les deux.

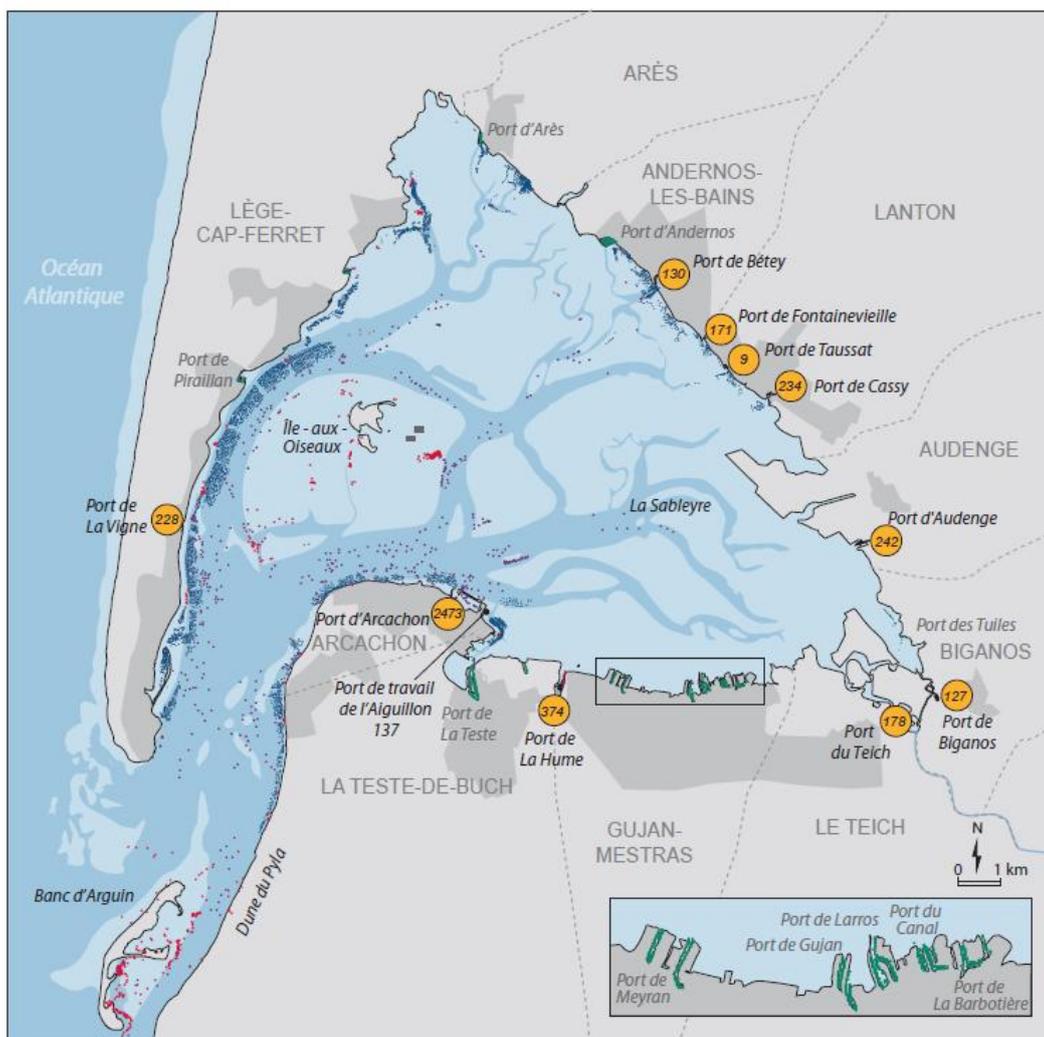
Les niveaux de cuivre dans les ports (tous compartiments confondus) semblent par ailleurs être influencés par la densité de bateaux comme le suggère la comparaison des valeurs mesurées dans les ports de la Vigne et d'Arcachon.

La localisation de ces ports, situés dans ou à proximité de zones urbaines et d'axes de circulation fréquentés, ne permet cependant pas d'exclure d'autres types d'apports liés au trafic routier.

- Les concentrations en cuivre dissous et en cuivre labile sont plus importantes en été qu'en hiver dans tous les sites (Comprian, Jacquets, Grand Banc, Arguin) et, pour le cuivre labile, cette **variabilité saisonnière** est particulièrement marquée sur le site des Jacquets, situé dans le prolongement d'une zone à forte densité de corps morts (Figure 49). On peut ainsi suspecter que cette saisonnalité reflète celle du relargage du cuivre à partir des peintures antisalissures.

La fréquentation routière, reconnue comme une source significative de cuivre pour l'environnement, étant également maximale pendant l'été, elle peut aussi participer à l'émergence de cette saisonnalité. Il serait de ce fait nécessaire de caractériser le niveau et la temporalité de ces apports.

A l'inverse, les apports en cuivre par les cours d'eau (concentrations en cuivre et débits - donc flux) et les eaux de ruissellement sont plus élevés en hiver qu'en été, en lien avec la saisonnalité de la pluviométrie. Ces voies d'entrée ne déterminent donc pas la dynamique temporelle des concentrations de cuivre dans l'eau observée dans le Bassin, marquée par des minima hivernaux et des maxima estivaux.



**Figure 49** : Localisation des zones de mouillage et des ports du Bassin d’Arcachon en 2010 (nombre de places du port indiqué dans les bulles jaunes) (Le Berre *et al.*, 2010)

- **La composition isotopique** du cuivre dans les huîtres du fond du Bassin se rapproche de celle des peintures antisalissures. Comme déjà évoqué, d’autres sources anthropiques présentent des signatures du même ordre de grandeur que les peintures (quoique présentant généralement des valeurs de  $^{35}\delta\text{Cu}$  moins élevées), si bien que cet argument doit être manié avec prudence.

Il n’en reste pas moins vrai que, contrairement aux autres sources, les peintures constituent une source directe pour le plan d’eau, et que les quantités de cuivre utilisées à ces fins sont importantes (environ 4 000 litres/an). Ces apports parviennent dans les eaux sans transit préalable par les sols.

En l’absence d’études récentes (postérieures à 2010) sur le nombre d’embarcations présentes sur le plan d’eau et sur les quantités et la composition des peintures utilisées sur les coques, il est délicat de déterminer si cette pression a ou non augmenté au cours des 10 dernières années.

## **Le niveau de contamination des compartiments abiotiques (eau, sédiment) et biotiques (flore et faune) est-il important et s'est-il élevé au cours du temps ?**

Les **concentrations en cuivre des eaux** du Bassin mesurées actuellement sont du même ordre de grandeur que celles qui sont observées dans d'autres sites côtiers. En l'absence de données anciennes interprétables, il est impossible de statuer sur une éventuelle tendance pluri décennale de ce paramètre. A un pas de temps plus court (2016 à 2021) et sur les deux sites situés au fond du Bassin (« Jacquets » et « Comprian »), on observe toutefois une augmentation significative des concentrations, notamment en ce qui concerne le cuivre dissous.

Comparées aux concentrations mesurées dans les **sédiments** des autres sites français de Manche et d'Atlantique, les concentrations en cuivre des sédiments éloignés des zones portuaires ou de mouillage des navires sont relativement faibles. Par ailleurs, comparées aux données anciennes dont on dispose, elles ne semblent pas avoir augmenté depuis les 40 dernières années.

Les concentrations en cuivre mesurées dans les **macroalgues** du sud du Bassin étaient, il y a une trentaine d'années, relativement élevées, du même ordre que celles mesurées dans la lagune de Venise autour des années 2000. En l'absence de données récentes sur ce groupe, il est impossible de situer leur niveau actuel de contamination par rapport à d'autres sites.

Dans l'état actuel de nos connaissances, et sur la zone pour laquelle on dispose de données à plusieurs époques de l'histoire (La Hume – Gujan), les concentrations en cuivre dans les **zostères** (dont les organes sont a priori des bio accumulateurs pour les métaux sous forme labile) semblent ne pas s'être accrues au cours des 30 dernières années et n'être pas particulièrement élevées par rapport à d'autres zones côtières. Ceci sous-entend que les concentrations en cuivre labile n'auraient donc pas augmenté pendant cette période, au moins dans cette zone.

Des deux bio accumulateurs pris en compte dans cette étude rétrospective, les **huîtres** du fond du Bassin constitueraient alors le seul compartiment dans lequel on observe une augmentation des concentrations en cuivre, particulièrement marquée depuis la fin des années 2000. Rappelons que l'accumulation du cuivre par les organismes filtreurs repose à la fois sur le stock de cuivre dissous et celui qui est lié aux particules, parmi lesquelles le phytoplancton dont ils se nourrissent.

En l'absence de données historiques, il est impossible de statuer sur l'évolution des teneurs en cuivre dissous dans l'eau au cours de dernières décennies. En ce qui concerne la période récente (2016-2022) les concentrations en cuivre dissous des eaux du fond du Bassin (Piquey et Comprian) semblent toutefois avoir augmenté (données REMPLAR).

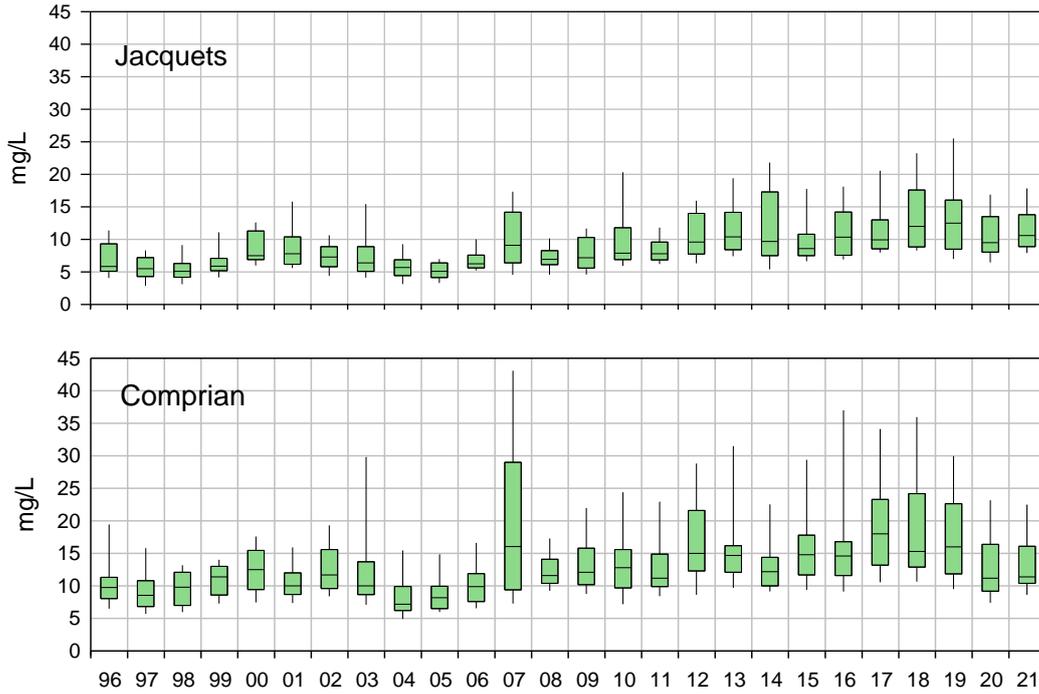
On peut également se demander si la concentration en cuivre des particules a augmenté au cours du temps et, si l'on ne dispose pas de données pour répondre directement à cette question, l'examen de l'évolution des concentrations mesurées dans les sédiments superficiels (alimentés par le dépôt des matières en suspension) ne semble pas indiquer une telle tendance pour les 40 dernières années.

En revanche, sur la base de l'examen des données obtenues à une fréquence hebdomadaire dans le cadre du réseau hydrologique ARCHYD de l'Ifremer (Figure 50), il apparaît que les concentrations en matières en suspension des eaux du fond de la Baie ont augmenté depuis la fin des années 2000 (Figure 51), sans lien avec l'énergie des vents s'appliquant sur le plan d'eau (Figure 52).

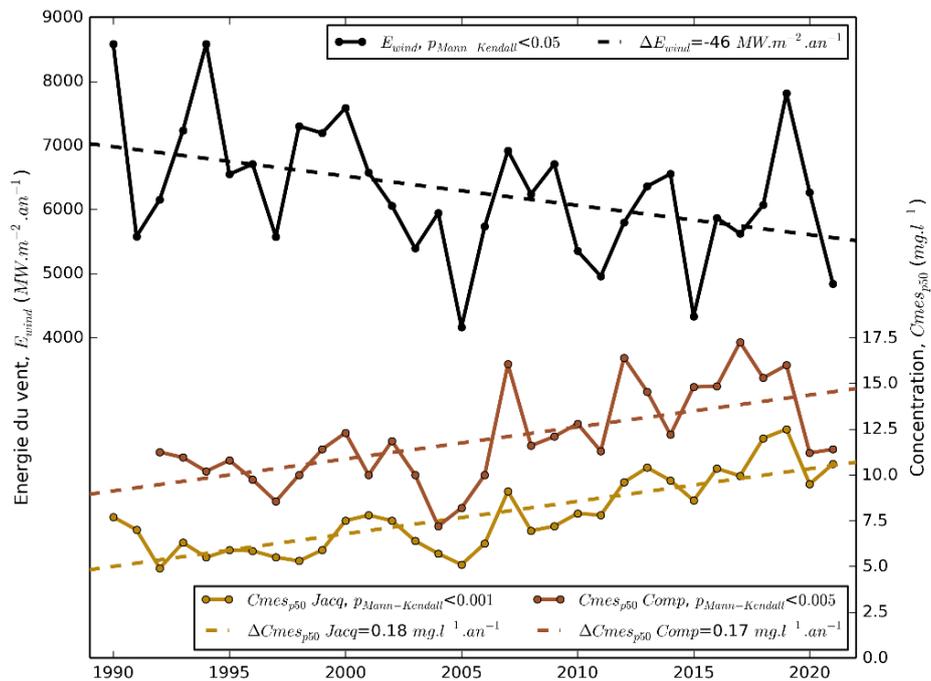


**Figure 50 :** Stations du réseau ARCHYD.

Cet accroissement n'est pas observé dans les stations plus océaniques du Réseau, par exemple sur le point « Arcachon – Bouée 13 », situé à proximité du Cap Ferret.



**Figure 51** : Evolution des MES (mg/L) à basse mer de vive eau sur deux points du réseau ARCHYD : « Jacquets » et « Comprian » (proches des points ROCCH homonymes), entre 1996 et 2021 (représentation en boîtes à moustaches).



**Figure 52** : Evolution temporelle de l'énergie annuelle du vent à la station Météo France du Cap Ferret (ligne noire) et des concentrations médianes annuelles en Matière En Suspension à Comprian (ligne brun sombre) et aux Jacquets (ligne brun clair).

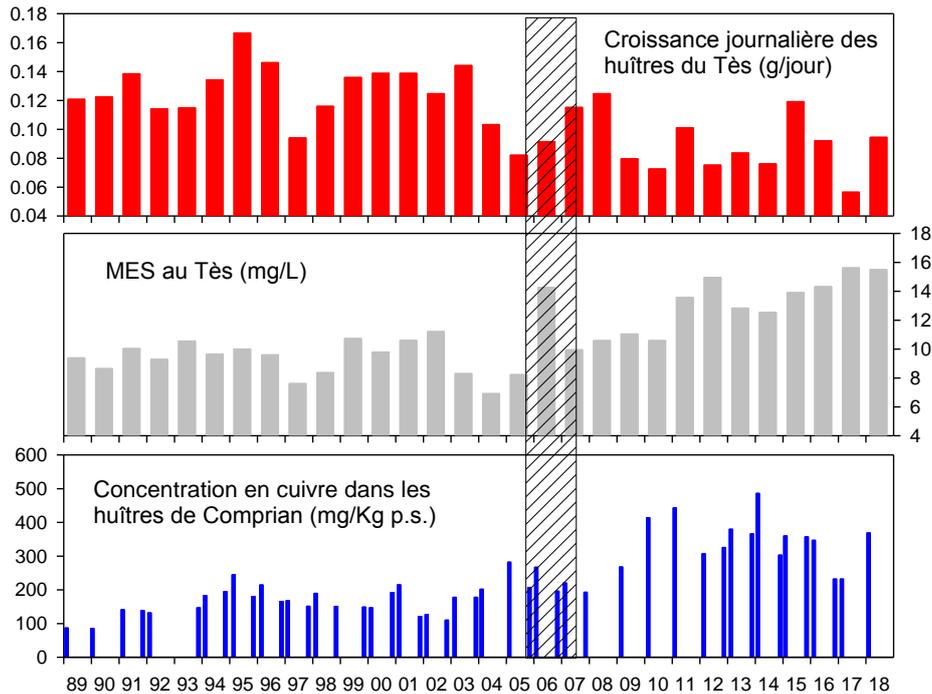
Cette évolution des concentrations en matières en suspension dans la partie orientale du Bassin peut être mise en relation avec celle des herbiers de zostères. En effet, les travaux de Cognat (2019) ont mis en évidence : (1) une forte réduction de l'emprise des herbiers de zostères naines et marines dans la seconde moitié des années 2000 ; (2) une chute des biomasses foliaires hivernales pour les zostères naines entre la fin des années 1980 et la fin des années 2000.

En ralentissant les courants s'exerçant sur le fond, les zostères stabilisent les sédiments fins et limitent leur remise en suspension dans les eaux (Ganthy *et al.*, 2013 ; Kombiadou *et al.*, 2014). La régression des herbiers est donc responsable de cet accroissement du stock de particules en mouvement dans les eaux à partir de la fin des années 2000. Ce phénomène est particulièrement marqué dans le fond du Bassin, dont le substrat est dominé par les sédiments fins et qui sont soumis à un fetch important généré par les vents d'ouest dominants.

Cette augmentation des concentrations en MES présente un effet négatif sur la croissance des huîtres. En effet, du point de vue physiologique, plus la concentration des eaux en particules sédimentaires s'accroît, plus la production de pseudo-fèces (particules filtrées mais rejetées par les huîtres sans être ingérées) s'élève. Ces pseudo-fèces contiennent un mucus fabriqué par les huîtres et cette perte de matière organique induit un coût métabolique dommageable à leur croissance (Bayne, 2017). Ainsi, les huîtres exposées à de fortes concentrations en matières en suspension présenteront une moindre croissance et, de ce fait, le cuivre accumulé sera moins « dilué » dans les chairs que des huîtres se développant dans des eaux moins chargées. Ce processus est bien illustré par la comparaison des concentrations en cuivre exprimées par rapport au poids sec de chair avec la quantité de cuivre accumulé par huître, telle que présentée sur les figures 15 et 16 rapportant les résultats du programme TOUCAN. Au bout d'un an de transplantation, une huître de Grand Banc, site plutôt océanique, a individuellement accumulé autant de cuivre qu'une huître de Comprian.

De plus, même si la concentration en cuivre des particules est constante, l'augmentation des concentrations en MES chargées en cuivre exposera les filtreurs à de plus grandes quantités en ce contaminant, qui sera alors susceptible d'être plus accumulé dans les chairs.

La figure 53 permet de mettre en évidence une certaine concordance dans l'évolution temporelle de plusieurs paramètres entre les périodes pré et post régression des herbiers : chute de croissance des huîtres élevées sur le banc du Tès (site suivi depuis plusieurs décennies dans le cadre des réseaux ostréicoles de l'Ifremer, situé à environ 4 km à l'ouest du point « Comprian »), augmentation des concentrations en MES dans l'eau dans cette même zone, augmentation des concentrations en cuivre dans les huîtres sauvages de Comprian.



**Figure 53 :** Evolution de la croissance journalière des huîtres de 18 mois (de mars à décembre) suivies dans le cadre des réseaux ostréicoles successifs de l'Ifremer sur le site du Tès (en rouge), de la concentration moyenne annuelle de l'eau sur le site « Tès » du réseau ARCHYD (gris) et de la concentration en cuivre des huîtres du site « Comprian » du réseau ROCCH (bleu). Le polygone hachuré figure la période pendant laquelle la régression des herbiers de zostères naines a débuté.

On peut alors se demander si cette modification du milieu physique, liée à la régression des herbiers et générant une augmentation des concentrations en matières en suspension, a pu interférer avec les résultats du ROCCH qui semblaient a priori indiquer une augmentation des concentrations en cuivre dans le milieu : l'accroissement des concentrations dans les huîtres pourrait être, au moins partiellement, lié (1) à une plus faible dilution pondérale de ce contaminant due à une plus faible croissance des mollusques et (2) à une plus forte exposition des huîtres au cuivre particulière (via leur filtration) dans les zones internes du Bassin. A cet égard, il faut souligner que les résultats du ROCCH-matière vivante indiquent que la contamination par plusieurs autres métaux augmente également dans les huîtres depuis le milieu des années 2000 (Antajan *et al.*, 2022).

Il faut également souligner que cette exposition à de plus fortes quantités de cuivre peut également directement entraver la croissance des mollusques en augmentant le coût énergétique généré par les processus de détoxification.

## **Les concentrations en cuivre mesurées actuellement dans le Bassin sont-elles inquiétantes et peuvent-elles expliquer (ou être liées avec) les perturbations observées dans le milieu ?**

En préalable aux remarques énoncées dans ce chapitre, il faut rappeler que le cuivre est loin d'être le seul contaminant présent dans le milieu et susceptible d'y générer des dysfonctionnements. Or, comme l'ont montré différentes expériences, en fonction de leur mode d'action sur le vivant et des autres paramètres physico-chimiques (température notamment), les effets de ces contaminants peuvent s'avérer additifs : c'est ce que l'on appelle les effets mélanges. Cette observation doit être gardée en mémoire pour interpréter avec prudence les résultats présentés ici.

D'après les résultats dont on dispose, les concentrations brutes en cuivre des sédiments (**hors zones de mouillage des bateaux et ports**) s'élèvent au maximum à 10,1 mg/kg de poids sec, soit une concentration inférieure à l'ERL<sup>14</sup> déterminé pour ce contaminant, qui s'élève à 34 mg/kg de poids sec de sédiment. On peut donc estimer que la contamination en cuivre de ces sédiments n'est pas de nature à perturber la faune qu'ils abritent. En revanche, ces concentrations sont fréquemment dépassées dans les sédiments portuaires et parfois dans ceux des zones de mouillage. Dès lors, en raison de la part non négligeable de l'emprise de ces zones de mouillage dans le Bassin, il semblerait utile de mieux en caractériser la contamination des sédiments, notamment dans le cas où les bateaux sont échoués à basse mer et susceptibles de contaminer encore plus directement le substrat et les organismes qui le colonisent.

Les **concentrations en cuivre dissous** mesurées dans les eaux du Bassin (médianes inférieures à 0,5 µg/L, maximum s'élevant à 2,85 µg/L) ne semblent pas susceptibles de nuire au développement des **macroalgues** et des **zostères**, au moins lorsque ces végétaux se développent dans des conditions physico-chimiques favorables. Toutefois, comme démontré sur les zostères naines, l'impact délétère d'une même concentration en cuivre dans l'eau s'accroît fortement lorsque la plante est soumise à de fortes températures, et on peut remarquer que ces conditions thermiques estivales coïncident avec la période où les concentrations en cuivre dissous et labile sont maximales.

Dans le Bassin d'Arcachon comme dans les autres zones côtières, les **communautés phytoplanctoniques** sont constituées de nombreuses espèces. Leur composition et l'abondance de ces différentes espèces présentent une forte variabilité non seulement saisonnière mais également inter annuelle, probablement en grande partie déterminée par les facteurs climatiques. Comme la sensibilité au cuivre s'avère très variable non seulement en fonction de l'espèce mais également des conditions physico-chimiques dans lesquelles elles se développent, il est difficile de trancher sur un impact direct des concentrations en cuivre dans les eaux du Bassin sur ces communautés. On peut toutefois remarquer que certaines espèces sont affectées, dans des conditions environnementales, par des concentrations en cuivre dissous équivalentes à celles mesurées dans les eaux du Bassin. De

---

<sup>14</sup> ERL : Effects Range Low (concentration en dessous de laquelle les effets toxiques sont peu observés).

plus, au-delà d'une certaine concentration dans le phytoplancton, le cuivre peut modifier sa composition en acides gras.

Les concentrations en cuivre dans les eaux du Bassin atteignent parfois (notamment pendant l'été), des concentrations susceptibles de commencer à perturber la reproduction des **huîtres**, via une chute du taux de fécondation ou une élévation du taux de larves anormales. De plus, la contamination en cuivre du phytoplancton, en modifiant sa composition en acides gras, est susceptible de réduire leur intérêt nutritif pour les huîtres. D'une façon générale, l'accumulation de cuivre dans les mollusques peut interférer négativement sur leur potentiel de croissance en induisant une demande d'énergie supplémentaire liée à la détoxification.

## Conclusion

Le cuivre présent dans le Bassin a une origine majoritairement anthropique. Notamment en raison de la saisonnalité des concentrations de ce métal dans l'eau, minimale en hiver et maximale en été, on peut suspecter que sa source principale réside dans les peintures antisalissures utilisées sur les coques des navires. Il n'est toutefois pas exclu que les sources liées au trafic routier, également maximal en été, participent à expliquer cet état de fait. Les métaux provenant de cette origine sont susceptibles d'être lessivés lors des pluies (et se retrouvent alors dans le réseau pluvial) ou d'être transportés vers le Bassin par les particules fines auxquels ils sont liés. A cet égard, il serait nécessaire de caractériser et de quantifier les apports atmosphériques en contaminants sur le plan d'eau.

On ne dispose pas de suffisamment de données pour avoir la certitude que les niveaux de cuivre dans l'eau ont augmenté au cours des dernières décennies. Les concentrations dans les niveaux superficiels du sédiment n'ont pour leur part pas évolué depuis le début de nos suivis. De même, il semble que les zostères (au moins celles de la zone de la Hume – Gujan Mestras) ne sont actuellement pas plus contaminées que dans les années 1990. L'accroissement des concentrations en cuivre dans les huîtres sauvages au cours de ces 30 dernières années pourrait ne pas refléter directement (ou seulement) un accroissement des apports au milieu mais être lié à l'augmentation des concentrations en suspension consécutif à la régression des herbiers de zostères. Dans les zones les plus exposées à ce phénomène, à la fois parce que de fortes concentrations en MES et une plus forte exposition au métal contenu dans ces particules provoquent une réduction de la croissance, le cuivre absorbé par les huîtres serait moins dilué dans les tissus.

Hors zones portuaires, si l'on considère ce seul contaminant et dans des conditions abiotiques favorables, ces niveaux de concentration en cuivre dans le milieu ne sont pas de nature à nuire drastiquement aux organismes pélagiques (vivant dans l'eau) et benthiques (vivant sur et dans le sédiment). Toutefois, les résultats des expériences menées notamment sur les huîtres et les zostères en les soumettant à des concentrations environnementales en différents contaminants (cuivre et pesticides) et/ou à des températures élevées dans le cas des zostères, ont démontré que l'impact de telles concentrations pouvait alors être significatif. Par ailleurs, le métabolisme lipidique du phytoplancton serait affecté par la présence de cuivre aux concentrations mesurées dans le Bassin, réduisant leur potentiel nutritif pour les huîtres. Enfin, l'augmentation de la concentration en cuivre dans les huîtres (et peut-être dans les autres organismes filtreurs), quelle que soit leur cause génère un accroissement de leurs besoins énergétiques en lien avec les processus de détoxification. A ce titre, cette contamination peut affecter leur survie et leurs performances de croissance.

## Bibliographie

- Akcha, F., Coquillé, N., Sussarellu, R., Rouxel, J., Chauvelon, T., Gonzalez, P. A. Legeay, S. Bruzac, T. Sireau, J.-L. Gonzalez, P.-Y. Gourves, Y. Godfrin, V. Buchet, Stachowski-Haberkorn, S.** (2022). Trophic transfer of copper decreases the condition index in *Crassostrea gigas* spat in concomitance with a change in the microalgal fatty acid profile and enhanced oyster energy demand. *Science of The Total Environment*, 824, 153841.
- Alzieu, C. L., Sanjuan, J., Deltreil, J. P., Borel, M.** (1986). Tin contamination in Arcachon Bay: effects on oyster shell anomalies. *Marine pollution bulletin*, 17(11), 494-498.
- Amato, E. D., Wadige, C. P. M., Taylor, A. M., Maher, W. A., Simpson, S. L., Jolley, D. F.** (2018). Field and laboratory evaluation of DGT for predicting metal bioaccumulation and toxicity in the freshwater bivalve *Hyridella australis* exposed to contaminated sediments. *Environmental Pollution*, 243, 862-871.
- Antajan, E., D'Amico, F., Auby, I., Benhamou, J., Caill-Milly, N., de Casamajor, M-N., Ganthly, F., Gouriou, L., Lissardy, M., Meteigner, C., Perriere-Rumebe, M., Rigouin, L., Sanchez, F., Tournaire, M-P., Trut, G., Trut, F.** (2022). Qualité du Milieu Marin Littoral. Bulletin de la surveillance 2021. Départements de la Gironde, des Landes et des Pyrénées atlantiques. ODE/LITTORAL/LERAR /22. 008. <https://archimer.ifremer.fr/doc/00785/89742/>
- Araújo, D. F., Knoery, J., Briant, N., Ponzevera, E., Chauvelon, T., Auby, I., Yepes, S., Bruzac, S., Sireau, T., Pellouin-Grouhel A., Akcha, F.** (2021). Metal stable isotopes in transplanted oysters as a new tool for monitoring anthropogenic metal bioaccumulation in marine environments: The case for copper. *Environmental Pollution*, 290, 118012.
- Araújo, D. F., Ponzevera, E., Knoery, J., Briant, N., Bruzac, S., Sireau, T., Pellouin-Grouhel, A., Brach-Papa, C.** (2023). Can copper isotope composition in oysters improve marine biomonitoring and seafood traceability? *Journal of Sea Research*, 102334.
- Auby, I., Maurer, D.** (2004). Etude de la reproduction de l'huître creuse dans le Bassin d'Arcachon. Rapport Ifremer R.INT.DEL/AR 04-05.
- Bayne, B. L.** (2017). Biology of oysters. Academic press, 862 pp.
- Bernard I., Allain G., Auby I., Plus M., Drean T., Gasmi S., David V., Pouvreau S., Maurer D.** (2014). Etude de la fécondité de l'huître creuse dans le bassin d'Arcachon en 2013 en lien avec la qualité de l'eau. Compte-rendu final du programme FeLiBA. <https://archimer.ifremer.fr/doc/00179/29002/>
- Besse J.P., Benyahia M., Mouret L., Bijoux H., Drean T., Tapie N., Thevand A., Techoueyres V, Corrales T., Lemenach K., Pardon P., Dumont J., Budzinski H., Jeandenand S.** (2019). REMPARG – Livrable 2.1. - Caractérisation des eaux pluviales sur le Bassin d'Arcachon - typologie, flux de micropolluants, évaluation de l'efficacité d'une solution de traitement.
- Bijoux H.** (2014). Etude des impacts toxiques des contaminants chimiques du Bassin d'Arcachon sur l'huître cultivée *Crassostrea gigas* : Approche in-situ et expérimentale. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux.
- Boller M.A. et Steiner M.** (2002). Diffuse emission and control of copper in urban surface runoff. *Water Science and Technology*, Vol. 46/6-7 pp 173-181.
- Bookter, A., Serdar, D** (2019). Copper and Zinc in Urban Runoff: Phase 2 – Rainwater Washoff Monitoring. Publication 19-03-008. Washington State Department of Ecology, Olympia. <https://fortress.wa.gov/ecy/publications/SummaryPages/1903008.html>.

- Bouchet, J.M, Deltreil, J.P., Manaud, F., Maurer, D., Trut, G.** (1997). Etude intégrée du Bassin d'Arcachon. Rapport Ifremer.
- Briant, N., Freyrier, R., Araújo, D. F., Delpoux, S., Elbaz-Poulichet, F.** (2022). Cu isotope records of Cu-based antifouling paints in sediment core profiles from the largest European Marina, The Port Camargue. *Science of The Total Environment*, 849, 157885.
- Buapet, P., Mohammadi, N. S., Pernice, M., Kumar, M., Kuzhiumparambil, U., Ralph, P. J.** (2019). Excess copper promotes photoinhibition and modulates the expression of antioxidant-related genes in *Zostera muelleri*. *Aquatic Toxicology*, 207, 91-100.
- C.I.P.O.M.** (1978). Bassin d'Arcachon - Rapport d'activité de la Cellule pour l'année 1977. S.M.G. - C.I.P.O.M., rapport 29 p + 3 notes particulières et 6 annexes.
- C.I.P.O.M.** (1980). Bassin d'Arcachon - Rapport d'activité de la Cellule pour l'année 1979. S.M.G. - C.I.P.O.M., rapport 39 p + 3 notes particulières.
- Caliceti, M., Argese, E., Sfriso, A., Pavoni, B.** (2002). Heavy metal contamination in the seaweeds of the Venice lagoon. *Chemosphere*, 47(4), 443-454.
- Carruesco, C.** (1989). Génèse et évolution de trois lagunes du littoral atlantique depuis l'holocène : Oualidia - Moulay Bou Salham (Maroc) et Arcachon (France). Thèse de Doctorat d'Etat, Université Bordeaux I, tomes I et II, 485 p + annexes.
- Carruesco, C., Labourg, P.J., Lapaquellerie, Y., Prunier, D.** (1986). Impact des métaux lourds sur un environnement lagunaire : le Bassin d'Arcachon. *Bull. Inst. Géol. Bassin d'Aquitaine*, 39, 85-93.
- Carter, R. J., Eriksen, R. S.** (1992). Investigation into the use of *Zostera muelleri* (Irmisch ex Aschers) as a sentinel accumulator for copper. *Science of the total environment*, 125, 185-192.
- Cassou-Mounat M.** (1975). La vie humaine sur le littoral des Landes de Gascogne : le milieu et l'homme, la diversité des cadres de vie vers l'aménagement. Cartes et croquis. Thèse de Doctorat, Institut de Géographie, Univ. Bordeaux II, 905 p + annexes.
- Chouvelon, T., Auby, I., Mornet, L., Bruzac, S., Charlier, K., Araújo, D. F., Gonzalez, J.L., Gozalez P., Gourves P.Y., Méteigner, C., Perrière-Rumèbe M., Rigouin, L., Rozuel, E., Savoye, N., Sireau, T., Akcha, F.** (2022). Role of suspended particulate material on growth and metal bioaccumulation in oysters (*Crassostrea gigas*) from a French coastal semi-enclosed production area, Arcachon Bay. *Journal of Marine Systems*, 234, 103778.
- Claisse, D., Alzieu, C.** (1993). Copper contamination as a result of antifouling paint regulations? *Mar. Pollut. Bull.*, 26, 395-397.
- Clijsters, H., Van Assche, F.** (1985). Inhibition of photosynthesis by heavy metals. *Photosynth. Res.* 7, 31-40.
- Cognat, M.** (2019). Rôles des facteurs environnementaux et des interactions biomorphodynamiques sur l'évolution spatio-temporelle des herbiers de zostères dans une lagune mésotidale. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux.
- David, A.** (1971). Relations trophiques entre le plancton, les huîtres d'élevage et les clones, épibiontes. *Science Et Pêche, Bull. Inst. Pêches marit.*, 201, 13 p.
- Denier van der Gon, H.A.C., Hulskotte J.H.J., Visschedijk A.J.H, Schaap M.** (2007). A revised estimate of copper emissions from road transport in UNECE-Europe and its impact on predicted copper concentrations. *Atmospheric Environment*, Vol. 41/38, 8697-8710.

**Dinnel, P.A., Link, J.M., Stober, Q.J., Letourneau, M.W., Roberts, W.E.** (1989). Comparative sensitivity of sea urchin sperm bioassays to metals and pesticides. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 18, 748-755.

**DRIEE Ile de France** (2013). INFO'TOXIQUES n°3 Synthèse 2008-2011 Etat de la contamination des eaux superficielles par les substances dangereuses en région Ile-de-France. 57 p. [https://www.drieat.ile-de-france.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/INFO\\_TOXIQUES\\_no3\\_valide\\_complet\\_cle76d711.pdf](https://www.drieat.ile-de-france.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/INFO_TOXIQUES_no3_valide_complet_cle76d711.pdf)

**Dumon, J.C., Lapaquellerie, Y., C Latouche, C.** (1994). ÉLÉMENTS-TRACES DES ALGUES ET DES PHANÉROGAMES MARINES (ZOSTÈRES) DU CONTEXTE LAGUNO-MARIN D'ARCACHON Recherche des influences de l'environnement pédologique sur le chimisme du peuplement végétal. *Vie et Milieu / Life & Environment*, 1994, pp.167-183

**European Copper Institute (ECI)** (2008). "Le cuivre: une ressource renouvelable de plus en plus recyclée." [http://www.eurocopper.org/files/cp\\_recyclage\\_cuivre\\_2008\\_fr-prp.pdf](http://www.eurocopper.org/files/cp_recyclage_cuivre_2008_fr-prp.pdf)

**E.R.E.A.** (1995). La pêche professionnelle et la pêche de loisir. Note à la Commission SMVM "Pêche et Cultures Marines", 8 Fev.1995, 16 p.

**Eklund, B. T., Kautsky, L.** (2003). Review on toxicity testing with marine macroalgae and the need for method standardization—exemplified with copper and phenol. *Marine Pollution Bulletin*, 46(2), 171-181.

**Gamain, P.** (2016). Impact des polluants et du changement climatique sur les capacités de reproduction et le développement embryon larvaire de l'huître creuse *Crassostrea gigas* dans le Bassin d'Arcachon. Thèse de doctorat. Université de Bordeaux.

**Gamain, P., Feurtet-Mazel, A., Maury-Brachet, R., Auby, I., Pierron, F., Belles, A., Budzinski, H., Daffe, G., Gonzalez, P.** (2018). Can pesticides, copper and seasonal water temperature explain the seagrass *Zostera noltii* decline in the Arcachon bay?. *Marine pollution bulletin*, 134, 66-74.

**Gamain, P., Gonzalez, P., Cachot, J., Pardon, P., Tapie, N., Gourves, P. Y., Budzinski H., Morin, B.** (2016). Combined effects of pollutants and salinity on embryo-larval development of the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*. *Marine environmental research*, 113, 31-38.

**Ganthy, F., Sottolichio, A., Verney, R.** (2013). Seasonal modification of tidal flat sediment dynamics by seagrass meadows of *Zostera noltii* (Bassin d'Arcachon, France). *J. Mar. Syst.*, 109-110, 233-240.

**Gasperi, J., Sebastian, C., Ruban, V., Delamain, M., Percot, S., Wiest, L., C., Mirande, E., Caupos, D., Demare, M., Diallo Kessoo, M., Saad, J.J., Schwartz, P., Dubois, C., Fratta, H., Wolff, R. Moilleron, G., Chebbo, C., Cren, M., Millet, S., Barraud, M.C., Gromaire** (2017). Contamination des eaux pluviales par les micropolluants : avancées du projet INOGEV. *Techniques Sciences Méthodes*, (7/8), pp-51.

**Geddie, A. W., Hall, S. G.** (2019). An introduction to copper and zinc pollution in macroalgae: for use in remediation and nutritional applications. *Journal of Applied Phycology*, 31, 691-708.

**Gledhill, M., Nimmo, M., Hill, S. J., Brown, M. T.** (1997). The toxicity of copper (II) species to marine algae, with particular reference to macroalgae. *Journal of phycology*, 33(1), 2-11.

**Gonzalez J-L., Bouchoucha M., Chiffolleau J-F., Andral B.** (2012). Expérimentation RINBIO 2011. Suivi de la cinétique de contamination chimique de moules (*Mytillus galloprovincialis*): Synthèse des mesures de contaminants chimiques dans l'eau. 105p.

**Govers, L. L., Lamers, L. P., Bouma, T. J., Eygensteyn, J., de Brouwer, J. H., Hendriks, A. J., Huijbers C.M., van Katwijk, M. M.** (2014). Seagrasses as indicators for coastal trace metal pollution: a global

meta-analysis serving as a benchmark, and a Caribbean case study. *Environmental Pollution*, 195, 210-217.

**Govers, L. L., Lamers, L. P., Bouma, T. J., Eygensteyn, J., de Brouwer, J. H., Hendriks, A. J., Huijbers, C.M., van Katwijk, M. M.** (2014) Seagrasses as indicators for coastal trace metal pollution: a global meta-analysis serving as a benchmark, and a Caribbean case study *Environ. Pollut.*, 195 (2014), pp. 210-217

**Gubelit, Y., Polyak, Y., Dembska, G., Pazikowska-Sapota, G., Zegarowski, L., Kochura, D., Denis Krivorotov D., Podgornaya E., Burova O, Maazouzi, C.** (2016). Nutrient and metal pollution of the eastern Gulf of Finland coastline: Sediments, macroalgae, microbiota. *Science of the Total Environment*, 550, 806-819.

**Hall Jr, L. W., Anderson, R. D.** (1999). A deterministic ecological risk assessment for copper in European saltwater environments. *Marine Pollution Bulletin*, 38(3), 207-218.

**His, E., Robert, R.** (1981). Effects of copper chloride on the eggs and D larvae of *Crassostrea gigas* (Thunberg). Preliminary results. ICES, 1981/F: 43, Mariculture committee.

**His, E., Robert, R.** (1982). - Le danger des traitements par le sulfate de cuivre en zone conchylicole : toxicité vis-à-vis des oeufs et des jeunes larves de *Crassostra gigas*. *Revue des Travaux de l'Institut des Pêches Maritimes*, 45 (2) : 117-125.

**Hulskotte J.H.J., Schaap M., Visschedijk A.J.H** (2007). Brake wear from vehicles as an important source of diffuse copper pollution. *Water Science & Technology* , vol. 56/1, p. 223-231

**I.E.E.B.** (1995). Etudes complémentaires sur la connaissance des teneurs en certains composés organiques ou inorganiques dans le Bassin d'Arcachon. Note IEEB à la Commission SMVM "Eau et Milieu Naturel" du 1er juin 1995, 8 p.

**Ineris** (2019). Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques - le cuivre et ses composés. 85 p.

**Jeong, H., Ryu, J. S., Ra, K.** (2022). Characteristics of potentially toxic elements and multi-isotope signatures (Cu, Zn, Pb) in non-exhaust traffic emission sources. *Environmental Pollution*, 292, 118339.

**Kombiadou, K., Ganthly, F., Verney, R., Plus, M., Sottolichio, A.** (2014). Modelling the effects of *Zostera noltei* meadows on sediment dynamics : application to the Arcachon lagoon. *Ocean Dyn.* 64, 1499–1516.

**Le Berre, S., Courtel, J., Brigand, L.** (2010). Etude de la fréquentation nautique du Bassin d'Arcachon. *Rapport laboratoire Géomer UMR, 6554.*

**Levy, J. L., Stauber, J. L., Jolley, D. F.** (2007). Sensitivity of marine microalgae to copper: the effect of biotic factors on copper adsorption and toxicity. *Science of the Total Environment*, 387(1-3), 141-154.

**Lewis, M. A., Devereux, R.** (2009). Nonnutrient anthropogenic chemicals in seagrass ecosystems: fate and effects. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 28(3), 644-661.

**Lyngby, J. E., Brix, H.** (1982). Seasonal and environmental variation in cadmium, copper, lead and zinc concentrations in eelgrass (*Zostera marina* L.) in the Limfjord, Denmark. *Aquatic Botany*, 14, 59-74.

**Lyngby, J. E., Brix, H.** (1984). The uptake of heavy metals in eelgrass *Zostera marina* and their effect on growth. *Ecological Bulletins*, 81-89.

**Macfarlane, G.R., Burchett, M.D.** (2001). Photosynthetic pigments and peroxidase activity as indicators of heavy metal stress in the grey mangrove, *Avicennia marina* (Forsk.) Vierh. *Mar. Pollut. Bull.* 42, 233-240.

- Macinnis-Ng, C. M., Ralph, P. J.** (2002). Towards a more ecologically relevant assessment of the impact of heavy metals on the photosynthesis of the seagrass, *Zostera capricorni*. *Marine Pollution Bulletin*, 45(1-12), 100-106.
- Macinnis-Ng, C. M., Ralph, P. J.** (2004a). In situ impact of multiple pulses of metal and herbicide on the seagrass, *Zostera capricorni*. *Aquatic Toxicology*, 67(3), 227-237.
- Macinnis-Ng, C. M., Ralph, P. J.** (2004b). Variations in sensitivity to copper and zinc among three isolated populations of the seagrass, *Zostera capricorni*. *Journal of experimental marine biology and ecology*, 302(1), 63-83.
- Mai, H.** (2013). Evaluation of the deleterious effects of heavy metals and pesticides on early life stages and gametes of the Pacific Oyster, *Crassostrea gigas*: application to the pollution context of the Arcachon Bay. 2013. Thèse de doctorat. Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.
- Mai, H., Cachot, J., Brune, J., Geffard, O., Belles, A., Budzinski, H., Morin, B.** (2012). Embryotoxic and genotoxic effects of heavy metals and pesticides on early life stages of Pacific oyster (*Crassostrea gigas*). *Marine pollution bulletin*, 64(12), 2663-2670.
- Mai, H., Cachot, J., Clérandeau, C., Martin, C., Mazzela, N., Gonzalez, P., Morin, B.** (2020). An environmentally realistic pesticide and copper mixture impacts embryonic development and DNA integrity of the Pacific oyster, *Crassostrea gigas*. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 3600-3611.
- Manaud F.** (1974). Etude et Synthèse - Bassin d'Arcachon. C.N.E.X.O. 106 pp + atlas.
- Maurer D., Auby I., Hanrio E., Terrones H., Rigouin Loic, Meteigner C., Rumebe M., D'Amico F., Tournaire M-P., Ganthy F., Trut G., Navarro R., Simonnet B., Mayer N.** (2016). Reproduction de l'huître creuse dans le Bassin d'Arcachon Année 2015. RST/ ODE/LITTORAL/LER/AR/16.004.
- Nadella, S.R., Fitzpatrick, J.L., Franklin, N., Bucking, C., Smith, S., Wood, C.M.** (2009). Toxicity of dissolved Cu, Zn, Ni and Cd to developing embryos of the blue mussel (*Mytilus trossolus*) and the protective effect of dissolved organic carbon. *Comp. Biochem. Physiol., C: Toxicol. Pharmacol.* 149, 340-348.
- Plus, M., Dumas, F., Stanisière, J.Y., Maurer, D.** (2009). Hydrodynamic characterization of the Arcachon Bay, using model-derived descriptors. *Cont Shelf Res* 29:1008-1013
- Prange, J.A., Dennison, W.C.** (2000). Physiological responses of five seagrass species to trace metals. *Mar. Pollut. Bull.*, 41, 327-336.
- Qiao, Y., Zhang, Y., Xu, S., Yue, S., Zhang, X., Liu, M., Sun, L., Jia, X., Zhou, Y.** (2022). Multi-leveled insights into the response of the eelgrass *Zostera marina* L to Cu than Cd exposure. *Science of The Total Environment*, 845, 157057.
- Ralph, P.J., Burchett, M.D.** (1998). Photosynthetic response of *Halophila ovalis* to heavy metal stress. *Environ. Pollut.*, 103, 91-101.
- Ribaud, C., Plus, M., Ganthy, F., Auby, I.** (2016). Carbon sequestration loss following *Zostera noltei* decline in the Arcachon Bay (France). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 179, 4-11.
- SIBA** (2012). Rapport d'étude sur les pratiques phytosanitaires agricoles et non agricoles sur le Bassin d'Arcachon. 73 p.
- SIBA** (2013). Enquête sur l'usage des peintures antifouling sur le Bassin d'Arcachon. Stage de Master 2 par Eddy Gajdos-Doris. 30 p.
- Singeisen, C., Boller, M.** (1997). Runoff from roofs as a source of diffuse copper pollution, Rapport de l'Institut fédéral suisse des sciences et technologies aquatiques.

- Skillington, A., Flint, N., Anastasi, A., Dwane, G., Jackson, E. L.** (2020). Influence of variable salinity and low light on copper accumulation in the potential seagrass bioindicator, *Zostera muelleri*. *Marine Pollution Bulletin*, 160, 111602.
- Stauber, J. L., Davies, C. M.** (2000). Use and limitations of microbial bioassays for assessing copper bioavailability in the aquatic environment. *Environmental Reviews*, 8(4), 255-301.
- Stromboni, T.** (2016). Etude de pratiques menées auprès de professionnels de la construction et du bâtiment exerçant sur le Bassin d'Arcachon : professionnels du bois, de la lutte anti-termite, de la maçonnerie et de la peinture, 27 p.
- Thévenot D.R., Lestel L., Tusseau-Vuillemin M.H., Gonzalez J-L., Meybeck M.** (2009). Fascicule n°7 du PIREN-Sein : les métaux dans le bassin de la Seine. 58 p.
- Uher E., Mirande-Bret C., Gourlay-Francé Catherine** (2011). Lessons from a large scale deployment of DGT in the Seine basin. Environmental Chemistry Group bulletin. Royal Society of Chemistry.
- Wasserman J.C.** (1990). Les cycles du Zn, du Cu, du Fe et du Mn dans le Bassin d'Arcachon (Côte Atlantique française) : L'importance des herbiers à *Zostera noltii*. Hornemann. Thèse Doct. Univ. Bordeaux I. 263 p.
- Żbikowski, R., Szefer, P., Latała, A.** (2006). Distribution and relationships between selected chemical elements in green alga *Enteromorpha* sp. from the southern Baltic. *Environmental Pollution*, 143 (2006), 435-448.

# Annexes

**Annexe 1** : Résultats bruts des concentrations en cuivre ( $\mu\text{g/g}$  de poids sec) de différents organes d'huîtres transplantées sur différentes stations du Bassin d'Arcachon dans les années 2009 à 2011 (Bijoux, 2014).

Concentrations en cuivre ASCOBAR 2		Cu branchies ( $\mu\text{g/g}$ , ps)		Cu glande digestive ( $\mu\text{g/g}$ , ps)		Cu restes ( $\mu\text{g/g}$ , ps)	
		Moyenne	Erreur standard	Moyenne	Erreur standard	Moyenne	Erreur standard
Ar	Mai 09	172,3	37,3	75,3	18,1	109,3	18,7
	Juil. 09	204,4	41,7	204,9	43,4	93,1	12,3
	Sep. 09	172,1	19,5	124,0	18,7	141,3	20,3
	Oct. 09	136,9	33,9	181,4	98,6	110,9	18,9
	Dec. 09	175,3	25,1	154,2	13,8	120,3	10,3
	Jan. 10	140,9	20,2	102,2	5,9	58,7	20,4
	Mar. 10	140,8	16,3	54,8	4,1	70,5	6,9
Bé	Mai 09	118,3	25,6	81,6	16,5	105,3	16,8
	Juil. 09	360,0	18,4	157,6	31,5	142,4	20,7
	Sep. 09	249,2	29,6	156,2	30,5	185,7	15,5
	Oct. 09	255,4	33,3	131,9	25,6	137,2	17,2
	Dec. 09	265,6	25,0	86,7	17,7	127,4	23,2
	Jan. 10	249,6	32,5	222,7	16,9	199,6	20,3
	Mar. 10	210,5	19,6	64,1	5,9	114,6	8,0
Gb	Mai 09	176,6	7,2	97,3	5,3	94,4	5,8
	Juil. 09	329,1	63,4	160,1	23,0	112,7	16,6
	Sep. 09	213,5	18,2	121,3	11,8	107,2	12,1
	Oct. 09	133,0	26,7	71,6	18,8	79,5	14,1
	Dec. 09	164,2	23,3	87,9	9,7	68,6	8,4
	Jan. 10	194,6	16,6	137,0	12,6	89,3	22,5
	Mar. 10	192,1	21,5	62,2	8,4	67,6	4,6
Io	Mai 09	269,2	49,3	101,9	10,8	133,9	24,4
	Juil. 09	389,3	39,6	145,5	45,3	89,4	6,4
	Sep. 09	334,0	42,3	125,0	17,0	160,4	50,9
	Oct. 09	234,8	20,1	99,2	14,2	125,2	24,2
	Dec. 09	259,8	18,8	169,5	7,2	198,1	32,2
	Jan. 10	201,9	42,0	160,3	37,6	202,1	41,1
	Mar. 10	337,6	43,6	154,1	27,5	203,9	37,0
Lt	Mai 09	324,7	83,6	143,1	23,0	144,5	18,6
	Juil. 09	391,9	34,1	212,9	23,6	130,2	31,9
	Sep. 09	398,8	44,7	200,9	21,6	198,7	15,1
	Oct. 09	349,6	78,5	239,1	53,0	330,7	64,8
	Dec. 09	339,3	38,4	284,7	45,1	246,8	49,4
	Jan. 10	585,7	37,7	463,8	67,8	361,2	22,1
	Mar. 10	673,8	125,5	208,5	31,3	316,1	49,9
Ey	Mai 09	335,9	67,9	112,9	19,3	144,0	9,5
	Juil. 09	319,7	85,1	172,7	72,4	119,5	21,0
	Sep. 09	497,3	63,1	262,6	40,2	360,5	44,7
	Oct. 09	872,7	101,5	643,5	132,4	530,7	42,7
	Dec. 09	627,4	333,9	288,5	26,4	344,3	55,4
	Jan. 10	623,9	111,8	779,0	146,0	592,5	75,1
	Mar. 10						

Concentrations en cuivre OSQUAR 1		Cu branchies (µg/g, ps)		Cu glande digestive (µg/g, ps)		Cu restes (µg/g, ps)	
		Moyenne	Erreur standard	Moyenne	Erreur standard	Moyenne	Erreur standard
Ar	Juil. 10	196,6	34,6	101,5	13,2	61,7	5,8
	Oct. 10						
	Fév. 11	115,5	15,9	66,2	4,0	61,1	6,0
Bé	Juil. 10	234,9	20,5	166,7	11,8	96,1	9,4
	Oct. 10	277,6	18,0	183,2	21,0	200,8	28,2
	Fév. 11	169,7	8,2	104,3	10,8	175,3	25,0
Gb	Juil. 10	196,1	45,9	114,3	17,1	63,6	6,9
	Oct. 10	198,4	26,2	137,1	29,4	112,8	22,1
	Fév. 11						
Io	Juil. 10	235,8	23,5	152,4	24,0	92,3	9,2
	Oct. 10	237,2	45,4	104,1	10,6	109,2	16,0
	Fév. 11	184,4	27,1	121,3	35,7	150,7	29,6
Lt	Juil. 10	263,6	65,1	246,2	43,5	97,1	19,1
	Oct. 10	334,5	41,4	238,9	43,5	256,0	47,1
	Fév. 11	288,1	42,1	183,2	11,4	206,7	40,3
Ey	Juil. 10	518,1	56,9	256,6	8,3	199,9	25,9
	Oct. 10	520,9	76,8	157,3	22,7	254,7	36,5
	Fév. 11	493,0	88,4	255,1	50,2	167,5	21,9

Concentrations en cuivre OSQUAR 2		Cu branchies (µg/g, ps)		Cu glande digestive (µg/g, ps)		Cu restes (µg/g, ps)	
		Moyenne	Erreur standard	Moyenne	Erreur standard	Moyenne	Erreur standard
Ar	Juil. 11	119,9	19,7	91,3	12,3	54,8	9,0
	Oct. 11	117,6	15,6	63,0	15,4	41,6	7,4
	Jan. 12	145,5	49,2	71,8	27,5	80,8	10,2
	Mai 12	143,0	12,9	62,6	8,9	61,5	6,9
	Sep. 12	152,9	13,2	138,5	21,1	45,2	6,7
Bé	Juil. 11	256,2	32,0	136,8	16,9	78,3	15,6
	Oct. 11	186,2	35,0	93,5	12,1	67,2	14,9
	Jan. 12	218,6	85,8	166,6	33,7	102,9	25,4
	Mai 12	207,7	33,7	111,1	9,6	115,1	16,8
	Sep. 12	279,4	25,9	158,4	23,5	173,7	13,3
Gb	Juil. 11	150,8	29,0	148,9	17,0	65,1	7,3
	Oct. 11	158,1	31,4	107,4	18,4	78,6	13,9
	Jan. 12	297,9	34,4	235,8	69,3	172,9	30,6
	Mai 12	218,2	18,8	94,3	9,2	111,9	7,2
	Sep. 12	591,3	170,9	352,3	112,1	185,6	28,1
Io	Juil. 11	208,3	25,8	192,6	45,8	149,2	18,7
	Oct. 11	274,8	56,9	147,9	24,4	136,8	11,9
	Jan. 12	300,4	85,6	274,1	63,8	117,0	22,3
	Mai 12	246,3	34,8	103,5	17,7	115,8	18,3
	Sep. 12	375,3	29,0	197,8	27,6	165,5	26,3
Lt	Juil. 11	313,9	40,4	563,2	350,5	207,3	18,0
	Oct. 11	330,0	34,2	294,8	45,2	221,6	30,2
	Jan. 12	485,8	131,3	294,2	43,6	153,2	22,6
	Mai 12	369,9	27,0	171,6	22,2	166,5	25,5
	Sep. 12						
Ey	Juil. 11	850,9	74,5	388,8	36,0	328,5	78,1
	Oct. 11	911,8	120,6	530,0	102,5	420,5	50,0
	Jan. 12	714,9	110,7	713,5	305,7	408,1	66,6
	Mai 12	683,6	30,5	256,5	50,6	305,4	24,0
	Sep. 12						

**Annexe 2** : Exemples de concentrations en métaux dans les tissus de phanérogames marines (Lewis, M. A., Devereux, R., 2009).

Table 3. Examples of trace metal concentrations ( $\mu\text{g/g}$  dry wt) reported in seagrass tissues. Values represent either the range of concentrations (RC), range of mean concentrations (RMC), mean concentrations (MC), or single concentrations (SC). Bd = below detection

Tissue	Location	Species	Data type	Trace metal						Reference	
				Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn		
Roots and rhizomes	Limfjord (Denmark)	<i>Zostera marina</i>	RC	0.1–0.9	1.8–19.3	— <sup>a</sup>	—	0.4–30	25–125	[54]	
	Gulf of Aqaba (Jordan)	<i>Halophila ovalis</i> , <i>H. stipulacea</i> , <i>Halodule uninervis</i>	RMC	4.8–7.1	—	—	—	—	67.3–202.7	[72]	
	Flores Sea (Indonesia)	<i>Cymodocea rotundata</i> , <i>C. serrulata</i> , <i>Thalassia hemprichii</i> , <i>Halodule uninervis</i> , <i>Syringodium isoetifolium</i> , <i>Enhalus acoroides</i> , <i>Halodule pinifolia</i> , <i>Halodule uninervis</i> , <i>Halophila ovalis</i> , <i>Thalassodendron ciliatum</i>	RMC	0.12–0.73	2.6–6.8	—	—	1.1–6.1	6–27	[194]	
	Sepetiba Bay (Brazil)	<i>Halodule wrightii</i>	RMC	—	6–19	—	—	12–24	71–110	[47]	
	Aegean Sea (Greece)	<i>Posidonia oceanica</i>	RC	—	0.3–59	0.05–25	—	2–46	—	—	[23]
		<i>Cymodocea nodosa</i>	—	—	0.2–75	1–34	—	1–50	—	—	—
	Mediterranean Sea (Italy, France)	<i>Posidonia oceanica</i>	RMC	0.7–1.7	7.9–22	1.5–3.3	—	10.2–15.4	95–112	[69]	
	Bay of Larymna (Greece)	Reference areas	MC	2.1	12.8	5.1	—	—	—	22.9	[50]
		Polluted areas	—	2.6	22.4	10.5	—	—	—	62.4	—
	Moreton Bay/Port Curtis (Australia)	<i>Zostera capricorni</i>	RC	—	2.1–14.4	4.7–29.7	—	—	—	7.7–60.2	[57]
	Favignana Island (Italy)	<i>Posidonia oceanica</i>	RMC	0.4–1.0	7–15	0.9–1.4	—	—	3–17	41–140	[32]
	Liscia Bay (Italy)	<i>Posidonia oceanica</i>	RMC	0.8–2.4	5.4–15.3	—	—	—	0.8–2.4	—	[195]
	Thau Lagoon (France)	<i>Zostera marina</i>	MC	—	9	2	—	1	—	44	[193]
	Laguna Madre (USA)	<i>Thalassia testudinum</i>	MC	—	6.4	—	—	—	0.3	23.2	[65]
	Ustica Island (Italy)	<i>Posidonia oceanica</i>	RMC	0.6–1.7	9.4–14.3	0.1–1.4	—	—	0.03–0.32	28–58	[39]
	Gulf of Mexico (USA)	<i>Thalassia testudinum</i> , <i>Halodule wrightii</i>	MC	0.6	10.8	1.0	—	1.1	1.3	16.5	[45]
	Blades/sheafs	Limfjord Sea (Denmark)	<i>Zostera marina</i>	RC	0.1–2.9	1.9–16.6	—	—	0.5–37.5	41–175	[54]
		Gulf of Aqaba (Jordan)	<i>Halophila ovalis</i> , <i>H. stipulacea</i> , <i>Halodule uninervis</i>	RMC	3.5–6.0	—	—	—	—	68.7–217.9	[72]
		Flores Sea (Indonesia)	<i>Cymodocea rotundata</i> , <i>C. serrulata</i> , <i>Thalassia hemprichii</i> , <i>Halodule uninervis</i> , <i>Syringodium isoetifolium</i> , <i>Enhalus acoroides</i> , <i>Halodule pinifolia</i> , <i>Halophila ovalis</i> , <i>Thalassodendron ciliatum</i>	RMC	0.2–1.5	3.9–7.0	—	—	1.7–2.8	15–27	[194]
		Spencer Gulf (Australia)	<i>Posidonia australis</i> , <i>Posidonia sinuosa</i> , <i>Posidonia antarctica</i>	RC	0.2–266	—	—	—	1–350	18–3,540	[79]
Sepetiba Bay (Brazil)		<i>Halodule wrightii</i>	RMC	—	9, 14	—	—	11, 19	110, 129	[47]	
Italian Sea (Italy)		<i>Posidonia oceanica</i>	RC	0.4–1.8	—	—	—	0.4–2.0	—	[196]	
Aegean Sea (Greece)		<i>Posidonia oceanica</i>	RC	—	0.4–46	0.05–37	—	2–61	—	—	[23]
		<i>Cymodocea nodosa</i>	—	—	0.4–44	0.05–7	—	3–49	—	—	—
Mediterranean Sea (Corsica)		<i>Posidonia oceanica</i>	RMC	0.4–1.2	9–16	22–123	—	9–111	6–25	14–31	[197]
Gulf of Antikyra (Greece)		<i>Posidonia oceanica</i>	RC	2.7–44	2.8–148	—	—	—	10.5–123	27.1–97.7	[63]
Mediterranean Sea (Italy, France)		<i>Posidonia oceanica</i>	RMC	2.1–2.4	10.2–16.2	1.0–1.7	—	—	6.0–8.4	144–179	[69]
Bay of Larymna (Greece)		Reference areas	MC	1.2	9.6	2.0	—	—	—	57.5	[50]
		Polluted areas	—	2.3	23.4	4.8	—	—	—	147.1	—
Moreton Bay/Port Curtis (Australia)		<i>Zostera capricorni</i>	RC	—	7.9	5.0	—	—	—	23.7	[57]
					12.3	30.6				74.7	

Table 3. Continued

Tissue	Location	Species	Data type	Trace metal						Reference
				Cd	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	
	Liscia Bay (Italy)	<i>Posidonia oceanica</i>	RMC	0.6–2.0	6.0–17.0	—	—	5.2–11.2	—	[195]
	Favignana Island (Italy)	<i>Posidonia oceanica</i>	RMC	1–3	6–20	0.3–0.9	—	1–10	105–155	[32]
	Thau Lagoon (France)	<i>Zostera marina</i>	MC	—	10	0.3	0.6	1	83	[193]
	Laguna Madre (USA)	<i>Thalassia testudinum</i>	MC	—	10.3	—	—	0.9	20.2	[65]
	Yaquina Bay (USA)	<i>Zostera marina</i>	RC	—	10–20	3–15	2–120	—	20–40	[38]
	Gulf of Mexico (USA)	<i>Thalassia testudinum</i> , <i>Halodule wrightii</i>	MC	0.8	9.3	0.7	2.6	1.7	14.7	[45]
	Ustica Island (Italy)	<i>Posidonia oceanica</i>	RMC	3.6–7.5	19.8–53.2	0.3–0.5	—	1.1–5.0	142–260	[39]
Whole plant	Newport River estuary (USA)	<i>Zostera marina</i>	MC	—	7.9	—	—	—	70	[82]
	Catalonia Coast (Spain)	<i>Zostera marina</i>	SC	0.26	5.6	—	2.1	0.79	—	[46]
	Flores Sea (Indonesia)	<i>Halodule pinifolia</i>	MC	0.36	6.7	—	—	5.4	27	[194]
		<i>Halophila ovalis</i>		0.41	17.3			3.9	63	
	Bosphorus Strait (Turkey)	<i>Zostera marina</i>	MC	1.9–2.3	23.4–39.8	8.3–13.6	12.9–17.5	26.1–32.1	48.7–91.3	[49]
	Gulf of Antikyra (Greece)	<i>Cymodocea nodosa</i>	RC	0.88–83.0	2.1–98.3	—	—	14.7–297	17.3–50.5	[64]
	Peter the Great Bay (Russia)	<i>Zostera marina</i> , <i>Phyllospadix iwatensis</i>	RMC	1.3–2.9	7.1–16.0	2.0–3.8	—	—	37.3–71.1	[73]
	Bay of Kopfer (Slovenia)	<i>Cymodocea nodosa</i>	MC	1.8	12.7	1.5	6.4	17.3	418.3	[53]
	Pos'et Bay (Russia)	<i>Zostera marina</i> , <i>Phyllospadix iwatensis</i>	RMC	1.6–4.9	2.1–5.3	0.01–4.2	2.1–4.8	Bd–11.4	12–64	[198]
	Lake Macquarie (Australia)	<i>Zostera capricorni</i>	MC	10.0	9.4	—	—	1.7	133	[199]

\* — = no data.

**Annexe 3** : Concentrations en cuivre dissous ( $\mu\text{g/L}$ ) dans différents ports, estuaires et milieux ouverts (Hall Jr, L. W., Anderson, R. D., 1999).

**TABLE 1**  
Dissolved copper exposure data ( $\mu\text{g/l}$ ) for European marinas/harbors, estuaries and open sea areas.

Reference	Region	Station type and number	Year (months)	# Samples	Range	Geo. mean	Arith. mean
Wangberg <i>et al.</i> , 1995	West Coast Sweden	Fiskebackskil Marina (4)	1993 (4,5, 6, 9,11)	20	0.3–2.85	0.68	
		Station 1		5	0.35–2.4	1.06	
		Station 2		5	0.45–2.85	0.93	
		Station 3		5	0.25–0.7	0.45	
		Station 4		5	0.3–.68	0.49	
Ohm, 1995	Stockholm Arch., Sweden	Bullando Marina (11)	1993 (4,5,6,8,9, 10,11)	42	0.69–3.83	1.17	
		W-1		5	0.86–1.03	0.92	
		W-2		5	0.77–1.24	0.95	
		W-3		7	0.69–3.0	1.6	
		W-4		5	0.83–2.56	1.49	
		W-5		5	0.76–1.05	0.89	
		W-6		2	0.95–0.96	0.96	
		W-7		1	1.14	1.14	
		W-9		3	1.12–3.83	3.1	
		60		3	0.88–0.94	0.91	
		70		1	1.04	1.04	
80	5	0.8–1.18	0.91				
Dassenakis <i>et al.</i> , 1996	Central Greece, Euripos Straits	Harbor /Urban area (7)	1993 (11)	not reported	0.45–20.7	–	4.5
Carruesco <i>et al.</i> , 1986	Arcachon Bay, France	Harbor (1)	Year not reported (summer/winter)	not reported	6.0–10.0	–	–
Prioix, 1989	Boulogne-Sur-Mer Harbor	Harbor (5)	1984–86	not reported	0.14–2.3		
		Liane			1.4–2.3		1.7
		Bassins			0.4–1.8		1.0
		Avant			0.37–1.8		0.82
		Darse			0.44–2.2		1.3
Rode		0.14–0.4		0.26			
Kokovides <i>et al.</i> , 1992	Saronic Gulf, Greece	Marina (3)	1989 (5,7)	not reported	3.0–61.0	–	
		Alimos			6.0–61.0	–	16.0
		Zea			9.0–22.0		15.0
		Voulia.			3.0–8.0		5.4
Alliot and Frénet-Piron, 1990	South Brittany, France	La-Trinite-sur-Mer Harbor (1)	Years not reported (34 mon.)	34	1.0–10.0	2.45	
Clancy <i>et al.</i> , 1987	Irish coast	Cork Harbor (4)	1987 (4)	8	2.2–18.4	4.1	
Apte <i>et al.</i> , 1990	Humber Estuary, England	Estuary (16)	1988(11) 1989(10)	18	1.42–7.9	4.58	
Harper, 1991	W. Coast England	Estuary (34)	1987 (10)	34	0.2–3.2	1.3	
Laslett, 1995	E. and W. Coasts England	Estuary (7)	1991(6,7) 1992 (6,7)	not reported	0.3–10.0	–	
		Humber			0.7–3.6	–	2.5
		Tees			0.49–10.0	–	2.8
Wear		0.33–1.4	–	0.8			

*Continued overleaf*

TABLE 1 (CONTINUED)

Reference	Region	Station type and number	Year (months)	# Samples	Range	Geo. mean	Arith. mean
		Tyne			0.3-1.6	-	0.85
		Tweed			0.49-4.7	-	1.85
		Mersey			1.3-3.3	-	2.3
		Morecam.			0.58-1.9	-	1.4
Hall <i>et al.</i> , 1996	Coast of Scotland	Estuary-Loch Linnhe (3)	1991 (3-5,6-12) 1992 (1,2)	129	0.18-1.14	-	0.28
Dassenakis <i>et al.</i> , 1997	Achelous River and estuary, Greece	Estuary (?)	1982-1990	not reported	not reported	0.68	
Comber <i>et al.</i> , 1995	N.E. and N. W. England	Estuary- Humber and Mersey (?)	Humber 1989(9), 1991(4,10); Mersey 1991(12), 1992(1)	Humber (16), Mersey (13)	Humber (2-10), Mersey (1-4.7)	Humber (5.48), Mersey (1.61)	
Law <i>et al.</i> , 1994	North Sea and English Channel	Estuary (27)	1991-92	54	0.3-10	1.47	
Vinhas, 1989	North Sea and NL	Estuary (4)	1985-88	16	0.6-14.1	2.01	
		W. Scheldt		4	1.7-14.1	3.43	
		E. Scheldt		4	0.6-2.9	1.07	
		Ems		4	1.4-2.0	1.69	
		Nieuwe		4	2.2-2.8	2.64	
Achterberg and Van Den Berg, 1996	Liverpool Bay, UK	Estuary- Liverpool Bay(4)	1993(11) 1994(5)	30	0.69-1.35	0.92	
Nolting, 1986	N. Sea	Estuary-Rhine	1993(2,3)	6	0.06-1.46	0.48	
Clancy <i>et al.</i> , 1987	Irish coastal waters	Open Sea (23)	1986 (4)	46	< 0.05-10.8	2.6	
Clancy <i>et al.</i> , 1989	Irish Sea	Open Sea (12)	1987 (4)	24	0.12-15.0	4.0	
Ferrara and Seritti, 1989	W. Mediterranean	Open Sea (3), Tyrhr. Sea, Alboran Sea, Arch- Tuscany	1983-88	not reported	< 0.2		
Abdel-Moati, 1990	Med. Sea-near Nile R.	Open Sea (2)	1989(1)	6	0.21-0.39	0.25	
Apte <i>et al.</i> , 1990	N. Sea	Open Sea (1)	1988(11) 1989(10)	2	0.70-0.71	0.70	
Wangberg <i>et al.</i> , 1995	North Sea, Sweden	Open Sea (2)	1993 (4-6,9,11)	10	0.3-0.7	0.45	
		Station 5		5	0.4-0.6	0.44	
		Station 6		5	0.3-0.7	0.45	
Carruesco <i>et al.</i> , 1986	Coastal area- Arcachon Bay, France	Open Sea (1)	years (?), summer and winter	not reported	3.0-4.0	-	-
Harper, 1991	W. coast England, Bristol Channel	Open Sea (16)	1987 (10)	16	0.2-0.7	0.36	
Laskett, 1995	Eng. Channel, N. Sea, Irish Sea	Open Sea (3)	1991(6,7)1992(6,7)	not reported	0.11-1.5		0.52
		Eng. Channel			0.11-1.5		
		N. Sea			0.2-0.83		
		Irish Sea			0.22-1.5		
Law <i>et al.</i> , 1994	N. Sea	Open Sea (18)	1991-92	36	0.14-1.5	0.43	
Vinhas, 1989	N. Sea	Open Sea	1985-88	8	0.5-1.3	0.74	
		Dutch Coast		4	0.5-0.7	0.6	
		Waddenzee		4	0.8-1.3	0.93	
Koliadima and Karaiskakis, 1990	Greek coast, Gulf of Patras	Open Sea (8)	1986-87 (11-10)	96	BDL-21.0	0.73	
		Station 1		12	BDL-6.4	0.68	
		Station 2		12	0.08-21.0	1.29	
		Station 3		12	BDL-21.0	1.23	
		Station 4		12	BDL-4.0	0.33	
		Station 5		12	BDL-11.0	0.64	
		Station 6		12	BDL-12	0.59	

Continued overleaf

TABLE 1 (CONTINUED)

Reference	Region	Station type and number	Year (months)	# Samples	Range	Geo. mean	Arith. mean
Andreev and Simeonov, 1990	Black Sea	Station 7	not reported	12	0.7-3.5	0.82	
		Station 8		12	BDL-6.0	0.67	
		Open Sea (5)		5	0.9-86.0	5.56	
Costa <i>et al.</i> , 1988	Coastal Portugal	Station 1	1986(12) 1987(3,4)	1	86.0		
		Station 2		1	2.6		
		Station 3		1	1.2		
		Station 4		1	24.0		
		Station 5		1	0.9		
		Open Sea (7)		7	BDL-10.7	2.49	
		Station B		1	2.8		
		Station C		1	1.4		
		Station D		1	3.8		
Brugmann <i>et al.</i> , 1992	Baltic and N. Sea	Open Sea (160)	1984 (11,12)	160	<0.01-2.18		0.610
		Open Sea (9)	1994(6,7, 11)	66	0.08-1.6	0.28	
Tankere and Statham, 1996	Adriatic Sea, E. Coast Italy	Open Sea (40)	1994 (5)	120	0.44-1.14	0.68	
Achterberg and Van Den Berg, 1996	Irish Sea	Open Sea (5)	1985-91	5	0.086-0.103	0.093	
Vas <i>et al.</i> , 1993	Northeast Atlantic	Open Sea (14)	1989(11)	14	0.230-0.390	0.293	
Fileman <i>et al.</i> , 1991	Central N. Sea-Dogger B. and O. Silver Pit	Open Sea (4)	1985-86	48			0.51
Bordin <i>et al.</i> , 1988	Baltic Sea	Bothnian Bay		12			0.501
		Bothnian Sea		12			0.537
		N. Baltic Proper		12			0.478
		Gulf of Finland		12			0.535
		Open Sea (12)	1985	12	0.055-0.227		0.069
Seritti <i>et al.</i> , 1987	Liguian Sea	Open Sea (19)	1993(2,3)	19	1.54-2.25	2.1	
Nolling, 1986	Dutch Coast, Cen. of Bight, Eng. Chan.	Dutch Coast		8	1.54-2.26	1.9	
		Centre Bight		7	2.1-2.25	2.2	
		Eng. Channel		4	2.18-2.24	2.21	

The first line of each reference is the data summary followed by data for each station if appropriate the geometric mean for stations or station types within a study was calculated if raw data were available. The arithmetic mean and range was included if reported.

**Annexe 4** : Concentrations en cuivre normalisées (mg/kg poids sec) dans les sédiments échantillonnés dans le cadre du ROCCH entre 2013 et 2019.

Station	Code-station	Année	Cuivre normalisé (mg/kg p.s)
Seine - Rouen - Oissel	011-P-048	2019	135,8
Porz al Lester est	039-P-174	2015	116,8
Le Passage (c)	039-P-033	2015	38,5
Mariolle HF3	071-P-049	2014	34,9
Pointe de Plougastel	039-P-039	2015	33,8
La Risle	011-P-046	2019	30,9
Large St Jean de Luz	091-P-031	2014	29,8
Anse du Caro	039-P-038	2015	28,8
Seine - Le Trait	011-P-045	2019	28,5
Dunkerque 29	001-P-097	2019	26,4
Ste Luce - 44L014 (137000)	070-P-023	2014	26,3
Face pointe de Mindin	070-P-046	2014	26,3
Pont du Bonhomme - 56B480	050-P-018	2014	26,0
Penly - Biville	008-P-041	2019	25,8
Quai du Base	091-P-023	2014	25,0
Digue d'ortha	091-P-020	2014	24,7
Le Blayais 3	085-P-022	2014	23,5
Large Tarnos	091-P-025	2014	21,9
Bouée Carosse	010-P-052	2019	21,9
Sud phare de la Banche	069-P-008	2014	21,8
Cale de Kelern	039-P-156	2015	21,6
Indre - 44 L015 (148000)	070-P-022	2014	21,2
St Brevin Mindin	070-P-012	2014	20,9
Veulettes - Les Petites Dalles	009-P-056	2013	20,7
Est Petit Gavi	070-P-011	2014	20,2
Aval pont rose	091-P-022	2014	20,2
Herbier Chingoudy	091-P-035	2014	19,9
Le Portel	002-P-035	2019	19,9
Orne amont - Pont de Ranville	010-P-203	2019	19,5
Vieux pont de bois - 56B520	050-P-056	2014	19,2
Lorient 16	049-P-020	2014	19,1
Le H0me-Merville sud	010-P-144	2013	19,0
Seine - Grand Placard sud 2	011-P-064	2019	18,9
Bricquemare	010-P-033	2019	18,8
Chenal RoRo (Boulogne)	002-P-037	2019	18,8
Face St Brevin	070-P-037	2014	18,8
Pors Keraign Perennou - 29oD13	046-P-027	2014	18,7
Rade de la Carosse 2	010-P-215	2019	18,4
Seine - Estuaire 1	010-P-067	2019	18,3
La Coet	039-P-175	2015	18,1

Station	Code-station	Année	Cuivre normalisé (mg/kg p.s)
Nord pointe du Grouin	021-P-001	2015	17,9
Sillon des Anglais - Kerberon	039-P-173	2015	17,8
Seine - Estuaire 6	010-P-073	2019	17,7
Dunkerque 25	001-P-093	2019	17,7
Lorient 17	049-P-021	2014	17,6
Seine - Octeville	010-P-019	2019	17,6
Le Petit Sece - 56V120	065-P-013	2014	17,5
Large pointe de la Coubre	073-P-003	2014	17,4
Baie de Vilaine - Accroche	063-P-024	2014	17,3
Anse de l'Auberlac'h	039-P-211	2015	17,1
Seine - Cap de la Heve	010-P-020	2019	16,8
Nord-ouest Pen Men	043-P-018	2014	16,7
Pointe du Blair	060-P-008	2014	16,5
Banc du dep0t des dragages	010-P-089	2019	16,5
Banc du Bindy	039-P-171	2015	16,5
Seine - Cauville	010-P-018	2019	16,2
Ouest Rochebonne 2	073-P-002	2014	16,1
Nord dep0t de dragage	010-P-032	2019	16,1
Les Fontaines - estuaire de la Charente	081-P-029	2014	15,8
Banc de Bourgneuf	071-P-010	2014	15,8
Le Vivier s/mer - Nord parcs 2	020-P-127	2015	15,7
Sud banc des Jaux	076-P-014	2014	15,7
Ouest Basse Castouillet	062-P-033	2014	15,6
Sud Fort de la Hougue	015-P-064	2013	15,6
Cleguer	061-P-039	2014	15,5
Loire 26	071-P-078	2014	15,5
Marennes 27	080-P-047	2014	15,4
Basse de la Hatte	024-P-006	2015	15,3
Marennes 28	080-P-007	2014	15,3
Large Hourtin	073-P-006	2014	15,1
Pointe Sperneguy	061-P-036	2014	15,1
Ouest banc des truies	049-P-004	2014	15,1
Nord plateau du four	062-P-024	2014	15,0
Sud du chariot	054-P-003	2014	15,0
Corven de la jument	047-P-010	2014	15,0
Ouest pointe du talus	043-P-016	2014	15,0
Ar Bronnou	042-P-011	2014	14,9
Sud Glenan	043-P-008	2014	14,8
Peu Breton	076-P-015	2014	14,8
Sud-est Basse jaune	043-P-005	2014	14,7
Avant-port Est (Dunkerque)	001-P-086	2019	14,6
Fort Central	016-P-010	2019	14,5

Station	Code-station	Année	Cuivre normalisé (mg/kg p.s)
Plateau de l'Artimon	062-P-004	2014	14,5
Morbihan 25	062-P-012	2014	14,4
Le corven de Trevignon	043-P-006	2014	14,4
Baie de Somme 95	007-P-023	2019	14,3
Coupelasse Nord	071-P-013	2014	14,3
Large Naujac sur mer	073-P-007	2014	14,2
Port du Fret est	039-P-158	2015	14,2
Large Guilvinec	043-P-010	2014	14,1
Banc de Houat	062-P-006	2014	14,1
Cancale port	020-P-045	2015	14,0
Large pointe de Gatseau	073-P-004	2014	14,0
Penmarch sud	043-P-011	2014	14,0
Large Kergalan	042-P-012	2014	14,0
Plateau du Grand mont ouest	058-P-011	2014	14,0
Le Clone	079-P-007	2014	14,0
Nord St Aubin sur Mer	009-P-082	2019	13,9
Nord Ile Tascon	061-P-038	2014	13,8
Baie de Quiberon - Rohu	055-P-015	2014	13,8
Banc Penerf	063-P-025	2014	13,7
Le Parfond	010-P-141	2019	13,7
Noirmoutier - Gresse-loup	071-P-068	2014	13,7
Morbihan 27	058-P-004	2014	13,6
Mus de loup	083-P-001	2014	13,6
Large Bretignolles	074-P-014	2014	13,5
Pointe du Hoc - Large de Gold Beach	012-P-027	2019	13,5
Sud-est Ile Queffen - 29PA19	045-P-017	2014	13,4
Large Lesconil	043-P-009	2014	13,1
Riec sur Belon	048-P-027	2014	13,0
Large les Rosaires	025-P-042	2015	12,9
Ile Dumet (b)	062-P-017	2014	12,8
Pointe du Bellec ouest	040-P-013	2015	12,7
Large pointe de la Negade	086-P-003	2014	12,5
Calvados - Lougues	013-P-016	2019	12,5
La Vilaine 9	063-P-027	2014	12,4
Saint Jouin - Chateau d'eau	010-P-034	2019	12,4
Havre de Regneville	018-P-061	2019	12,3
Seine - Nord des Vaches Noires	010-P-080	2019	12,3
Doigt-Mordu	089-P-008	2014	12,2
Nord Pont d'Audierne	042-P-038	2014	12,2
Embarcadere	071-P-045	2014	12,1
Barre de flot 2	034-P-017	2015	12,0
Pont de Saint-Nazaire amont	070-P-078	2014	12,0
Chateau de Commore - 29LA08	048-P-047	2014	11,9

Station	Code-station	Année	Cuivre normalisé (mg/kg p.s)
Milieu de baie 1 - St Michel	020-P-038	2019	11,9
Pointe Coatmer	027-P-027	2015	11,8
Ile aux oiseaux	061-P-037	2014	11,7
Ouest Lancastrria	069-P-074	2014	11,6
Grande Rade Sud LH4	010-P-087	2019	11,5
Nord Chausey	018-P-065	2019	11,4
Porte des Hebihens	022-P-048	2015	11,4
Mardyck - sediment	001-P-116	2019	11,4
Le Bouton	021-P-097	2015	11,4
Etel - Pierres noires	052-P-010	2014	11,3
Nord Pointe de la Jument	040-P-011	2015	11,2
Calvados - Saint Laurent	013-P-018	2019	11,2
Le Home-Merville ouest	010-P-238	2019	11,1
La Pierre Profonde suroit	040-P-015	2015	11,1
Seine - Estuaire 11	010-P-083	2019	11,0
Roc'h Parou	032-P-070	2015	11,0
Le Parfond sud-est	010-P-142	2013	10,9
Large Port Haliguen	055-P-014	2014	10,8
Seine - Estuaire 7	011-P-021	2019	10,8
Dives 3	010-P-130	2019	10,8
Est Cotentin - Lestre	015-P-040	2019	10,8
Anse de Brehec - centre	024-P-025	2015	10,6
Ouest Rochebonne 1	073-P-001	2014	10,5
Hossegor 2	090-P-011	2014	10,4
Large Lit et Mixte	089-P-002	2014	10,4
Basse Jourdan	018-P-029	2019	10,2
Seine - Estuaire 3	011-P-020	2013	10,1
Havre de Saint Germain	018-P-028	2019	10,1
Rade d'erquy	025-P-007	2015	10,0
Dives - Houlgate	010-P-140	2019	10,0
Villers sur Mer - Côte Fleurie	010-P-086	2019	9,9
Saint Jouin - Chateau d'eau large	010-P-038	2019	9,8
Basse Herbaut	025-P-040	2015	9,7
Nord Pointe du Cosmeur	033-P-052	2015	9,7
Est Cotentin - Quineville	015-P-039	2019	9,6
Banc de Chatry	020-P-047	2019	9,6
Large ondres	091-P-024	2014	9,5
Basse Perennes	043-P-007	2014	9,4
Large pointe du Lizay	074-P-053	2014	9,4
Paluel 8	009-P-033	2019	9,4
Baie des Veys 9 - Pointe de Brevands	014-P-039	2019	9,3
Sennetiere cote Moutiers	071-P-029	2014	9,3
Large Dives 1	010-P-128	2019	9,2

Station	Code-station	Année	Cuivre normalisé (mg/kg p.s)
Arguin 2	087-P-017	2016	9,1
Amont Kerdruc - 29AV25	048-P-055	2014	9,0
Fort de l'ouest	016-P-011	2019	8,9
Est Cotentin - Crasville	015-P-042	2019	8,8
Nord-Est banc St Vivien	085-P-005	2014	8,8
Nord-Est Fecamp	009-P-080	2019	8,7
Nord-ouest banc de Talais	085-P-006	2014	8,6
Ouest Saint Valery en Caux	009-P-081	2019	8,6
Guyomere Est	025-P-008	2015	8,6
Est Cotentin - Ravenoville	015-P-037	2019	8,5
Roches du Roho Sud	026-P-036	2015	8,3
Est Cotentin - St Marcouf	015-P-038	2019	8,2
Douarnenez	040-P-009	2015	8,2
Tourelle Men Gamm	026-P-032	2015	8,1
Passe de Lorient	049-P-005	2014	8,0
Saint Jouin - Le Grand Hameau	010-P-040	2019	8,0
Pointe Leyde	040-P-010	2015	7,9
Gahignon Sud	088-P-061	2016	7,9
Intersect. Cabourg - Antifer	010-P-042	2019	7,8
Basse du Caudan	043-P-004	2014	7,7
Sud-ouest Ile Callot	033-P-016	2015	7,4
Bas Fort Blanc	008-P-014	2019	7,4
Baie du Mont-St-Michel - Grouin du Sud	020-P-117	2019	7,3
Penly - nord	008-P-065	2019	7,2
Large Heuqueville 2	010-P-216	2019	7,2
Chenal de l'orne	010-P-133	2019	7,1
Chenal Antifer A26	010-P-041	2019	7,0
Villes - Martin (a)	070-P-045	2014	6,8
Wissant - La Barriere	001-P-179	2019	6,1
Grand Traict 2	068-P-005	2014	5,9
Extrémité chenal du Havre	010-P-023	2019	5,7
Face Buglise	010-P-027	2019	5,6
Nord Grande Rade	010-P-024	2019	5,5
Villerville 2	011-P-004	2019	5,5
Zone d'attente GN	003-P-017	2019	5,4
Chausey nord - Les Carniquets	019-P-013	2019	5,2
Basse Virouhot nord	024-P-029	2015	5,0
Seine - Estuaire 8	010-P-078	2019	4,8
Le Home-Merville nord	010-P-145	2019	4,8
Estuaire de l'orne - Pointe du Siege	010-P-204	2019	4,6
Les Hemmes d'oye	001-P-118	2019	4,5
Intersect. Oustréham - Antifer	003-P-016	2019	4,5

<b>Station</b>	<b>Code-station</b>	<b>Année</b>	<b>Cuivre normalisé (mg/kg p.s)</b>
Nord Malo les Bains	001-P-182	2019	4,3
Grandcamp sud	014-P-044	2019	4,2
Le Becquet 3	016-P-046	2019	4,2
Cap Blanc Nez - Escalles 2	001-P-180	2019	4,1
Les Blanchets	020-P-048	2015	4,1
Cayeux-sur-Mer	006-P-024	2019	4,1
Sud du Parfond - est chenal de Ouireham	010-P-239	2019	4,0
Seine - Estuaire 4	010-P-071	2019	4,0
Havre de la Vanlee	018-P-062	2019	3,8
Seine - Grand large Antifer	003-P-015	2019	3,6
Nord-ouest Grand Fort Philippe	001-P-181	2019	3,3
Quend Plage	006-P-025	2019	3,0
Le Touquet-Paris-Plage	004-P-009	2019	3,0
Mont-St-Michel ouest	020-P-116	2019	2,7
Baie des Veys - Banc de la Rouelle	014-P-072	2019	2,5
Ile Longue 2	037-P-036	2015	1,6

## Annexe 5 :

Date	Commune	Site	Type d'échantillonnage	Cuivre.mg.kg.ps
2007	Audenge	Audenge darse centrale	Moyen	36
2006	Audenge	Audenge Darse Nord	Moyen	8
2008	Audenge	Audenge Darse Nord	Moyen	32
2008	Audenge	Audenge Darse Nord	Moyen	33
2013	Audenge	Audenge Darse Nord	Moyen	27,8
2013	Audenge	Audenge Darse Nord	Moyen	26,3
2018	Audenge	Audenge Darse Nord	Moyen	24,2
2018	Audenge	Audenge Darse Nord	Moyen	20,4
2018	Audenge	Audenge Darse Nord	Moyen	19,2
2013	Audenge	Audenge Darse ostreicole	Moyen	31,8
2019	Audenge	Audenge Darse ostreicole	Moyen	62
2006	Audenge	Audenge darse sud	Moyen	13
2022	Audenge	Audenge darse sud	Moyen	20,1
2022	Audenge	Audenge darse sud	Moyen	24,5
2016	Audenge	Audenge Port et chenal du Port ostreicole	Elementaire	27,1
2016	Audenge	Audenge Port et chenal du Port ostreicole	Elementaire	28
2019	Audenge	Audenge Port ostreicole	Moyen	33,2
2009	Andernos les Bains	Port d'andernos	Elementaire	20
2009	Andernos les Bains	Port d'andernos	Elementaire	26
2014	Andernos les Bains	Port d'Andernos	Elementaire	30
2014	Andernos les Bains	Port d'Andernos	Elementaire	28,1
2018	Andernos les Bains	Port d'Andernos	Moyen	24,1
2018	Andernos les Bains	Port d'Andernos	Moyen	21,2
2006	ares	Port d'ares	Moyen	1
2015	ares	Port d'Ares	Moyen	10,6
2009	Lanton	Port de Cassy	Moyen	15
2009	Lanton	Port de Cassy	Moyen	48
2020	Lanton	port de Cassy	Moyen	26,4
2020	Lanton	port de Cassy	Moyen	28,1
2020	Lanton	Port de Fontainevielle	Moyen	23,8
2020	Lanton	Port de Fontainevielle	Moyen	38,5
2013	Lanton	Port de Fontainevielle	Moyen	58
2013	Lanton	Port de Fontainevielle	Moyen	49
2013	Lanton	Port de Fontainevielle	Elementaire	34,5
2013	Gujan-Mestras	Port de Gujan	Moyen	25,4
2013	Gujan-Mestras	Port de Gujan	Moyen	17,7
2008	Gujan-Mestras	Port de la Hume	Moyen	42
2008	Gujan-Mestras	Port de la Hume	Moyen	32
2022	La Teste de Buch	Port de la Hume	Elementaire	7,71
2022	La Test de Buch	Port de la Hume	Elementaire	24,3

2017	La Teste de Buch	Port de la Teste de Buch	Elementaire	126
2017	La Teste de Buch	Port de la Teste de Buch	Elementaire	63,7
2017	La Teste de Buch	Port de la Teste de Buch	Elementaire	31,5
2017	La Teste de Buch	Port de la Teste de Buch	Elementaire	53,4
2017	La Teste de Buch	Port de la Teste de Buch	Elementaire	61,1
2017	La Teste de Buch	Port de la Teste de Buch	Elementaire	66,9
2017	La Teste de Buch	Port de la Teste de Buch	Elementaire	27,3
2017	La Teste de Buch	Port de la Teste de Buch	Elementaire	54,5
2021	La Teste de Buch	Port de la Teste de Buch	Elementaire	69
2021	La Teste de Buch	Port de la Teste de Buch	Elementaire	60,1
2005	Lege-Cap Ferret	Port de la Vigne	Elementaire	454
2005	Lege-Cap Ferret	Port de la Vigne	Elementaire	149
2005	Lege-Cap Ferret	Port de la Vigne	Elementaire	100
2013	Gujan-Mestras	Port de Larros	Moyen	26,8
2013	Gujan-Mestras	Port de Larros	Moyen	260
2008	Biganos	Port des Tuiles	Moyen	28
2017	Biganos	Port des Tuiles	Elementaire	22,9
2022	Biganos	Port des Tuiles	Moyen	20,6
2015	Gujan-Mestras	Port du Canal	Moyen	31
2015	Gujan-Mestras	Port du Canal	Moyen	40,1
2015	Gujan-Mestras	Port du Canal	Moyen	22
2015	Gujan-Mestras	Port du Canal	Moyen	13,4
2009	Le Teich	Port du Teich	Elementaire	31
2009	Le Teich	Port du Teich	Elementaire	23
2016	Le Teich	Port du Teich	Moyen	24,6
2016	Le Teich	Port du Teich	Moyen	59,6
2022	Le Teich	Port du Teich	Moyen	23,6
2022	Le Teich	Port du Teich	Moyen	25

**Annexe 6 :** Revues bibliographiques sur la sensibilité du cuivre de différentes espèces phytoplanctoniques.

(Levy *et al.*, 2007)

Table 1  
Algal species investigated in this study: description, source and culture medium used

Alga	Features	Culture number <sup>a</sup>	Place isolated	Culture medium	Cell shape	Cell size (mm) <sup>b</sup>	Axenic
Bacillariophyceae (diatoms)							
<i>Minutocellus polymorphus</i> (Hargraves and Guillard) Hasle, Von Stosch and Syvertsen	Centric diatom. Siliceous cell wall	CS-3	Port Hacking, NSW, Australia	f/2 <sup>c</sup>	Elliptical prism	4.0×3.7×3.1	N
<i>Phaeodactylum tricorutum</i> Bohlin	Pennate diatom. Weakly siliceous cell wall	CS-29/4	Unknown	f/2 <sup>c</sup>		24–30×2.5–3.5	Y
<i>Nitzschia closterium</i> (Ehrenb.) W. Smith	Pennate diatom. Siliceous cell wall	CS-5	Port Hacking, NSW, Australia	f <sup>d</sup>		24–32×1–3	N
Chlorophyceae (green algae)							
<i>Dunaliella tertiolecta</i> (Butcher)	Naked membrane (no cell wall, but mucilage layer)	CS-175	Unknown	f/2 <sup>c</sup>	Prolate ellipsoid	7–10×6–8	Y
Prasinophyceae (green flagellates)							
<i>Micromonas pusilla</i> (Butcher) Manton and Parke	Small green flagellate with organic scales	CS-222	Corio Bay, VIC, Australia	f/2+ Se <sup>e</sup>	Sphere	2±0.3 <sup>f</sup>	N
<i>Tetraselmis</i> sp.	Green flagellate	CS-87	Port Hacking, NSW, Australia	f/2 <sup>c</sup>	Prolate ellipsoid	8–11×5–9	Y
Dinophyceae (Dinoflagellate)							
<i>Heterocapsa niei</i> (Loeblich) Morrill and Loeblich	Large, motile, fragile cell	CS-89	Port Hacking, NSW, Australia	G+Se <sup>g</sup>	Prolate ellipsoid	18×12 <sup>f</sup>	N
Prymnesiophyceae							
<i>Isochrysis</i> sp.	Tropical species (27 °C). Golden-brown flagellate.	CS-177	Mataira, Society Islands, Tahiti	f/2 <sup>c</sup>	Prolate ellipsoid	4–7×3.5	Y
<i>Gephyrocapsa oceanica</i> Kamptner	Coccolithophorid. Coccoliths present (CaCO <sub>3</sub> plates). Non-motile.	CS-335	Jervis Bay, NSW, Australia	G/2+ Se <sup>h</sup>	Sphere	6–9	N
<i>Emiliana huxleyi</i> (Lohmann) Hay and Mohler	Coccolithophorid. Non-motile cell, coccoliths present, no organic scales	CS-275/01	North Atlantic, Iceland Basin	K <sup>i</sup>	Sphere	4–6	N
<i>Emiliana huxleyi</i> (Lohmann) Hay and Mohler	Coccolithophorid. Coccoliths absent	(coccolith absent clone)	Cloned from above strain	K <sup>i</sup>	Sphere	2–4	N
Cryptophyceae							
<i>Proteomonas sulcata</i> (Hill et Wetherbee)	Tropical species (27 °C). Flagellate. Periplast plates outside plasma membrane.	CS-412	Fitzroy Island, QLD, Australia	f <sup>d</sup>	Prolate ellipsoid	5–9×2.5–6.5	N

All cultures are maintained and tested at 21 °C unless otherwise noted.

Table 2

The response of marine microalgae to copper in 72-h growth rate inhibition bioassays in increasing order of sensitivity

Alga	72-h IC50 <sup>a</sup> (µg Cu/L)	95% C.L. (µg Cu/L)	LOEC <sup>b</sup> (µg Cu/L)	NOEC <sup>c</sup> (µg Cu/L)	Control cell division rate (doublings/day)
<i>D. tertiolecta</i> <sup>d</sup>	530	450–600	42	8	1.39±0.02
<i>Tetraselmis</i> sp. <sup>d</sup>	47	46–49	22	7	1.37±0.26
<i>G. oceanica</i> (no coccoliths) <sup>e</sup>	>25	–	2.6	1.3	1.07
<i>E. huxleyi</i> (no coccoliths) <sup>e</sup>	20	16–26	– <sup>f</sup>	9	1.21
<i>N. closterium</i> <sup>g</sup>	18	6–30 <sup>h</sup>	5.8	4.4	1.53±0.16
<i>G. oceanica</i> (+ coccoliths) <sup>e</sup>	17	17–18	1	<1	1.21
<i>E. huxleyi</i> (+ coccoliths) <sup>e</sup>	15	12–18	– <sup>f</sup>	8	0.92
<i>P. tricorutum</i> <sup>i</sup>	8.0	4.7–8.3	1.5	<1.5	1.78±0.08
<i>H. niei</i> <sup>e</sup>	4.8	3.5–7.2	nd <sup>j</sup>	nd <sup>j</sup>	0.96
<i>P. sulcata</i> <sup>e</sup>	4.2	2.4–7.5	– <sup>f</sup>	<5	1.54
<i>Isochrysis</i> sp. <sup>e</sup>	4.0	3.8–4.2	1.1	<1.1	1.85
<i>M. pusilla</i> <sup>e</sup>	1.2	1.1–1.4	0.6	0.3	1.45
<i>M. polymorphus</i> <sup>b</sup>	0.6	0.5–0.8	0.2	<0.2	1.77

<sup>a</sup> Concentration of copper to cause a 50% inhibition of the algal cell division rate over 72 h.<sup>b</sup> Lowest concentration of copper tested to cause a significant effect on the cell division rate.<sup>c</sup> The highest concentration of copper tested at which there was no significant effect on cell division rate. Where results are presented as “less than”, no NOEC was found using the copper concentrations tested.<sup>d</sup> Three separate bioassays conducted, results pooled and IC50 calculated with 95% confidence limits.<sup>e</sup> One screening bioassay conducted and IC50 calculated with 95% confidence limits.<sup>f</sup> Value calculated for LOEC was >IC50, therefore not reported.<sup>g</sup> n=32, geometric mean for LOEC and NOEC.<sup>h</sup> ±2 SD.<sup>i</sup> n=2.<sup>j</sup> Not determined.

**Table 4.** Sensitivity of marine and freshwater algae to copper in single-species bioassays.

Algal species	EC50 <sup>a</sup> ( $\mu\text{g Cu/L}$ )	Test endpoint	Exposure duration (h)	Test medium	Reference
<b>Freshwater</b>					
<i>Anabaena solitaria</i>	51	Growth rate	8–10 d		Luderitz and Nicklisch (1989)
<i>Aphanizomenon gracile</i>	101	Growth rate	8–10 d		Luderitz and Nicklisch (1989)
<i>Chaetomorpha</i> sp.	65	Growth rate	9 d		Chen (1981)
<i>Chlamydomonas</i> sp.	10	Growth rate	72	Synthetic softwater (80–90 mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Stauber (unpublished data)
<i>Chlorella protothecoides</i>	5	Growth rate	72	Synthetic softwater (40–44 mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Stauber (1995)
<i>Chlorella protothecoides</i>	16	Growth rate	72	Synthetic softwater (40–44 mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Stauber and Florence (1989)
<i>Chlorella protothecoides</i>	24	Growth rate	72	EPA-AAP	Stauber and Florence (1989)
<i>Chlorella protothecoides</i>	>200	Growth rate	72	MBL	Stauber and Florence (1989)
<i>Chlorella protothecoides</i>	13	Growth rate	72	Synthetic softwater (80–90 mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Stauber (1995)
<i>Chlorella</i> sp. 12 (tropical)	7	Growth rate	48 and 72	Synthetic softwater (80–90 mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Franklin et al. (2000b)
<i>Chlorella</i> sp. 12 (tropical)	8	Cell size increase	48	Synthetic softwater (80–90 mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Franklin et al. (2000b)
<i>Chlorella</i> sp. 12 (tropical)	13	Cell size increase	72	Synthetic softwater (80–90 mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Franklin et al. (2000b)
<i>Chlorella</i> sp. 14 (tropical)	7	Growth rate	72	Synthetic softwater (80–90 mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Stauber (unpublished data)
<i>Chlorella</i> sp. (tropical)	35	Growth rate	72	Synthetic softwater, pH 5.7 (80–90 mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Franklin et al. (1998)
<i>Chlorella</i> sp. (tropical)	1.5	Growth rate	72	Synthetic softwater, pH 6.5 (80–90 mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Franklin et al. (1998)
<i>Chlorella stigmatophora</i>	70	Biomass	21 d	SAAM	Cristensen et al. (1979)
<i>Chlorella vulgaris</i>	180	Growth rate	33 d	Bristols	Rosko and Rachlin (1977)
<i>Chlorella vulgaris</i>	150	Cell yield			Stokes and Hutchinson (1976)
<i>Microcystis aeruginosa</i>	75	Growth rate	8–10 d		Luderitz and Nicklisch (1989)
<i>Monoraphidium arcuatum</i> 15B	17	Growth rate	72	Synthetic softwater (80–90 mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Stauber (unpublished data)

<i>Monoraphidium arcuatum</i> 17	10	Growth rate	72	Synthetic softwater (80–90 mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Stauber (unpublished data)
<i>Nitzschia linearis</i>	805	Cell yield	5 d		Patrick et al. (1968)
<i>Scenedesmus dimorphus</i>	62	Cell yield	72		Balasubrahmanyam et al. (1987)
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	100	Photosynthesis	4	CHU-10	Starodub et al. (1987)
<i>Selenastrum capricornutum</i>	85	Cell yield	14 d	SAAM	Cristensen et al. (1979)
<i>Selenastrum capricornutum</i>	430	Photosynthesis	24	pH 7.7	Turbak et al. (1986)
<i>Selenastrum capricornutum</i>	47	Growth rate	72	+ EDTA	Nyholm (1990)
<i>Selenastrum capricornutum</i>	8 (Cu <sup>2+</sup> )	Photosynthesis	3	Dutch standard water	Tubbing et al. (1994)
<i>Selenastrum capricornutum</i>	6	Growth rate	72	EPA (-EDTA)	Franklin et al. (2000b)
<i>Selenastrum capricornutum</i>	8	Growth rate	48	EPA (-EDTA)	Franklin et al. (2000b)
<i>Selenastrum capricornutum</i>	12	Cell yield	72	EPA (-EDTA)	Stauber (unpublished data)
<b>Marine</b>					
<i>Amphora</i> sp.	103	Growth rate	72	Seawater + minimal nutrients	Stauber and Adams (unpublished data)
<i>Asterionella glacialis</i>	190	Growth rate		f (+NTA)	Brand et al. (1986)
<i>Asterionella japonica</i>	7	Growth rate		f	Fisher et al. (1981)
<i>Cylindrotheca fusiformis</i>	27	Growth rate	72	Seawater + minimal nutrients	Stauber and Adams (unpublished data)
<i>Ditylum brightwellii</i>	8	Growth rate		f	Rijstenbil and Wijnholds (1991)
<i>Ditylum brightwellii</i>	450	Growth rate		f (+NTA)	Brand et al. (1986)
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	600	Photosynthesis		Droop	Overnell (1975)
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	>600	Growth rate	72	Seawater + minimal nutrients	Franklin et al. (2000b)
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	576	Growth rate	72	Seawater + minimal nutrients	Peterson and Stauber (1996)
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	35	Galactosidase	2	Seawater + minimal nutrients	Peterson and Stauber (1996)
<i>Entomoneis</i> cf. <i>punctulata</i>	21	Growth rate	48	Seawater + minimal nutrients	Stauber and Adams (unpublished data)
<i>Entomoneis</i> cf. <i>punctulata</i>	25	Growth rate	72	Seawater + minimal nutrients	Stauber and Adams (unpublished data)
<i>Entomoneis</i> cf. <i>punctulata</i>	50	Esterase	3	Seawater	Stauber and Adams (unpublished data)

**Table 4.** (concluded).

Algal species	EC50 <sup>a</sup> ( $\mu\text{g Cu/L}$ )	Test endpoint	Exposure duration (h)	Test medium	Reference
<i>Entomoneis cf. punctulata</i>	13	Esterase	24	Seawater	Stauber and Adams (unpublished data)
<i>Hymenomonas carterae</i>	320	Growth rate		f (+NTA)	Brand et al. (1986)
<i>Navicula jeffreysi</i>	30	Growth rate	72	Seawater + minimal nutrients	Stauber and Adams (unpublished data)
<i>Nitzschia cf. bilobata</i>	30	Growth rate	72	Seawater + minimal nutrients	Stauber and Adams (unpublished data)
<i>Nitzschia cf. paleacea</i>	11	Growth rate	48	Seawater + minimal nutrients	Stauber and Adams (unpublished data)
<i>Nitzschia cf. paleacea</i>	13	Growth rate	72	Seawater + minimal nutrients	Stauber and Adams (unpublished data)
<i>Nitzschia closterium</i>	14	Growth rate	72	Seawater	Stauber (1995)
<i>Nitzschia closterium</i>	200	Growth rate	72	f	Stauber and Florence (1989)
<i>Nitzschia closterium</i>	17	Growth rate	48	Seawater + minimal nutrients	Stauber (unpublished data)
<i>Nitzschia closterium</i>	31	Cell size increase	48 or 72	Seawater + minimal nutrients	Stauber and Adams (unpublished data)
<i>Nitzschia palea</i>	10	Growth rate		Seawater + nutrients	Steeman Nielsen and Wium-Anderson (1970)
<i>Nitzschia thermalis</i>	35			Aquil	Metaxas and Lewis (1991)
<i>Phaeodactylum tricorutum</i>	100			Seawater	Cid et al. (1995)
<i>Phaeodactylum tricorutum</i>	17	Growth rate	48	Seawater + minimal nutrients	Franklin et al. (2000b)
<i>Phaeodactylum tricorutum</i>	20	Growth rate	72	Seawater + minimal nutrients	Franklin et al. (2000b)
<i>Phaeodactylum tricorutum</i>	26	Cell size increase	48 and 72	Seawater	Franklin et al. (2000b)
<i>Skeletonema costatum</i>	30			Aquil	Metaxas and Lewis (1991)
<i>Skeletonema costatum</i>	640	Growth rate		f (+NTA)	Brand et al. (1986)
<i>Synechococcus sp.</i>	90	Growth rate		f (+NTA)	Brand et al. (1986)
<i>Thalassiosira pseudonana</i>	450	Growth rate		f (+NTA)	Brand et al. (1986)
<i>Thoracosphaera heimii</i>	45	Growth rate		f (+NTA)	Brand et al. (1986)

<sup>a</sup>The reported EC50 is dependent on the water quality characteristics in the bioassay such as pH, hardness, salinity, etc. Many reported EC50 values would be above the solubility limits of copper in the sample. Refer to the cited paper for details.

**Annexe 7 : Revue bibliographique sur l'effet du cuivre sur différentes espèces de macroalgues (Eklund, B. T., Kautsky, L., 2003).**

Table 1  
Tabulation of test design and toxic effects from exposure to copper and phenol on some macroalgae are tabulated

Substance	Concentration for effect ( $\mu\text{g/l}$ )	nM	Test organism	Effect	Exposure time	Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	Light intensity	Light regime L:D	Salinity (%)	Dilution water	Test design and media renewal	References
$\text{Cu}^{2+}$	3.6-4.6	57-72	<i>C. parvula</i> (R)	Reduced growth (dry weight) of tetrasporophyte (MATC)	11 days	20-22	$75 \mu\text{Ein-stein m}^{-2} \text{s}^{-1}$	16:8	30	NSW	Static	KOLLA
Copper chloride	3.9-4.7	61-74		Reduced growth (dry weight) of female gametophyte (MATC)	14 days						Once a week	
	7	110		No fertilisation (no cystocarps formed)	14 days							
	20	315		No tetrasporangia formed	11 days							
$\text{Cu}^{2+}$	50	787	<i>G. tenuitipitata</i> (R)	Reduced growth (dry weight) in 6‰ (EC50)	4 days	25	$100-200 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$	Continuous	6	NSW	Semistatic	Haglund et al. (1996)
$\text{CuCl}_2$	100	1575		Reduced growth (dry weight) in 17‰ (EC50)	4 days				17		0.2 $\mu\text{m}$ filt.	
	120	1890		Reduced growth (dry weight) in 25‰ (EC50)	4 days				25		UV 1jus	
Copper	10-15	157-236	<i>C. strictum</i> (R)	Reduced fertilisation by 50% in no. of cystocarps (EC50)	24 h	23-24	$50 \mu\text{Ein-stein m}^{-2} \text{s}^{-1}$	16:8	20	ASW, NSW	Static	Eklund (1993)
Copper chloride	10	157	<i>L. saccharina</i> (B)	Reduced growth of sporlings (no. of cells) (day 20-day 30)	20-30 days	8	2500 lx	18:6	No inf.	NSW	Renewal twice a week	Thompson and Burrows (1984)
	25	394		Survival of sporlings (no. of plant/ slide) (day 20-day 30)	20-30 days						1 $\mu\text{m}$ filt.	
	50	787		Reduced growth (surface area) of mature sporophytes (day 45-day 70)	14 days							
$\text{Cu}^{2+}$	10	157	<i>L. saccharina</i> (B)	Inhibition of sporophytic growth	7 days	10	$50 \mu\text{Ein-stein m}^{-2} \text{s}^{-1}$	12:12	No inf.	NSW	Renewal every 4 days	Chung and Brinkhuis (1986)
Copper sulphate	10	157		Abnormal growth patterns of sporophytes	7 days						0.2 $\mu\text{m}$ filt.	
$\text{CuSO}_4$	50	787		Reduced number of released meiospores (ca. 40%)	1 h							
	50	787		Delayed development of gametophytes and gametogenesis	20 days							
	>500	>7870		No effect on settlement and germination of meiospores	12 h							
Cu	10	157	<i>L. hyperborea</i> (B)	Reduced growth of sporlings	14 days	10	Reference given	Reference given	No inf.	NSW	Static	Hopkin and Kain (1978)

Table 1  
 Tabulation of test design and toxic effects from exposure to copper and phenol on some macroalgae are tabulated

Substance	Concentration for effect ( $\mu\text{g/l}$ )	nM	Test organism	Effect	Exposure time	Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )	Light intensity	Light regime L:D	Salinity (%)	Dilution water	Test design and media renewal	References
Copper salt	75	1181		Delayed fertilisation by 13 days (sporophyte formation)	14 days						Renewal every 7 days	
	100	1575		Reduced germination of gametophytes	2-4 days							
	100	1575		No fertilisation (no sporophytes formed)	14 days							
	100	1575		No growth of sporlings	14 days							
	25 000	393701		Reduced respiration	24 h							
$\text{Cu}^{2+}$	180-210	2835-3307	<i>Ecklonia radiata</i> (B)	Inhibition of germ-tube growth (EC50)	48 h	20-22.5	110 $\mu\text{Ein}\cdot\text{stein}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	12:12	34-35	NSW	Static	Bidwell et al. (1998)
Copper sulphate	320-470	5039-7402		Inhibition of germination (EC50)	48 h							
Copper <0.6 $\mu\text{g/l}$ in NSW	18	283		No fertilisation (no sporophytes formed) (NOEC)	16-20 days	13	50 $\mu\text{Ein}\cdot\text{stein}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	No inf.	No inf.	NSW	Renewal every 4 days	Anderson et al. (1990)
	31	490		No growth of germ tube	48 h					0.2 $\mu\text{m}$ filt.		
	50	787		No reduction in germination of haploid zoospores (NOEC)	48 h							
	91	1427		Inhibition of germination	48 h							
$\text{Cu}^{2+}$	2.5	39	<i>F. vesiculosus</i> (B)	Reduced germination by 40% at 6‰ (add. before fertilisation)	30 min	14	120 $\mu\text{Ein}\cdot\text{stein}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	17:7	6, 14, 20	NSW	Static	Andersson and Kautsky (1996)
Copper sulphate 2-3 $\mu\text{g}$ $\text{Cu/l}$ in NSW	10	157		25-45% reduction in fertilisation (eggs preexposed in 30 min)								
	20	315		Reduced germination by 70-80% in 6‰ and 20‰	2 h							
	20	315		No effect on germination at 14‰ (optimum salinity)	2 h							
	20	315		70-80% of the zygotes died	2 h							
	60	945		Exposure of 24 h old zygotes => 50% reduction in germination	2 h							
Cu	100	1575	<i>Enteromorpha</i> sp.	Marked reduction in rhizoid regeneration	48 h	20	3000 lx	Continuous	34	NSW		Fletcher (1980)

The naming of chemical compound used by the referred authors have been cited in the table. R: red alga, B: brown alga, G: green alga, ASW: artificial seawater, NSW: natural seawater, MATC: maximum acceptable toxicant concentration, EC50 and EC20: effect concentration which give a 50% and 20% effect compared to the control, NOEC: no effect concentration, No inf.: no information given in the article.