

This article was downloaded by:

On: 15 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Chemistry and Ecology

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713455114>

Détermination des Métaux Lourds dans la Mer Ligurienne. IV; Cd, Cu, Fe et Ni dans le Filtré, dans le Particulate et Paramètres de L'environnement dans les Eaux Côtières Liguriennes

Franca Baffi^a; Mauro Fabiano^b; Roberto Frache^a; Arduino Dadone^a

^a Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Genova, Italia ^b Istituto di Scienze Ambientali Marine, Università di Genova, Italia

To cite this Article Baffi, Franca, Fabiano, Mauro, Frache, Roberto and Dadone, Arduino (1984) 'Détermination des Métaux Lourds dans la Mer Ligurienne. IV; Cd, Cu, Fe et Ni dans le Filtré, dans le Particulate et Paramètres de L'environnement dans les Eaux Côtières Liguriennes', *Chemistry and Ecology*, 2: 1, 23 – 38

To link to this Article: DOI: 10.1080/02757548408070818

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/02757548408070818>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Détermination des Métaux Lourds dans la Mer Ligurienne. IV; Cd, Cu, Fe et Ni dans le Filtré, dans le Particulate et Paramètres de L'environnement dans les Eaux Côtières Liguriennes†

FRANCA BAFFI,¹ MAURO FABIANO,² ROBERTO FRACHE,¹ and ARDUINO DADONE¹

¹*Istituto di Chimica Generale ed Inorganica, Università di Genova, Italia.*

²*Istituto di Scienze Ambientali Marine, Università di Genova, Italia.*

SUMMARY

The aim of this study is to estimate the distribution of heavy metals in water and in suspended particulates in relation to the observations made on hydrology, concentrations of oxygen, nutrients and chlorophylls in different coastal areas of the Ligurian Sea.

The superficial water samples were collected during the cruise of the R/V "Bannock" in 25 stations placed at different distances from the coast at Alassio, Savona, Genova, Chiavari and Corniglia (between 0.5 and 6.1 nautical miles from the coast). Furthermore water samples were collected at a depth of 10, 20, 30, 50, 75 and 100m, on offshore stations of every transect.

† Contribution du "Gruppo ricerca Oceanologica-Genova". Ce travail a été effectué avec la contribution financière du Ministère de l'Instruction Publique (Fonds de recherche 40%, 1981, 1982).

The transparency was measured by Secchi disk, the temperature and the salinity were recorded by a "Neil Brown" bathythermograph of the National Research Council.

The analysis of oxygen, nutrients and chlorophyllian pigments was carried out according to the Strickland and Parsons methods. The chlorophyll-a values—via spectrophotometer—were computed with SCOR-UNESCO formulae.

The heavy metals of the filtered sea water (Millipore HA 0.45 μm) were analysed after concentration of the sample in accordance with a "batch equilibration" technique making use of Dowex A-1 resin in NH_4^+ form. The particulate matter was removed from the filter by means of ultrasonic treatment and was attacked with nitric acid 8N, for the determination of heavy metals.

In both cases the determination was carried out through atomic-absorption-spectrophotometry with electrothermic atomisation.

The vertical distributions of the hydrological parameters, oxygen and nutrient concentrations show an environmental situation which is characterized by winter mixing of the Ligurian coastal waters. The phytoplankton populations of the water samples collected on the stations nearer the coast (Savona, Chiavari and Corniglia) show chlorophyll-a values between 1 and 2 $\mu\text{g/l}$ unlike the offshore water samples. These values are typical of the algal bloom period in the Ligurian coastal waters.

In this environmental picture the heavy metal analyses have pointed out a large variability of the concentrations of metals in filtered sea water (cadmium 0.0–1.4; copper 0.0–7.4; iron 0.0–8.0; nickel 0.0–4.0 $\mu\text{g/l}$) and in lesser degree in the particulate matter (cadmium 0.0–0.9; copper 0.0–0.8; iron 0.0–1.9; nickel 0.0–0.5 $\mu\text{g/l}$). The heavy metal distribution in the surface coastal waters shows no correlation with the distance from the coast. However a higher concentration of metals in the filtered sea water of the samples coming from the stations placed in front of Genoa was observed, while the water samples of the stations of the Levante Riviera (Chiavari and Corniglia) have a higher concentration of metals in the particulate matter. The analysis of the metal concentrations in soluble and particulate form did not show uniformity of behaviour in the different coastal areas and it is interesting to notice that every transect is characterized by elevated values of only one metal: Genoa shows high concentrations of cadmium, Chiavari of copper and Corniglia of iron.

With regard to the relationship between the phytoplankton biomass

(chlorophyll-a) and the heavy metals in the particulate matter the results which differed in the five coastal areas, led us to believe that this relationship must be investigated in a very specific period of the phytoplankton cycle. Furthermore, some observations concerning vegetal detritus evaluations in connection with the examined heavy metal concentrations are reported.

RÉSUMÉ

Le but de la recherche est l'évaluation de la distribution des métaux lourds dans les eaux et dans les particules en suspension en relation aux observations sur l'hydrologie, la concentration de l'oxygène, des sels nutritifs et de la chlorophylle en stations côtières de la Mer Ligurienne.

L'échantillonnage a été effectué, pendant la mission du N/O Bannock, en 25 stations placées à une différente distance de la côte en correspondance de Alassio, Savona, Genova, Chiavari et Corniglia.

Les résultats ont mis en évidence une large variabilité des concentrations des métaux lourds dans l'eau (Cd: 0-1.4; Cu: 0-7.4; Fe: 0-8.0; Ni: 0-4.0 $\mu\text{g/l}$) et ont aussi permis des considérations en relation à la situation de l'environnement.

INTRODUCTION

L'étude de la destinée des métaux lourds dans l'eau de mer, en relation aux situations hydrologiques et biologiques, est loin d'une mise au point définitive malgré la présence de nombreux "reports" sur la concentration de ceux métaux dans le milieu (Bryan, 1976; Spencer 1976). Dans ce contexte est particulièrement intéressant d'affronter le thème des variations des métaux dans l'eau et dans les particules en suspension, en relation aux vicissitudes phytoplanctoniques. On sait en effet, soit dès expériences de laboratoire soit dès recherches en mer, que le phytoplancton est capable de concentrer les métaux lourds dans son organisme aussi si les modalités du procès sont encore à éclaircir.

Le but de cette recherche est l'évaluation de la concentration et de la distribution du cadmium, du cuivre, du fer et du nickel dans les eaux côtières liguriennes en relation à la distance de la côte et à la situation hydrologique actuelle et, aussi, de mettre en évidence, s'ils existent, les relations entre la floraison phytoplanctonique du printemps et les métaux lourds.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Enchantillonnage

Les échantillons ont été prélevés du 16 au 22 Février 1981, pendant la mission du N/O Bannock, sur cinq transversales placées en correspondance de Alassio, Savona, Genova, Chiavari et Corniglia (Fig. 1).

Dans chacune des 25 stations ont été effectuées des observations de transparence avec le disque de Secchi, de température superficielle et ont été prélevés des échantillons d'eau superficielle avec des bouteilles Niskin, pour l'analyse des métaux lourds (Cd, Cu, Fe, Ni) et des pigments chlorophylliens. Dans la station la plus extérieure des cinq transversales ont été prélevés aussi des échantillons aux profondeurs de 10, 20, 30, 50, 75, 100 m, pour les déterminations des métaux lourds et de l'oxygène, des nitrés (NO_2 , NO_3) et des pigments chlorophylliens.

Dans les mêmes stations on a effectué avec le CTD Neil Brown des profils verticaux de température et de salinité.

Les échantillons pour l'analyse des métaux lourds ont été immédiatement filtrés avec des filtres Millipore HG 0.45 μm . L'eau filtrée et les filtres avec le matériel particulate (après dessiccation à 40°C) a été conservé à 0°C. Les échantillons pour la détermination de la chlorophylle, conservés à 4°C, ont été filtrés au laboratoire sur filtres Millipore 0.8 μm .

Méthodes analytiques

Les métaux lourds dans l'eau ont été déterminés avec la résine Dowex A-1 en forme NH_4^+ suivant la technique de "batch equilibration". On a employé à peu près 0.15 g de résine sèche, dans une bouteille de 250 ml, pour un échantillon d'eau de mer de 200 ml et aussi un temps de contact de 24 heures et une agitation mécanique standardisée. Pour la suite la résine a été séparée pour filtration, avec un filtre de nylon (60 μm), lavée avec eau bidistillée, séchée à 40°C et éluée, dans une bouteille de 50 ml, avec 2 ml de HNO_3 1N pendant le temps d'une heure. Après on a dilué la solution avec l'eau bidistillée jusqu'à avoir une concentration en acide 0.4 N, pour éviter les phénomènes d'adsorption sur les parois de la bouteille et on a fait la détermination instrumentale dans une heure de l'éluition.

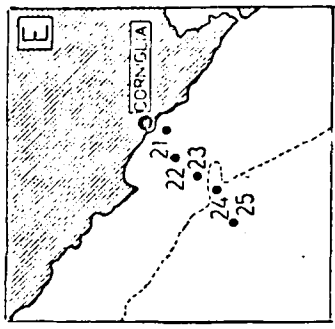
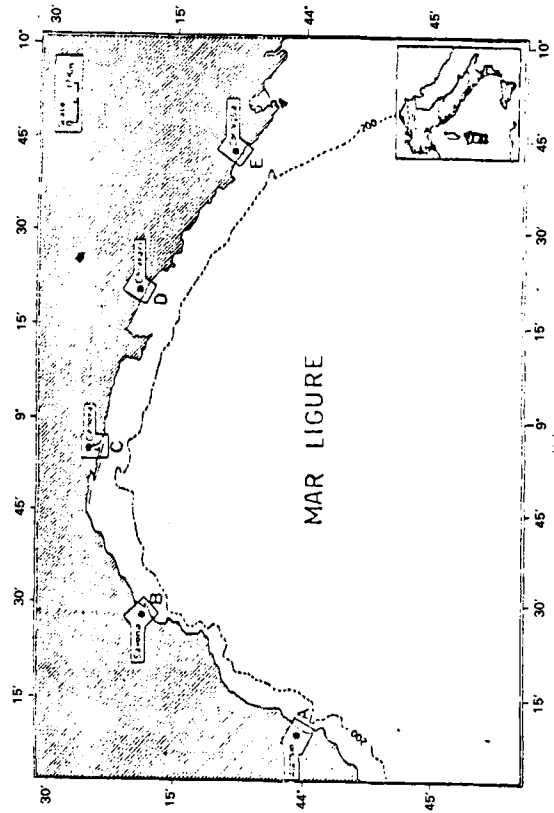
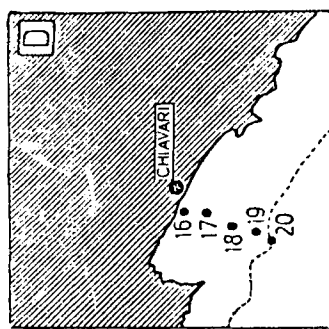
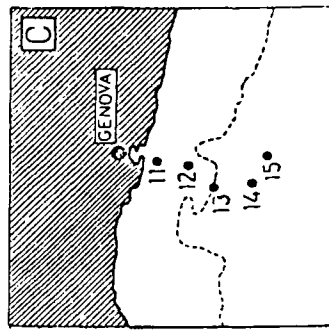
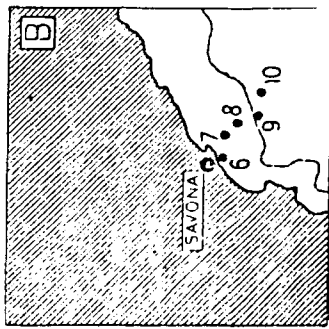
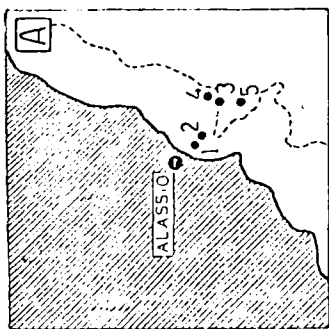


FIGURE 1 Stations de prélèvement

On a obtenu les courbes d'étalonnage et les valeurs de blanc, comme déjà décrit et en ajoutant pendant dilution les métaux lourds pour obtenir des solutions avec une concentration 0.4 N en acide et dans l'intervalle 0–20 $\mu\text{g/l}$ pour le Cd et le Cu, 0–120 $\mu\text{g/l}$ pour le Fe et 0–320 $\mu\text{g/l}$ pour le Ni. La matrice nitrique-saline déterminait une réduction de la sensibilité, en comparaison des déterminations en eau, faiblement acide, du 61, 57, 78 et 50% respectivement pour le Cd, le Cu, le Fe et le Ni.

Les limites de relèvement (2 s) sont de 0.02, 0.10, 0.14, 0.27 $\mu\text{g/l}$ et les valeurs de blanc, dans nos conditions expérimentales sont de 0.07, 0.92, 0.61, 0.60 $\mu\text{g/l}$ respectivement pour le Cd, le Cu, le Fe et le Ni.

Pour la détermination des métaux lourds dans les particules en suspension, on a employé une méthode déjà décrite (Fabiano *et al.*, 1982) qui utilise un traitement avec ultra-sons pour l'éloignement des particules du filtre. Les particules ont été par la suite solubilisées avec HNO_3 8N. Les limites de relèvement (2 s) sont de 0.006, 0.05 et 0.15 $\mu\text{g/l}$ et les valeurs de blanc obtenues dans nos conditions expérimentales sont de 0.00, 0.06, 0.27, 0.075 $\mu\text{g/l}$ respectivement pour le Cd, le Cu, le Fe et le Ni.

L'oxygène, les nitrés (NO_2 , NO_3) et les pigments chlorophylliens ont été analysés en laboratoire suivant les méthodes de Strickland et Parsons (1968).

Instrumentation

On a effectué la détermination des métaux lourds avec un spectrophotomètre d'absorption atomique PERKIN-ELMER Mod. 560 avec atomiseur électrothermique HG 500 et échantillonneur automatique AS 61.

Pour la séparation des particules du filtre avec ultra-sons on a employé le générateur BRANSON SONIFER B12. La détermination de la chlorophylle a été effectuée avec un spectrophotomètre Varian 653.

Réactifs

La résine Dowex A-1 (50–100 mesh) Fluka a été préparée en forme NH_4^+ pour traitement pendant 48 heures avec NH_3 2M (Suprapur Merck) et avec eau bidistillée jusqu'à $\text{pH} = 9$.

L' HNO_3 au 65% était Suprapur Merck et l' HCl au 37% C.Erba R.P. Les solutions standards pour tous les métaux lourds, à 1000 p.p.m.

étaient Tritisol. Toutes les solutions étaient effectuées aussitôt avant l'usage avec l'eau bidistillée.

Matériels

Pour la détermination des métaux lourds l'équipement de filtration, les pointes des pipettes Macroset Oxford Laboratoires et les cuvettes pour l'étalonnage étaient en polyéthylène conventionnel. Pour la préparation de la résine en forme NH_4^+ et pour les traitements en "batch equilibration" les bouteilles étaient en polyéthylène conventionnel. Aussi les bouteilles Niskin étaient en PVC et, avant de les employer, étaient soigneusement lavées avec eau distillée.

Resultats

Les données sont présentées dans la Table I. La période examinée correspond, dans les eaux côtières liguriennes, à une phase de homogénéité de la colonne d'eau et, pour ce qui concerne le cycle planctonique, constitue le début de la phase de production algale. Les valeurs de transparence varient dans un "range" de 9.5–21 m, intervalle normal pour ces eaux. La température superficielle varie entre 11.4 et 12.7°C et montre la tendance à l'augmentation de la côte vers le large.

Au large, dans les stations au marge du plateau continental on a échantillonné la colonne d'eau et la température se garde constante à tous les niveaux. La salinité, l'oxygène et les nitrés (NO_2 , NO_3) ont le même déroulement mettant en évidence la phase d'élévée instabilité de la colonne.

Le mélange des eaux entraîne un enrichissement en sels nutritifs de la couche superficielle où les valeurs des nitrés sont supérieures à la moyenne (Fabiano, 1980), en particulier dans la station de Savona. La plus grande disponibilité des sels nutritifs permet la production de substance organique par le peuplement phytoplanctonique et la conséquente augmentation de la biomasse végétale.

Le déroulement de la floraison algale semble avancer, dans les différentes localités de l'arc ligurien côtier, en temps et modalités différentes (Fabiano, 1982). On observe l'augmentation de la chlorophylle-a particulièrement dans les stations les plus voisines à la côte des transversales de Savona, Chiavari et Corniglia où les concentrations atteignent les valeurs de 1–2 $\mu\text{g}/\text{l}$. Ces valeurs diminuent nettement en se déplaçant vers les stations du large où les concentrations varient entre

TABLE I
Données relevées pendant la campagne oceanographique du N/O Bannock (16-22 Février 1981)

St.	Prof.	Dist.	Transp.	T	S	NO ₂	NO ₃	O ₂	c/a	Chl-a	Cd s	Cd p	Cu s	Cu p	Fes	Fep	Ni s	Ni p	
no	m	mill.	m	°C	‰	µg.atN/l	ml/l												
ALASSIO																			
1	0	0.8	18	11.4					2.0	0.59	0.14	<	0.44	0.05	2.6	0.39	0.50	<	<
2	0	1.3	15	12.7					2.1	0.55	0.14	<	0.10	0.05	2.9	0.05	0.27	<	<
3	0	3.1	12	12.1					3.0	0.51	0.08	<	1.5	0.05	2.7	0.05	0.90	<	<
4	0	3.0	16	12.5					2.5	0.42	0.01	<	1.5	0.16	1.1	0.34	1.2	<	<
5	0	3.8	16	12.6	38.23	1.7	5.32		3.6	0.53	0.09	0.013	0.10	0.05	2.0	<	2.5	<	<
	10			12.6	38.23	1.6	5.27		3.7	0.54	0.04	<	0.10	<	1.2	<	0.27	<	<
	20			12.6	38.23	2.5	5.27		3.5	0.45	<	<	<	<	1.6	0.21	0.27	0.15	<
	30			12.6	38.23	2.6	5.27		2.9	0.42	<	<	<	<	1.5	0.18	<	0.13	<
	50			12.6	38.23	2.4	5.27		2.7	0.52	0.07	<	<	<	1.6	0.05	1.8	0.18	<
	75			12.6	38.23	2.1	5.27		3.2	0.45	<	<	<	<	1.3	<	<	<	<
	100			12.6	38.23	1.6	5.25		2.8	0.43	0.02	<	0.10	<	1.0	1.0	1.5	0.15	<
SAVONA																			
6	0	0.2	11	11.9					0.8	1.20		0.012	1.8	0.05	2.8	0.16	2.1	<	<
7	0	0.8	10	12.1					1.6	0.87	0.11	<	<	0.23	2.6	0.08	<	<	<
8	0	1.8	13	11.4					1.6	0.84	0.35	<	0.70	0.05	2.8	0.65	1.4	<	<
9	0	2.7	14	11.9					1.6	0.80	0.14	<	1.4	0.05	2.8	1.0	0.85	<	<
10	0	3.7	21	12.7	38.28	3.7	5.22		2.2	0.42	0.12	0.010	<	0.05	2.9	0.14	0.27	<	<
	10			12.7	38.28	2.9	5.22		3.2	0.49	0.02	0.015	<	0.35	2.7	0.05	2.1	<	<
	20			12.7	38.28	4.1	5.19		2.5	0.36	0.18	<	1.3	0.05	1.9	0.18	2.3	<	<
	30			12.7	38.28	3.8	5.19		2.2	0.38	<	<	<	0.05	1.6	0.11	8.0	<	<
	50			12.7	38.28	2.8	5.14		2.6	0.43	0.012	<	<	0.05	1.4	0.18	<	<	<
	75			12.7	38.28	4.1	5.16		3.4	0.42	0.04	0.010	0.50	0.60	8.0	0.20	2.1	0.35	<
	100			12.7	38.27	4.1	5.14		2.6	0.37	0.04	0.014	0.50	0.05	1.9	0.94	49	<	<

DÉTERMINATION DES MÉTAUX

GENOVA	0	0.6	9.5		1.3	0.39	0.04	0.010	7.4	0.16	2.6	0.22	2.6	<
11	0	2.2	10		2.2	0.45	0.02	<	0.60	0.19	4.6	1.1	1.2	<
12	0	3.8	12	12.1	2.6	0.33	0.33	<	2.4	0.27	2.8	1.2	0.75	0.15
13	0	5.4	10.5	12.1	2.0	0.65	0.65	<	2.3	0.05	2.8	0.73	1.2	<
14	0	5.9	14	12.1	1.9	0.25	1.44	0.015	1.5	0.16	3.9	1.2	3.4	<
15	0	0.5	13	11.5	0.9	2.1	0.04	<	<	0.34	2.7	1.2	4.15	<
CHIAVARI	16	0	1.4	13	0.9	1.0	0.14	<	0.42	0.32	3.8	0.47	0.27	<
17	0	3.0	15	12.5	2.1	0.51	<	0.014	<	0.30	0.50	0.26	<	0.25
18	0	4.2	18	12.6	2.8	0.45	<	<	<	0.32	1.8	0.77	<	<
19	0	5.0	16	12.4	5.22	2.7	0.32	<	<	0.58	1.4	1.0	0.27	<
20	0	0.5	13	12.4	5.31	2.6	0.53	<	<	2.6	2.6	0.73	1.0	<
10	10	1.8	15	12.5	5.28	2.5	0.53	<	0.54	4.5	0.94	<	<	<
20	20	3.1	19	12.5	5.27	2.2	0.45	<	0.10	5.9	0.58	<	<	<
30	30	4.4	12	12.5	5.27	2.2	0.46	<	0.10	2.0	0.52	2.0	<	<
50	50	6.1	20	12.5	5.33	2.4	0.46	<	0.011	0.14	<	0.13	0.27	<
75	75	0.6	8	12.5	5.27	1.8	0.38	<	0.010	<	<	0.16	<	<
100	100	0.8	15	12.5	5.22	2.6	0.42	<	<	<	<	<	<	<
CORNIGLIA	21	0	0.6	12.1	0.8	1.4	0.11	<	1.2	0.25	2.9	2.0	0.27	0.15
22	0	1.8	15	12.1	0.5	0.35	0.06	<	2.4	0.05	3.5	0.54	2.0	0.89
23	0	3.1	19	12.1	1.7	0.47	0.14	<	0.72	0.12	2.6	0.65	0.70	0.15
24	0	4.4	12	12.4	0.9	0.34	0.13	<	0.67	0.05	2.9	1.1	1.4	<
25	0	6.1	20	12.6	5.27	2.7	0.34	0.07	0.10	0.05	2.8	0.37	0.27	0.15
10	10	1.8	15	12.6	5.27	2.2	0.32	<	0.82	0.12	1.1	0.16	8.9	0.15
20	20	3.1	19	12.6	5.27	1.6	0.36	0.10	0.013	0.73	0.05	2.1	0.13	0.36
30	30	4.4	12	12.6	5.30	1.9	0.44	<	0.015	0.16	3.4	0.21	0.27	<
50	50	6.1	20	12.6	5.27	3.2	0.39	<	1.4	0.23	2.5	0.72	9.0	<
75	75	0.6	8	12.6	5.27	1.5	0.31	<	<	<	<	1.0	<	<
100	100	0.8	15	13.0	5.07	4.2	0.30	<	<	<	<	0.92	<	0.46

-- : échantillons non analysés

< : concentrations au dessous de la limite de la sensibilité de la méthode

0.3 et 0.5 $\mu\text{g/l}$, valeurs du reste caractéristiques, dans ces eaux, des périodes non productives et restent telles sur toute la colonne d'eau.

Nous avons considéré aussi le rapport pigmentaire *c/a* dont les valeurs, lorsqu'elles sont élevées, sont caractéristiques des échantillons riches en détritus végétal (Jeffrey, 1974). Pour ce rapport nous avons observé une augmentation des valeurs dans les stations du large en confirmation qu'on doit considérer les concentrations de la chlorophylle-a relevées sous côte comme l'expression d'un phénomène d'active production algale.

Métaux en solution

Le Cadmium en solution présent, dans la plupart des échantillons, des concentrations inférieures à 0.2 $\mu\text{g/l}$, en accord avec ce que mentionnent Fukai et Huynh-Ngoc (1976) pour une zone qui est en part adjacente et en part correspondante (3 stations) à la partie de la côte que nous avons examinée. Nous pouvons aussi relever que cette valeur moyenne s'accorde avec celle reportée pour la même localité (0.4 $\mu\text{g/l}$) par Mart *et al.* (1978).

On remarque que les concentrations augmentent avec la distance de la côte atteignant, dans la station la plus extérieure (5.9 milles) la valeur de 1.4 $\mu\text{g/l}$. Dans cette zone, de récentes recherches sur la distribution des particules en suspension (Pierce *et al.*, 1981) ont montré l'existence des phénomènes de "up-welling" corrélés à la présence des canyons. On sait que le cadmium, comme les nutritifs, se concentre dans les eaux les plus profondes et il peut enrichir les eaux plus superficielles lorsqu'il est impliqué dans des phénomènes de remontée (Martin *et al.*, 1976; Boyle *et al.*, 1976).

La distribution verticale concernant les transversales de Alassio, Savona, Chiavari et Corniglia est caractérisée par des valeurs très faibles au limite de la sensibilité de la méthode analytique.

Les concentrations du Cuivre soluble en surface (valeur moyenne 1.1 $\mu\text{g/l}$) sont du même ordre de grandeur de ce que nous avons trouvé en stations côtières (1-1.72 $\mu\text{g/l}$) de la mer Ligurienne (Frache *et al.*, 1980), dans la zone de Chiavari (0-1.8 $\mu\text{g/l}$) (Fabiano *et al.*, 1982), dans les eaux hauturières, dans la couche 0-200 m, le long de deux transversales Gênes-Capo Corso et Imperia-Calvi (0.20-1.13 $\mu\text{g/l}$) (Baffi *et al.*, 1981) et de celles qu'on a mesuré dans les eaux côtières françaises (0.5 $\mu\text{g/l}$) (Fukai et Huynh-Ngoc, 1976).

Les valeurs moyennes de chaque transversale sont particulièrement différentes entre eux.

A Chiavari les concentrations du cuivre, comme celles d'autres métaux en solution, sont très faibles. Fabiano *et al.* (1982) rapportent pour cette dernière zone, un déroulement des concentrations du cuivre soluble caractérisé par des valeurs maximales en Mai et minimales dans la période correspondante à l'échantillonnage actuel. Les teneurs de chlorophylle-a et le rapport c/a ont mis en évidence, toujours dans cette transversale, l'existence dans les stations les plus côtières d'un procès de production algale; cependant les très faibles concentrations du cuivre soluble ne permettent pas de vérifier une possible relation entre ce métal et la concentration du pigment chlorophyllien.

Dans la transversale de Gênes nous avons trouvé les valeurs les plus élevées de cuivre qui, dans la station la plus voisine au port, atteint le maximum de 7.36 $\mu\text{g/l}$ qui est probablement dû à l'influence humaine exercée par la ville.

Les concentrations du cuivre soluble le long des colonnes sont, dans la plus grande partie des cas, très faibles (valeur moyenne 0.25 $\mu\text{g/l}$).

Les teneurs du Nickel soluble en surface sont très variables (0–4.15 $\mu\text{g/l}$) et il ne semble pas possible d'évaluer leur distribution en fonction de la distance de la côte. Cette variabilité et l'ordre de grandeur des concentrations sont les mêmes que nous avons rencontrés dans un échantillonnage annuel au large de Chiavari (Fabiano *et al.*, 1982). Aussi le long des colonnes d'eau on a trouvé une évidente variabilité du Nickel.

En particulier la station au large de Savona présente les teneurs les plus élevées avec des maximums de 23.0 et 48.7 $\mu\text{g/l}$. On doit rappeler que dans la même zone on a relevé des teneurs très élevées de Nickel dans les sédiments superficiels (Cosma *et al.*, 1979) et qu'un déroulement semblable a été relevé dans une colonne d'eau échantillonnée à peu près à 4 milles au large de Gênes (1.0–8.0 $\mu\text{g/l}$) (Frache *et al.*, 1980).

Les concentrations du Fer soluble (valeur moyenne 2.62 $\mu\text{g/l}$) présentent homogénéité des valeurs et sont, d'une manière générale, plus élevées de celles que nous avons trouvées précédemment dans la zone de Chiavari (Fabiano *et al.*, 1982). Cette discordance peut être mise en relation avec les différentes méthodes analytiques employées dans les deux cas. Les concentrations mesurées dans la transversale de Chiavari sont les plus faibles pendant qu'à Gênes on a trouvé des valeurs plus hautes relevant un déroulement analogue à ce déjà décrit pour le cadmium.

Métaux dans les particules en suspension

Les faibles concentrations de Cadmium dans les particules, mesurées à la surface et le long de la colonne d'eau sont en moyenne, du même ordre de grandeur de celles reportées par Buat-Menard *et al.*, (1980) pour les eaux de la Méditerranée nord occidentale et de celles rapportées par Martinčić *et al.*, (1980) pour les eaux côtières du Limm Channel. La valeur la plus élevée ($0.096 \mu\text{g/l}$) a été mesurée dans la station la plus extérieure de la transversale de Gênes en correspondance donc du maximum du Cadmium soluble pendant qu'en ce qui concerne les colonnes, on a trouvé les valeurs plus élevées à Corniglia.

Les teneurs de Cuivre dans les particules résultent plus hautes de celles rapportées par Buat-Menard *et al.*, (1980) et sont semblables à celles rapportées par Fabiano *et al.*, (1982) pour les eaux côtières liguriennes et par Weigel *et al.*, (1977) pour les eaux de la mer Baltique et par Martinčić *et al.*, (1980).

Bien plus élevées sont les concentrations trouvées dans les stations de la transversale de Chiavari (valeur moyenne $0.37 \mu\text{g/l}$, $D = 0.14-0.58 \mu\text{g/l}$). L'étude déjà citée sur la même zone (Fabiano *et al.*, 1982) avait mis en évidence pour ce métal dans les particules, un cycle de concentration avec un maximum en Février ($0.47 \mu\text{g/l}$) et valeur moyenne de $0.096 \mu\text{g/l}$ et $D = 0.024-0.470 \mu\text{g/l}$.

La distribution du Fer dans les échantillons superficiels montre une teneur plus élevée dans les stations de Gênes (valeur moyenne $0.9 \mu\text{g/l}$) et de la Rivière du Levant (valeur moyenne $0.85 \mu\text{g/l}$) mais ces valeurs sont inférieures à celles mesurées en eaux côtières (Fabiano *et al.*, 1982), et voisines à celles rapportées par Buat-Menard *et al.*, (1980). Concentrations élevées de Fer on été trouvées aussi dans les colonnes d'eau des stations de la Rivière du Levant.

Enfin, les teneurs de Nickel dans les particules en suspension soit en surface soit dans les colonnes sont, pour la plupart, au dessous ou à limite de la sensibilité. Les concentrations, lorsqu'elles sont plus élevées, sont des échantillons provenant de la Rivière du Levant.

CONCLUSIONS

Les concentrations des métaux solubles présentent une élevée variabilité avec un intervalle qui change dès valeurs confrontables avec celles des zone côtières adjacentes (et dans quelque cas avec celles de la mer

ouverte) à valeurs telles qu'on peut les considérer au dehors de la règle, comme dans le cas du Cuivre et du Nickel. Une mineure variabilité a été vérifiée pour le teneur des métaux dans les particules.

Pour ce qui concerne les stations où nous avons échantillonné la colonne d'eau, et qui se rapportent à une bien délimitée zone relative au marge du plateau continentale, nous avons relevé une élevée variabilité ni un "trend" de la concentration avec la profondeur. En quelque cas, comme le fer dans les particules, les concentrations augmentent avec la profondeur dans trois stations et diminuent dans la restante. On peut interpréter cet aspect distributif avec la particulière situation hydrologique qui tend à uniformiser les masses d'eau.

Comme nous avons dit dans l'introduction, l'échantillonnage avait aussi le but de vérifier s'il existe, dans cette période saisonnière, une distribution des métaux lourds en corrélation avec la distance de la côte. Les éléments analysés, dans l'eau et dans les particules, ne semblent pas montrer une corrélation de ce type et, lorsqu'il est possible mettre en évidence une corrélation parmi le paramètre chimique et cette distance, celle-ci n'est pas toujours caractérisée par une diminution des valeurs vers le large.

Les concentrations des métaux solubles et dans les particules ne semblent pas montrer des variations simultanées. En général, nous avons vérifié que dans la transversale devant Gênes on a une concentration plus grande des métaux en comparaison avec les autres et, particulièrement, avec celles de Chiavari où nous avons les concentrations les plus faibles.

Pour ce qui concerne les particules en suspension, nous avons trouvé que les stations de la Rivière du Levant présentent des concentrations en métaux les plus élevées.

Outre ces considérations générales, chaque transversale semble être caractérisée par une propre "facies" chimique: Gênes présente des valeurs élevées de Cadmium soluble et en particules, Chiavari a, pour le Cuivre, les valeurs les plus élevées dans le soluble et les plus faibles dans les particules, Corniglia présente les valeurs les plus élevées du Fer soit en solution que dans les particules pendant que dans les stations de Savona sont caractérisées par d'élevées valeurs du Nickel soluble.

L'enrichissement des métaux en traces dans les particules est réglé par des procès associés à la formation du détritisme organique dans la couche superficielle (Fowler, 1977). Dans la Mer Ligurienne le contenu en matière organique des particules est très élevé (37-96%) (Pierce *et al.*, 1981). On sait que le Cuivre est assimilé par les algues aussi si pas

toujours on a observé une relation étroite entre la biomasse végétale et Cuivre dans les particules dans les eaux de la zone photique (Weigel, 1977; Fabiano *et al.*, 1982; Menzel and Spalt, 1962); en outre, d'autres auteurs ont remarqué une diminution, pour unité de biomasse, du Cuivre dans les organismes algales en croissance rapide (Knauer and Martin, 1978). D'une façon analogue on a souligné l'importance du Fer dans l'activation du "bloom" phytoplanctonique (Glomer, 1978) comme le facteur limitant la croissance algale en quelque zone géographique (Menzel and Ryther, 1961) et on a relevé de significatives relations entre le Fer dans les particules et la biomasse phytoplanctonique (Fabiano *et al.*, 1982; Weigel, 1977). Importantes sont aussi les relations entre Cadmium et Nickel et les procès de formation de la substance organique, aussi si elles sont moins évidentes.

Pour ce qui concerne nos données, les concentrations de chlorophylle sont corrélées avec le Cuivre et le Fer dans les particules ($r = 0.93$ et 0.90) seulement dans la transversale de Corniglia. La possibilité de trouver des corrélations entre pigment chlorophylliens et métaux lourds semble soit à chercher seulement dans des périodes limitées du cycle de développement phytoplanctonique et il semble que ces corrélations soient à ramener aux périodes de croissance normale plutôt qu'à celles de croissance très rapide.

Notre recherche a aussi relevé l'existence, dans la plupart des cas, d'une corrélation inverse entre le rapport c/a et les métaux en solution. Actuellement nous pouvons proposer une explication de ces faits, mais l'ensemble des résultats obtenus et la situation ambiante nous font supposer que ce paramètre aussi, comme expression de l'état physiologique de la population algale, doit être analysé, pour ses relations avec les métaux lourds solubles et dans particules, le long d'une série de données relatives aux variations annuelles.

Remerciements

Nous remercions l'équipage du N.O. Bannock avec lequel les prélèvements ont été effectués. Nous remercions aussi le C.N.R. d'Italie pour la contribution financière.

References

- Baffi, F., Frache, R. and Dadone, A.; (1983). The determination of heavy metals in the Ligurian Sea. III. Distribution of copper, iron and nickel in the 0-200 metre layer in open sea. *Chemistry in Ecology*, **1**(4), 233-244.

- Boyle, E. A., Sclater, F. and Edmond, J. M.; (1976). On the marine geochemistry of cadmium. *Nature (London)*, **263**, 42-44.
- Bryan, G. W.; (1976). Heavy metal contamination in the sea. In "*Marine Pollution*", ed. Johnston R., Academic Press, pp. 182-302.
- Buat-Ménard, P., Arnold, M., Baron, D., Benard, H. and Chesselet, R.; (1980). A comparative study of particulate trace metal chemistry in the open ocean and western Mediterranean. C.I.E.S.M./P.N.U.E., *Journées d'étude sur les pollutions marines en Méditerranée*. Cagliari, 9-13 Octobre.
- Cosma, B., Drago, M., Picazzo, M., Scarponi, G. and Tucci, S.; (1979). Heavy metals in Ligurian Sea sediments distribution of Cr, Cu, Ni, and Mn in superficial sediments. *Marine Chemistry*, **8**, 125-142.
- Fabiano, M.; (1980). Sali nutritivi nel Mar Ligure. *Chim. Ind. (Milano)*, **62**, 529.
- Fabiano, M.; (1982). Caratteristiche ambientali e pigmenti clorofilliani in acque costiere liguri (Maggio 1977-Ottobre 1978). *Atti IV Congr. Naz. Associazione Italiana Oceanologia e Limnologia*, Chiavari, 1-3 Décembre, 45/1-9.
- Fabiano, M., Baffi, F., Frache, R., Dadone, A.; (1982). Relazione fra clorofilla-a ed alcuni metalli pesanti nel materiale particolato e nel solubile in acute superficiali. *Atti V Congr. Naz. Associazione Italiana Oceanologia e Limnologia*, Stresa, 19-22 Mai, in presse.
- Fowler, S. W.; (1977). Trace elements in zooplankton particulate products. *Nature (London)*, **269**, 51-53.
- Frache, R., Baffi, F., Dadone, A., Scarponi, G. and Dagnino, I.; (1980). The determination of heavy metals in the Ligurian Sea. II. The geographical and vertical distribution of Cd, Cu and Ni. *Deep-Sea Research*, **27**, (12 A), 1079-1082.
- Fukai, R., Huynh-Ngoc, L.; (1976). Copper, zinc and cadmium in coastal waters of the N.W. Mediterranean. *Marine Pollution Bulletin*, **7**, 9-13.
- Glover, H. E.; (1978). Iron in Maine coastal waters; seasonal variation and its apparent correlation with a dinoflagellate bloom. *Limnology and Oceanography*, **23**, 534-537.
- Knauer, R., Martin, J. H.; (1973). Seasonal variations of cadmium, copper, manganese, lead zinc in water and phytoplankton in Monterey Bay, California. *Limnology and Oceanography*, **18**, 597.
- Jeffrey, S. W.; (1974). Profiles of photosynthetic pigments in the ocean using thin layer chromatography. *Marine Biology*, **26**, 101-110.
- Mart, L., Nurberg, H. W., Valenta, P. et Stoeppler, M.; (1978). Determination of levels of toxic trace metals dissolved in sea water and inland waters by differential pulse anodic stripping voltammetry. *Thalassia Jugoslavica*, **14(1-2)**, 171-188.
- Martin, J. H., Bruland, K. W. and Broenkow, W. W.; (1976). Cadmium transport in the California current. In "*Marine pollutant transfer*", eds Windome H. L., Duce, R. A., Heat, pp. 159-184.
- Martinčić, D., Nurberg, H. W., Stoeppler, M. and Branica, M.; (1980). Toxic metal levels in bivalves and their ambient water from Lim Channel. *Thalassia Jugoslavica*, **16(2-4)**, 297-315.
- Menzel, D. W., Ryther, J. M.; (1961). Nutrient limiting the production of phytoplankton in the Sargasso Sea with special reference to iron. *Deep-Sea Research*, **7**, 276-281.
- Menzel, D. W., Spaeth, J. P.; (1962). Occurrence of iron in the Sargasso Sea off Bermuda. *Limnology and Oceanography*, **7**, 155-158.
- Pierce, J. W., Tucci, S. and Fierro, G.; (1981). Assessing variations in suspended Ligurian Sea (north-western Mediterranean). *Geo-Marine Letters*, **1**, 149-154.
- Spencer, C. P.; (1976). The micronutrients elements. In "*Chemical Oceanography*", Eds Riley, J. P. and Chester, R., Academic Press, **2**, 245-300.

- Strickland, J. D., Parsons, T. R.; (1968). A practical handbook of sea water analysis. *Journal of Fisheries Research Board of Canada*, Bull. 167.
- Weigel, H. P.; (1977). On the distribution of particulate metals, chlorophyll and seston in the Baltic Sea. *Marine Biology*, **44**, 217-222.