



United Nations Environment Programme



UNEP(OCA)/MED WG.3/Inf.6

10 mai 1989

FRANCAIS

Original: ANGLAIS

PLAN D'ACTION POUR LA MEDITERRANEE

Réunion conjointe du Comité scientifique et
technique et du Comité socio-économique

Athènes, 26-30 juin 1989

EVALUATION DE L'ETAT DE LA POLLUTION DE LA MER MEDITERRANEE PAR LES COMPOSES ORGANOHALOGENES

En coopération avec:



FAO



OMS



AIEA

Table of contents

	<u>Pages</u>
Historique	1
1. Introduction	2
2. Données générales sur les composés organohalogénés	3
2.1 DDT et ses métabolites	3
2.2 Hexachlorocyclohexane (HCH)	3
2.3 Aldrine/dieldrine/endrine	3
2.4 Hexachlorobenzène (HCB)	5
2.5 Heptachlore/époxyde d'heptachlore	5
2.6 Polychlorobiphényles (PCB)	5
3. Sources et apports d'hydrocarbures halogénés en mer Méditerranée	5
3.1 Production et utilisation	5
3.1.1 Pesticides chlorés	5
3.1.2 Polychlorobiphényles	6
3.2 Apports dans la mer	6
3.2.1 Apports par voie atmosphérique	6
3.2.2 Autres rejets	10
4. Sort des hydrocarbures chlorés dans la mer Méditerranée	20
4.1 Association polluants-particules et dynamique dans le milieu marin côtier	22
4.1.1 Association hydrophobe avec des surfaces	22
4.1.2 Incorporation, aggrégation et cycle biologiques	23
4.2 Processus de bioaccumulation et de bioamplification	28
5. Niveaux et tendances des hydrocarbures chlorés en mer Méditerranée	31
5.1 Méthodologie et exercices d'inter-étalonnage	31
5.2 Niveaux et tendances	33
5.2.1 Eau	33
5.2.2 Sédiments	38
5.2.3 Plancton et végétaux	44
5.2.4 Moules (<u>Mytilus galloprovincialis</u> et <u>Mytilus edulis</u>) et crustacés (diverses espèces)	48

	<u>Pages</u>
5.2.5 Poissons	57
5.2.6 Oiseaux, mammifères et autres organismes	65
5.3 Remarques finales concernant les concentrations de composés organochlorés en Méditerranée	67
6. Effets sur les organismes marins	71
6.1 DDT et ses métabolites DDE et DDD	71
6.1.1 Flore marine	71
6.1.2 Faune marine	71
6.1.3 Oiseaux marins	73
6.2 Hexachlorocyclohexane	74
6.2.1 Flore marine	74
6.2.2 Faune marine	74
6.2.3 Oiseaux marins	75
6.3 Polychlorobiphényles	75
6.3.1 Flore marine	75
6.3.2 Faune marine	75
6.3.3 Oiseaux marins	77
6.4 Hexachlorobenzène	77
6.5 Les drines (aldrine, dieldrine et endrine)	78
6.6 Heptachlore et époxyde d'heptachlore	79
7. Evaluation du risque	79
7.1 Risque pour les organismes	80
7.1.1 Concentrations dans l'eau et dans les sédiments	80
7.1.2 Evaluation du risque	80
7.1.2.1 DDT	80
7.1.2.2 HCH	81
7.1.2.3 PCB	82
7.1.2.4 HCB	82
7.1.2.5 Drines	82
7.1.2.6 Heptachlore	83
7.2 Risque pour l'homme	83
7.2.1 Concentrations dans les moules, les crustacés et les poissons	83
7.2.2 L'exploitation des données pour les estimations d'apport	84
7.2.3 Estimations de l'apport quotidien	84

	<u>Pages</u>
7.2.4 Risque en rapport avec les apports quotidiens admissibles	85
7.3 Apport quotidien et niveau admissible de risque cancérigène	85
8. Mesures antipollution	89
8.1 Dispositions actuelles aux niveaux national et international et recommandations	89
8.2 Justification scientifique de l'instauration de mesure antipollution communes dans la région méditerranéenne	92
8.3 Conditions requises pour la maîtrise et la réduction de la pollution par les organochlorés	94
9. Références	95

HISTORIQUE

L'un des principaux objectifs du Programme coordonné de surveillance continue et de recherche en matière de pollution dans la mer Méditerranée (MED POL - Phase I), qui a été lancé en 1975 au titre de composante scientifique/technique du Plan d'action pour la Méditerranée, consistait à compiler des données sur la qualité du milieu marin méditerranéen qui pussent être utiles à l'application de la Convention de Barcelone et des Protocoles y relatifs.

Les composés organohalogénés faisaient partie des substances qui avaient reçu une haute priorité, et un projet pilote concernant les études de base et la surveillance continue du DDT, des PCB et autres hydrocarbures chlorés dans les organismes marins (MED III) était entrepris sous la coordination conjointe de la FAO et du PNUE.

Les résultats de ce projet pilote sont publiés dans les n° 3 et 9 de la Série des rapports techniques du PAM. Les hydrocarbures halogénés font partie des paramètres dont la surveillance continue est obligatoire dans le cadre de MED POL - Phase II.

Le Protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique (Protocole tellurique) a été adopté en 1980 et il est entré en vigueur en 1983.

L'article 5 dudit Protocole stipule que:

- a) Les Parties s'engagent à éliminer la pollution d'origine tellurique de la zone du Protocole par les substances énumérées à l'annexe I au présent Protocole.
- b) A cette fin, elles élaborent et mettent en oeuvre, conjointement ou individuellement selon le cas, les programmes et mesures nécessaires.
- c) Ces programmes et mesures comprennent notamment des normes communes d'émission et des normes d'usage.
- d) Les normes et les calendriers d'application pour la mise en oeuvre des programmes et mesures visant à éliminer la pollution d'origine tellurique sont fixés par les Parties et réexaminés périodiquement, au besoin tous les deux ans, pour chacune des substances énumérées à l'annexe I, conformément aux dispositions de l'article 15 du présent Protocole.

L'annexe I comprend notamment les composés organohalogénés et les substances qui peuvent donner naissance à de tels composés dans le milieu marin, à l'exception de ceux qui sont biologiquement inoffensifs ou qui se transforment rapidement en substances biologiquement inoffensives.

La réunion sur l'application technique du Protocole tellurique (décembre 1985) a recommandé qu'un document d'évaluation sur l'état de la pollution de la mer Méditerranée soit établi pour chacune des substances énumérées aux annexes I et II au Protocole tellurique.

Ces évaluations devaient servir de base à la proposition de mesures spécifiques aux Parties contractantes.

Les Parties contractantes, qui ont approuvé les recommandations de la réunion, ont en outre spécifié que ces évaluations devraient notamment comporter des chapitres consacrés aux:

- sources, points d'entrée et quantités des charges de pollution pour les rejets industriels, municipaux et autres atteignant la mer Méditerranée;
- niveaux de pollution;
- effets de la pollution;
- mesures légales, administratives et techniques aux niveaux national et international.

Le présent document sur l'évaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par les composés organohalogénés et sur les mesures proposées a été établi conformément aux décisions sus-mentionnées. Y sont traités non pas tous les composés organohalogénés mais seulement ceux d'entre eux qui ont été spécifiés par le Groupe de travail sur la coopération scientifique et technique pour le MED POL (6-10 avril 1987), à savoir: DDT pp et op, DDEpp, DDDpp, aldrine/dieldrine, hexachloro- benzène, heptachlore/époxyde d'heptachlore, - HCH et tous autres isomères de HCH, et PCB. Il n'a été trouvé que peu ou pas du tout de données sur l'endrine, le chlordane, le toxaphène ou l'endosulfan, si bien que le document ne fait pas mention de ces substances.

1. INTRODUCTION

La mer Méditerranée constitue une masse d'eau presque complètement fermée par les terres, qui est contaminée par d'importants rejets de l'arrière-pays industrialisé, par l'immersion de boues des réseaux d'égoûts et par diverses autres sources de pollution. Cette situation a incité à évaluer les niveaux existants de produits chimiques potentiellement dangereux dans le milieu marin de la Méditerranée.

Au cours de ces dernières années, on s'est vivement préoccupé au niveau mondial de la répartition, du devenir et des effets écotoxicologiques de divers produits chimiques organiques persistants, notamment des produits dits pesticides chlorés tels que le DDT, le HCH, l'aldrine, la dieldrine, l'heptachlore, le mirex et les hydrocarbures chlorés comme les polychlorobiphényles, les terphényles et les paraffines utilisées dans l'industrie.

Le présent document offre un tableau de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par certains composés organohalogénés spécifiques, il esquisse la justification scientifique de l'instauration de contrôles et de mesures, et il recommande certaines mesures pour adoption par les Parties contractantes.

La partie I, qui constitue le gros du document, donne des détails sur les composés étudiés et leurs utilisations, elle fournit des renseignements sur les sources et apports, et elle passe en revue les données disponibles sur les niveaux relevés dans les divers compartiments du milieu marin (eau de mer, sédiments, biotes, etc.).

La partie II comprend des informations sur les contrôles et mesures existant aux niveaux national et international pour la prévention de la pollution par certains composés organohalogénés. Elle esquisse également la justification scientifique de l'instauration de critères de qualité du milieu et de mesures antipollution.

2. DONNEES GENERALES SUR LES COMPOSES ORGANOHALOGENES

Les organohalogénés sont un groupe de composés organiques substitués par un halogène, à savoir le chlore, le brome, le fluor et l'iode. La liste des composés organohalogénés dont on estime qu'ils revêtent une importance d'ordre économique ou écologique comprend plus d'un millier de substances. Approximativement 20% d'entre eux sont des pesticides, alors que les autres sont des composés très variés utilisés, produits ou sous-produits par les industries. La plus grande partie des renseignements disponibles sur le plan environnemental ont trait aux hydrocarbures chlorés, et notamment aux pesticides chlorés. On n'a guère manifesté d'intérêt pour les composés industriels, à l'exception des polychlorobiphényles (PCB).

2.1 DDT et ses métabolites

DDT est l'abréviation de dichloro-diphényl-trichloroéthane, mais son nom chimique correct pour l'isomère p,p' est 2,2 bis(p-chlorophényl)-1,1,1-trichloroéthane. Le produit technique contient habituellement jusqu'à 30% de l'isomère o,p' et cette substance est utilisée contre un large spectre de ravageurs et insectes nuisibles agricoles et forestiers, y compris les vecteurs de maladies tels que le moustique ou la mouche tsé-tsé.

Dans l'environnement, ils peuvent être dégradés par le rayonnement solaire ou métabolisés dans les organismes. La déshydrochloration donne le métabolite DDE et la déchloration le métabolite DDD (voir fig. 1 pour les formules structurales).

2.2 Hexachlorocyclohexane (HCH)

Ce composé pleinement chloré (fig. 1) a été également connu sous la désignation (impropre mais courante) d'hexachlorure de benzène (HCB). Le HCH peut exister sous forme de sept stéréo-isomères mais le produit technique ne contient que cinq d'entre eux, les plus courants étant les isomères alpha, bêta, gamma et delta. L'isomère gamma, connu sous le nom de lindane, est celui qui est normalement utilisé comme pesticide agricole.

Le HCH est un produit assez stable, et c'est seulement sous des conditions alcalines qu'il se décompose pour donner du trichlorobenzène. Il est considéré comme l'un des organochlorés les moins persistants.

2.3 Aldrine/dieldrine/endrène

L'aldrène est un hydrocarbure chloré alicyclique, et elle est donc moins résistante à l'oxydation que les hydrocarbures aromatiques, étant rapidement convertie en un époxyde, la dieldrine, qui est également utilisée comme pesticide (fig. 1). Ensuite, la dégradation de

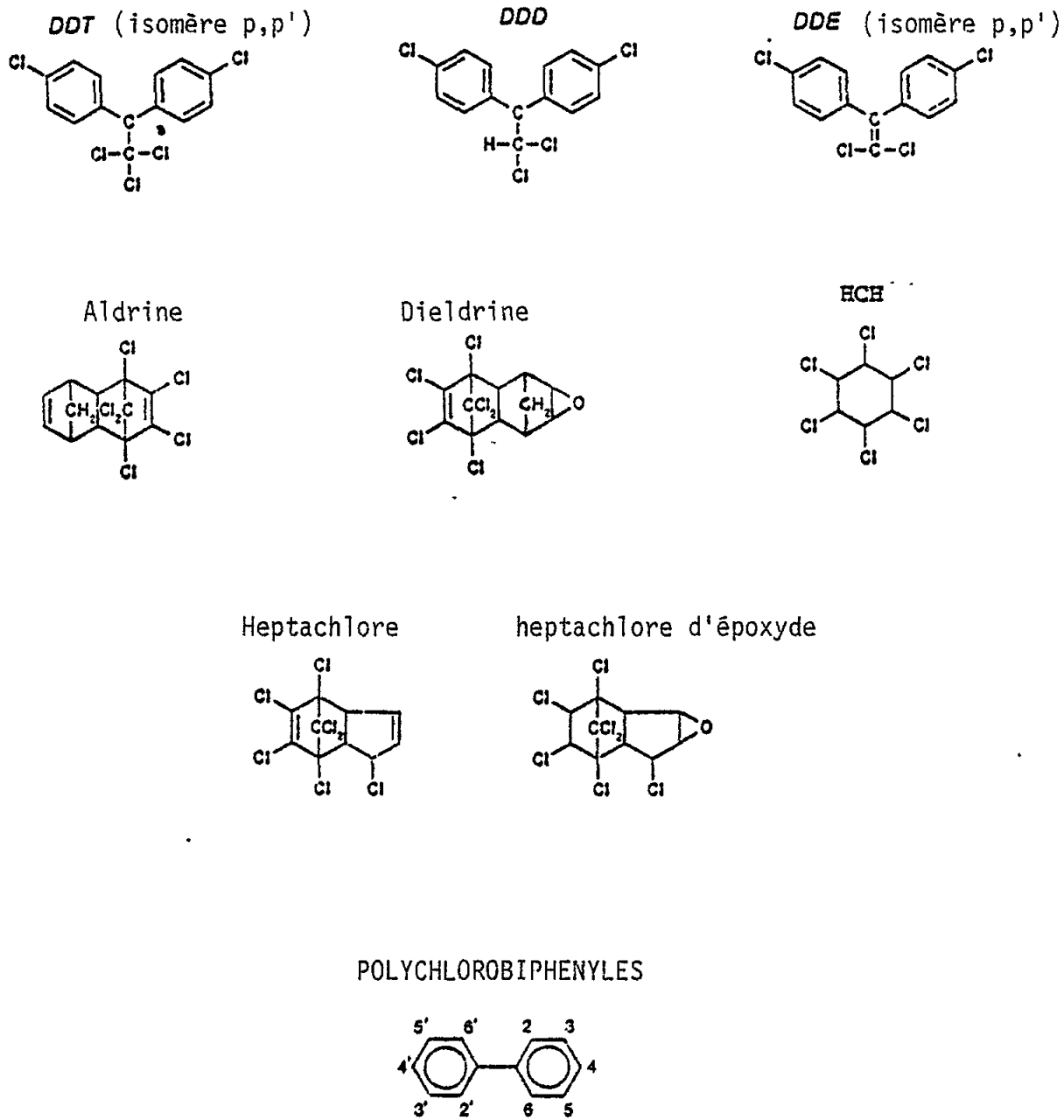


Fig. 1 Formule structurelle de quelques pesticides chlorés et PCB

l'époxyde de dieldrine intervient, mais beaucoup plus lentement. Quant à l'endrine, elle est un stéréo-isomère de la dieldrine et elle est l'un des pesticides chlorés les plus toxiques.

2.4 Hexachlorobenzène (HCB)

L'hexachlorobenzène est un composé pleinement chloré formé quand tous les atomes d'hydrogène du benzène sont remplacés par des atomes de chlore. On admet généralement qu'il est stable et persistant. Il est utilisé comme fumigant général, et plus spécialement comme fongicide dans le stockage des céréales. On le rencontre dans de nombreux produits à l'état d'impuretés et il est alors susceptible d'atteindre l'environnement par diverses voies.

2.5 Heptachlore/époxyde d'heptachlore

Heptachlore est la désignation commune du 1,4,5,6,7,8,8-heptachloro-3a,4,7,7a-tétrahydro-4,7-méthano-1H-indane et il a la formule structurelle reproduite sur la fig. 1. Dans l'environnement, il est dégradé ou métabolisé, et on le rencontre le plus souvent sous sa forme époxyde. Il est utilisé comme insecticide et se trouve également dans le chlordane technique.

2.6 Polychlorobiphényles (PCB)

Les PCB sont un groupe de produits industriels organochlorés aromatiques dont la structure est similaire à celle des hydrocarbures chlorés insecticides tels que le DDT. Les PCB sont produits commercialement par la chloration de biphényles avec du chlore anhydre. Le mélange obtenu est purifié et, au cours de ce processus, des diphényles hydroxylés et des dibenzofurannes chlorés peuvent se former. Les PCB produits commercialement sont des mélanges de biphényles chlorés isomères et homologues. Les impuretés décelées dans les PCB commerciaux peuvent comporter des naphthalènes polychlorés (PCN) et des dibenzofurannes polychlorés (PCDF). La structure, le degré de chloration et le nombre théorique de dérivés des biphényles chlorés, des naphthalènes chlorés et des dibenzofurannes chlorés sont indiqués sur le tableau I (Geyer et al., 1984).

3. SOURCES ET APPORTS D'HYDROCARBURES HALOGENES EN MER MEDITERRANEE

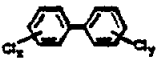


3.1 Production et utilisation

3.1.1 Pesticides chlorés

Il n'existe pas de statistiques sur les ventes ou la production de ces pesticides dans les pays méditerranéens. Lors de l'exécution du projet MED POL X de la Phase I du MED POL, des chiffres de consommation ont été recueillis pour la période 1973/1976 et figurent sur le tableau II. Toutefois, Chypre, l'Egypte, la Grèce, Israël, l'Italie, la Libye et la Turquie ont communiqué qu'en 1985 aucun pesticide chloré n'était utilisé dans leur pays à des fins agricoles.

Tableau I

Structures, degré de chloration, et nombre maximum de dérivés chlorés des biphényles naphthalènes et dibenzofurannes chlorés.

Appellation	Structure	Nombre d'atomes de chlore	Nombre de dérivés chlorés
Polychloro-biphényles (PCB)		$x + y = 1-10$	209
Polychloro-naphthalènes (PCN)		$x + y = 1-8$	75
Polychloro-dibenzofuranne (PCDF)		$x + y = 1-8$	135

- D'après Geyer et al. (1984)

3.1.2 Polychlorobiphényles

Les PCB sont produits industriellement depuis 1929 et ont été ou sont fabriqués dans de nombreux pays industriels, y compris plusieurs pays méditerranéens. Les PCB sont désormais utilisés avant tout dans l'industrie électrique pour les condensateurs et les transformateurs. Dans le passé, ils faisaient l'objet d'un usage bien plus vaste, par exemple dans les systèmes hydrauliques, dans la formulation d'huiles de coupe et d'huiles lubrifiantes, ainsi que dans des pesticides, des peintures, des plastiques et des encres (Geyer et al., 1984).

Le tableau III recense les désignations commerciales des PCB fabriqués dans les pays méditerranéens, avec leurs chiffres de production.

3.2 Apports dans la mer

3.2.1 Apports par voie atmosphérique

Les échanges de matières à l'interface air/eau peuvent se produire de diverses façons illustrées par le schéma ci-dessous (GESAMP, 1980).

Tableau II

Consommation de pesticides à des fins agricoles dans le bassin-versant de la Méditerranée (à l'exclusion de: Albanie, Algérie, France, Malte, Maroc, Monaco, Yougoslavie, 5 régions d'Italie)
(PNUE/CEE(ONU)/ONUDI/FAO/UNESCO/OMS/AIEA, 1984 - adapté)

Nature du pesticide	Consommation (tonnes de constituant actif par an)								Estimation de la superficie traitée (10 ³ km ²)				
	Chypre (1976)	Egypte (1975/76)	Grèce (1973)	Israël (1974)	Italie ¹ (1975)	Liban (1973)	Libye (1974)	Espagne ² (1976)		Tunisie (1973/74)	Turquie (1976)	Total (1976)	
1. Composés organochlorés	14,9	743,3	85,5	132,3	2972,4	35,3	5,8	323,2	65,8	39,0	1266,8	5684,3	216,8
1.1 DDT et composés apparentés	11,2	169,3	-	10,3	866,4	-	-	12,7	36,7	-	864,1	1970,7	29,1
1.2 BHC et lindane	0,6	21,9	-	25,0	1563,7	-	1,7	122,3	9,1	36,0	163,0	1943,3	126,6
1.3 Cyclodiènes (aldrine, dieldrine, endrine, etc.)	0,1	98,7	-	0,8	-	-	2,0	99,2	6,3	3,0	81,2	291,3	15,4
1.4 Autres composés organochlorés	3,0	453,4	85,5	96,5	542,3	-	2,1	89,0	13,7	-	158,5	1444,3	44,4

¹ A l'exception des régions du Piémont, du Val d'Aoste, de la Lombardie, du Trentin, du Haut-Adige et de l'Ombrie.
² Bassin-versant méditerranéen seulement

Tableau III

Fabriquants, désignations commerciales des PCB et chiffres de production pour 1980 (d'après Geyer et al., 1984).

Pays	Fabriquant	Désignation commerciale	Production (en tonnes métriques)
France	Prodelec	Phenoclor, Pyralène	6557 ^a
Italie	Caffaro	Fenoclor, Apirolio	1479
Espagne	Cross, S.A.	Fenoclor	1241

^a Comprend du T 60 qui est du triphényl à 100%

a) Transfert descendant

Matières gazeuses

- (i) Humides - incorporation dans des précipitations
- (ii) Sèches - transfert direct à travers l'interface air/eau

Matières particulaires

Humides:

- (iii) Entraînement par les pluies
- (iv) Lessivage

Sèches:

- (v) Dépôt gravitationnel/brownien
- (vi) Retenue dans les bulles d'écume

b) Transfert ascendant

Matières gazeuses

- (vii) Evaporation moléculaire à partir de la surface
- (viii) Purge par bulles

Matières particulaires

- (ix) Eclatement de bulles et aérosols

Le dépistage de DDT et d'autres hydrocarbures chlorés dans de nombreuses parties des océans mondiaux à distance des apports directs manifestes indique que le mécanisme de la dispersion mondiale de ces polluants se produit selon des modalités plus rapides que le permettraient les turbulences océaniques et les systèmes de courants. Le transfert atmosphérique transatlantique de DDT par le système des alizés du nord-est a d'abord été inféré d'observations effectuées par Risebrough et al., (1968). La présence d'hydrocarbures chlorés dans l'atmosphère et les eaux de surface de la mer des Sargasses a fait l'objet d'investigations plus poussées de la part de Bidleman et Olney (1974 et 1975).

Les polychlorobiphényles atmosphériques ont été surveillés en permanence sur une période de 2 ans à une station côtière d'échantillonnage de Monaco et à partir de bateaux en mer Méditerranée (Villeneuve, 1985). Pour Monaco, les concentrations de PCB dans l'atmosphère au-dessus de la mer, la température et la direction des vents sont indiqués sur le tableau IV. Si l'on reporte les concentrations de PCB en fonction des températures, on obtient un coefficient de corrélation de 0,95 pour le vent soufflant du nord, et de 0,79 pour les vents soufflant du nord/nord-ouest. On peut l'attribuer au fait que le vent soufflant du nord passe sur les Alpes où il n'y a pas d'industries, alors que les vents soufflant du nord/nord-ouest sont chargés des rejets industriels de la vallée du Rhône. Une augmentation des concentrations de PCB égale à un ordre de grandeur a été également relevée avec une augmentation de la température de 20° K. Le tableau V offre les concentrations de PCB dans des échantillons prélevés au cours de diverses croisières à bord de navires de recherche en Méditerranée. Les résultats du tableau V donnent une moyenne de 0,23 ng m⁻³ pour les croisières de 1975 et de 0,07 ng m⁻³ pour les croisières de 1977. L'ample couverture spatiale et le nombre relativement restreint d'analyses communiquées dans la publication pour les échantillons atmosphériques signifient que la baisse des niveaux atmosphériques enregistrée sur la période de deux années est sujette à caution. Les concentrations de PCB signalées dans l'atmosphère de la mer Méditerranée ont été analogues aux valeurs relevées dans les échantillons de l'océan Pacifique central (0,19-0,32 ng m⁻³), de l'océan Antarctique (0,11-0,25 ng m⁻³), du Pacifique Sud (0,012 ng m⁻³), du Pacifique Nord (0,049 ng m⁻³) et des Bermudes (0,21-0,65 ng m⁻³) recueillis en 1974.

Bien que la ville de Ljubljana (Yougoslavie) soit située à plus de 50 km à l'intérieur des terres, il est intéressant de noter les résultats de la recherche d'hydrocarbures chlorés dans l'atmosphère réalisée par Jan et al. (1978). Les matières particulaires véhiculées par l'atmosphère ont été prélevées régulièrement dans l'atmosphère de la zone urbaine résidentielle de Ljubljana et piégées sur filtre. La concentration de PCB dans les matières particulaires de l'atmosphère ont été de 1,3 ng m⁻³ et les niveaux de concentration des DDT total, dieldrine, HCH alpha, gamma, delta et époxyde d'heptachlore ont été respectivement de 0,86, 0,03, 0,08, 0,05, 0,03 et 0,01 ng m⁻³. Comme les formes gazeuses d'hydrocarbures chlorés n'étaient pas efficacement piégées, les niveaux atmosphériques réels pourraient être considérablement plus élevés que ceux relevés ici (Jan et al., 1978).

Le tableau VI récapitule les données sur les concentrations de PCB et de pesticides chlorés dans certains échantillons d'eau de pluie recueillis en 1979/1980 à Rijeka, Yougoslavie (Picer et Picer, 1985) et à Menton, dans le sud de la France (Villeneuve et Cattini, 1986). Les concentrations signalées dans cette étude concordent avec celles communiquées dans la littérature mondiale pour d'autres zones (tableau VII). Il n'a pas été possible de trouver d'autres données publiées sur les concentrations d'hydrocarbures chlorés dans l'eau de pluie, que ce soit pour les eaux côtières ou les eaux du large en Méditerranée.

La comparaison des taux d'apport par l'atmosphère et par les cours d'eau de composés organohalogénés aux océans mondiaux, à laquelle le GESAMP a procédé récemment (1989), indique que la pollution du milieu marin par ces substances est plus importante par voie atmosphérique que par les rejets des cours d'eau (tableau VIII).

Tableau IV

Concentrations de PCB dans l'atmosphère au-dessus
de la mer (Musée Océanographique, Monaco).

Date	Température en °C	Volume de l'échantillon en m ⁻³	Direction du vent	PCB (Ar. 1254) ng m ⁻³
75-08-05	25,6	190	N/NO	0,5
-08-25	21,5	200	N/NO	0,5
-10-03	20,1	370	N/NO	1,0
-10-06	18,9	400	N/NO	0,4
-10-07	14,5	320	E	0,5
-10-28	16,6	400	N/NO	0,2
-12-01	11,9	410	N	0,3
-12-08	11,3	410	N	0,4
-12-09	11,2	410	N/NO	0,4
-12-10	11,5	430	E	0,3
76-01-14	10,4	360	N	0,3
-01-26	6,4	380	SO	0,1
-01-27	4,5	280	N/NO	0,04
-01-28	4,8	400	N	0,04
-01-29	6,1	390	N	0,05
-02-02	8,2	390	NO	0,08
-02-03	10,2	390	N/NO	0,07
-02-04	9,3	390	N/NO	0,07
-02-05	10,7	380	E/NE	0,04
-02-06	13	380	NE	0,03
-02-09	6,1	410	E	0,07
-02-10	8,2	410	N/NO	0,05
-02-11	9,1	410	N/NO	0,08
-02-12	9,3	410	NO	0,05
-11-09	12	340	N/NO	0,96
-11-15	11,5	320	N/NO	0,5
77-01-25	10,5	430	SO	0,47
-01-31	9,5	410	N/NO	0,48
-02-03	8	410	N/NO	0,47
-02-07	10	380	E/NE	0,91
-02-10	12	510	O/SO	0,66
-02-14	10	430	S/SO	0,38
-02-23	11	380	E/NE	0,63
-02-25	13	510	O/SO	0,45
-03-02	10	470	N/NO	0,41

- D'après Villeneuve (1985)

3.2.2 Autres rejets

Outre la voie du dépôt atmosphérique, les hydrocarbures halogénés atteignent le milieu par le ruissellement des terres agricoles, les cours d'eau et les rejets de déchets industriels et municipaux. Lors du projet MED X de la phase I du MED POL qui portait sur les sources et les quantités pénétrant en mer Méditerranée à partir de sources telluriques, on a estimé à environ 90 t/an (intervalle de variation: 50-200) la charge totale de pesticides organochlorés véhiculée par le

Tableau V

Concentration de PCB dans l'atmosphère au-dessus de la mer en Méditerranée (en équivalents Aroclor 1254).

		Station d'échantillonnage (PCB) ng m ⁻³	
<u>Bassin occidental</u>			
Septembre 1975	Cavalaire	OC	0,3
	Port		
	42°30'N	OC/1	0,3
	6°30'N		
	40°30'N	OC/3	0,2
	6°30'E		
	37°30'N	OC/6	0,2
	6°30'E		
Juillet 1977	41°12'N	CS 41	0,08
	8°41'E		
	40°00'N	CS 44	0,05
	7°30'E		
<u>Mer Tyrrhénienne</u>			
Septembre 1975	40°00'N	OC/9	0,1
	11°40'E		
<u>Mer Ligurienne</u>			
Septembre 1975	42°17'N	OC/13	0,3
	9°45'E		
<u>Mer Adriatique</u>			
Novembre 1977	Au large de Split	CAL	0,1
	Au large de Mljet	CAL	0,04
	40°20'N	CAL 1	0,08
	18°54'E		

- D'après Villeneuve (1985)

ruissellement de surface, soit directement soit par l'entremise des cours d'eau. Le projet n'incluait pas l'étude des polychlorobiphényles et il reposait sur un certain nombre d'hypothèses quant aux modes d'utilisation, le résultat final étant exprimé en pourcentage de pesticides utilisés sur le terrain atteignant la mer. Les résultats sont récapitulés sur la fig. 2 et le tableau IX; ils paraissent indiquer que l'apport minimal se produit dans la zone VII à raison de 2,9 t/an (3%) et l'apport maximal dans la zone II à raison de 14,9 t/an (17%). Cependant, la fiabilité des données relatives à la zone II est sujette à caution car la France n'a pas communiqué de données sur les utilisations à des fins agricoles.

Tableau VI

Concentrations d'organohalogénés dans l'eau de pluie au-dessus de Rijeka (Yougoslavie) et de Menton (sud de la France), en ng l⁻¹.

Composé	Rijeka (19/9/80)	Menton (1985)	
	Moyenne	Dissous	Moyenne totale
DDT pp	0,95	1,54	3,44
DDE pp	0,30	0,06	1,47
DDD pp	0,12	-	-
Dieldrine	0,05	-	-
HCH alpha	-	4,7	5,74
Lindane	-	30	31,25
HCB	-	0,64	0,65
Toxaphène	-	7,2	32,4
PCB	4,53	1,3	25,1

Références: Picer et Picer (1985); Villeneuve et Cattini (1986)

Tableau VII

Concentrations d'hydrocarbures chlorés dans l'eau de pluie en (ng l⁻¹) (Marchand et al. (1983), adapté).

Région	Année	DDT	Moyenne totale	HCH total intervalle de variat.	PCB
1. New Brunswick, Canada	1967-1968	10-1330			
2. Ohio, USA	1965	187(70-370)	25	6-50	
3. Floride, USA	1970	1000			
4. Hawaï, USA	1970-1971	3(1-13)	5	1-19	
5. Californie, USA	1972				10
6. New, York, USA	1974	n.d.-2			
7. Tokyo, Japon	1968-1969		322	74-1228	
8. Grande Bretagne	1964-1965	2-3(pp DDT)	75	12-164	
9. Grande Bretagne	1966-1967	79(30-115)	83	37-156	
10. Grande Bretagne	1970				50-100
11. Allemagne	1970-1972	1-100			
12. Grande Bretagne	1975-1976	7,8(0,3-44)	10,4	5,7-17	14,9(1,8-74)
13. Grands Lacs, Canada	1976	3,3±4,6	17,0		21±30
14. Brest, France	1977-1978	1,7±0,6	29,2		8,3±3,7

n.d.- en deçà du seuil de sensibilité
± - écart-type

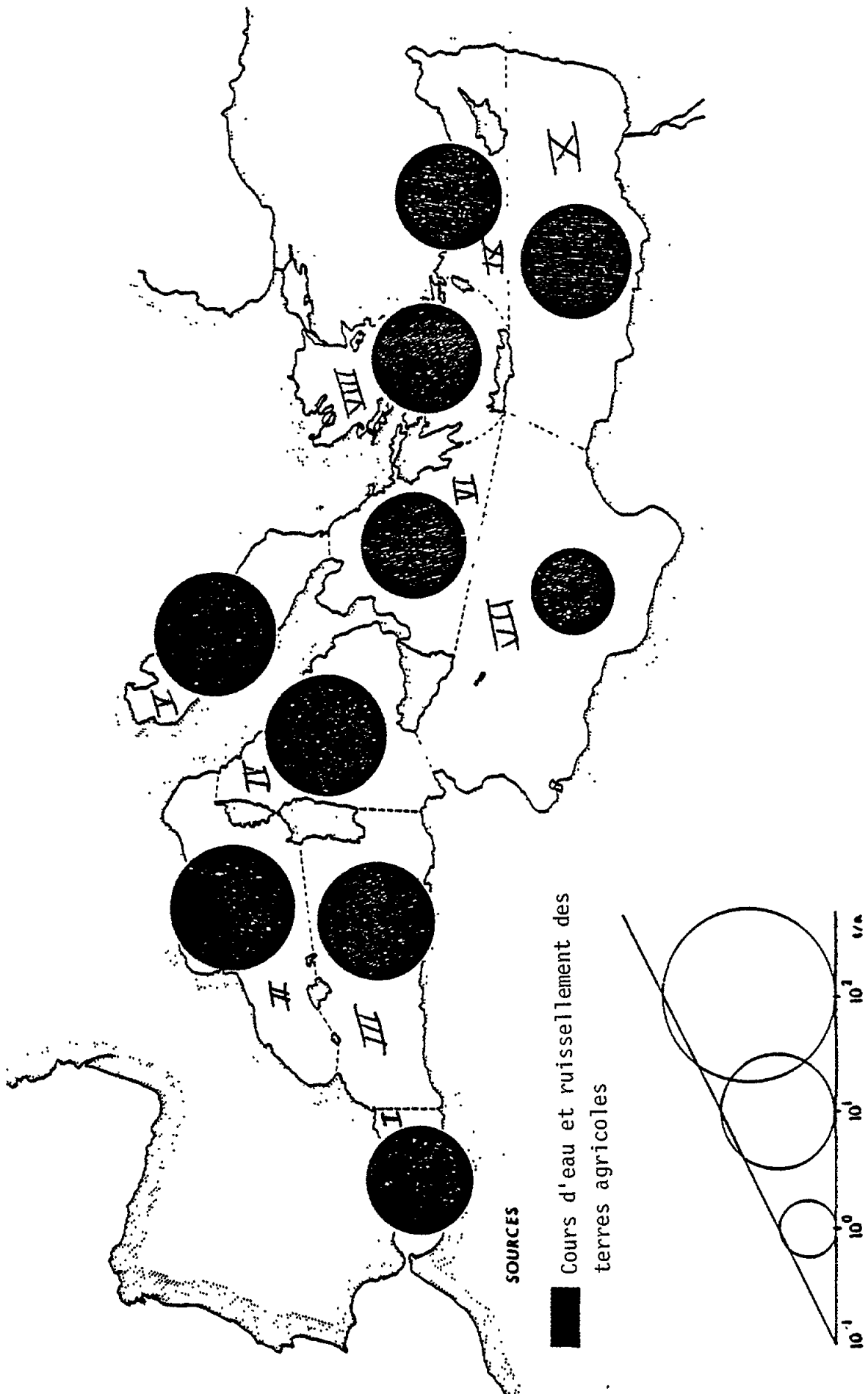


Fig 2. Contributions régionales des pesticides chlorés

Tableau VIII

Comparaison des taux d'apport par l'atmosphère et par les cours d'eau de composés organochlorés aux océans mondiaux ($\mu\text{g m}^{-2} \text{an}^{-1}$).

Composé	atmosphère	cours d'eau (estimation)	% apport atmosphérique
EHCH	14.3	0.1-0.2	99
EPCE	0.72	0.1-0.2	78
EDDT	0.49	0.01	98
Chlordane	0.066	0.01	87
Dieldrine	0.13	0.01	93
HCB	0.23	0.01	96

Tableau IX

Estimations des charges annuelles de pollution par les pesticides organochlorés dans les zones régionales de la mer Méditerranée.

Région méditerranéenne	Charge de pollution en tonnes/an	% du total
I	6,4	7
II	14,9	17
III	10,4	12
IV	12,1	13
V	14,0	16
VI	6,1	7
VII	2,9	3
VIII	7,4	8
IX	6,7	7
X	9,1	10

- Tableau tiré de UNEP (1984)

Les études d'hydrocarbures chlorés dans les milieux marins le long du littoral français (Elder, 1976) ont permis de mettre en évidence des concentrations élevées à proximité de l'embouchure du Rhône. Des résultats similaires ont été obtenus par Burns et Villeneuve (1982) lorsqu'ils ont étudié l'estuaire du Var près de Nice. La contamination des eaux et sédiments de l'estuaire du Tibre par les polychloro-biphényles et l'hexachlorobenzène a été étudiée en 1976 et 1977 (Pucetti et Leoni, 1980). Dans tous les échantillons analysés, les PCB ont été décelés à des niveaux moyens de $0,297 \mu\text{g l}^{-1}$ (1976) et $0,135 \mu\text{g l}^{-1}$ (1977). Les quantités de PCB sont exprimées en décachloro-biphényles. Il convient de remarquer que, aux sites où une contamination était décelée, elle augmentait en fonction de la distance au rivage. Il se pourrait que les eaux du Tibre agissent comme agent décontaminant microbiologique puisque, effectivement, les eaux de l'estuaire sont fortement polluées par des micro-organismes.

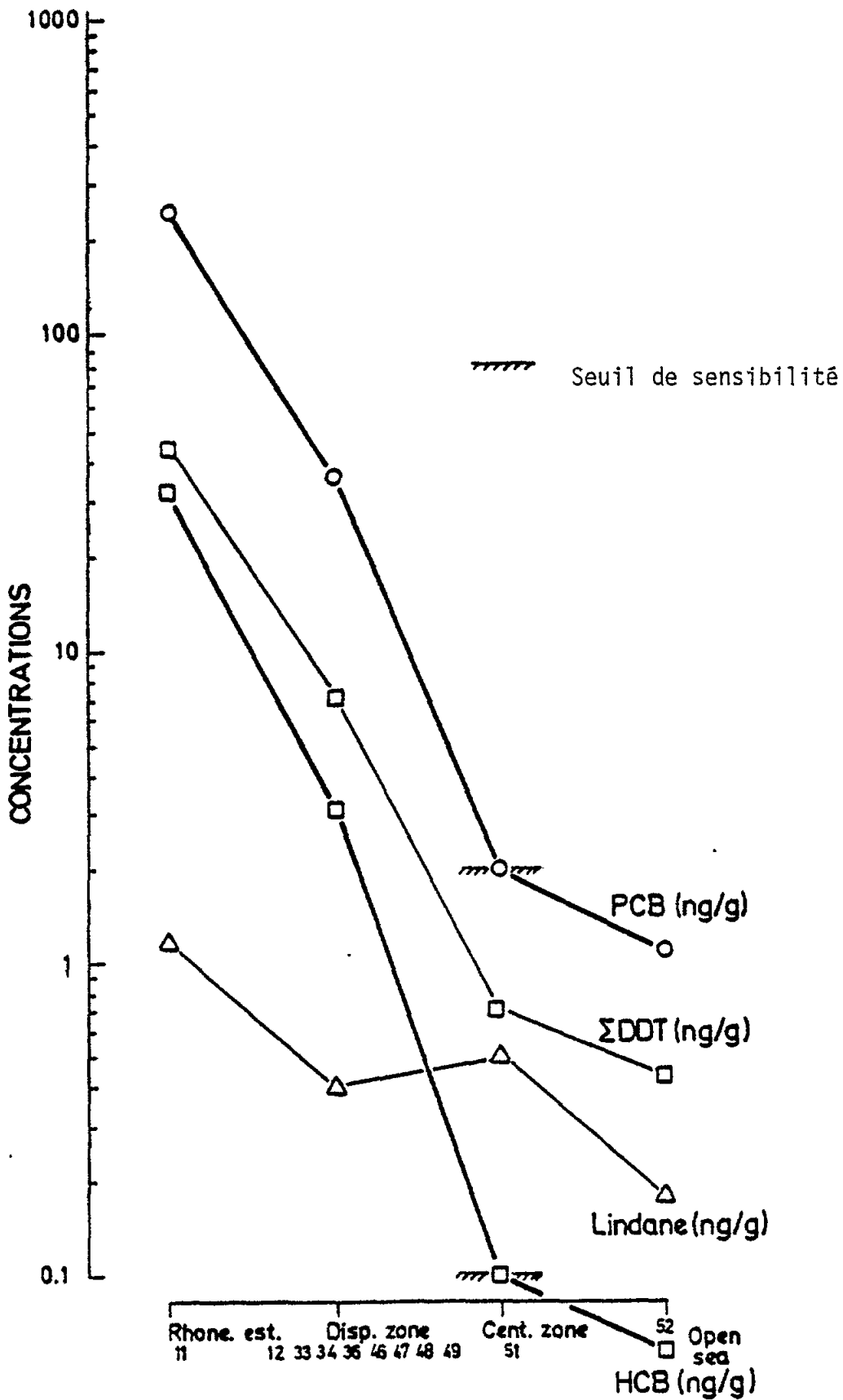


Fig. 3 Dispersion des hydrocarbures chlorés dans l'estuaire du Rhône et le golfe du Lion (Marchand *et al.*, 1985)

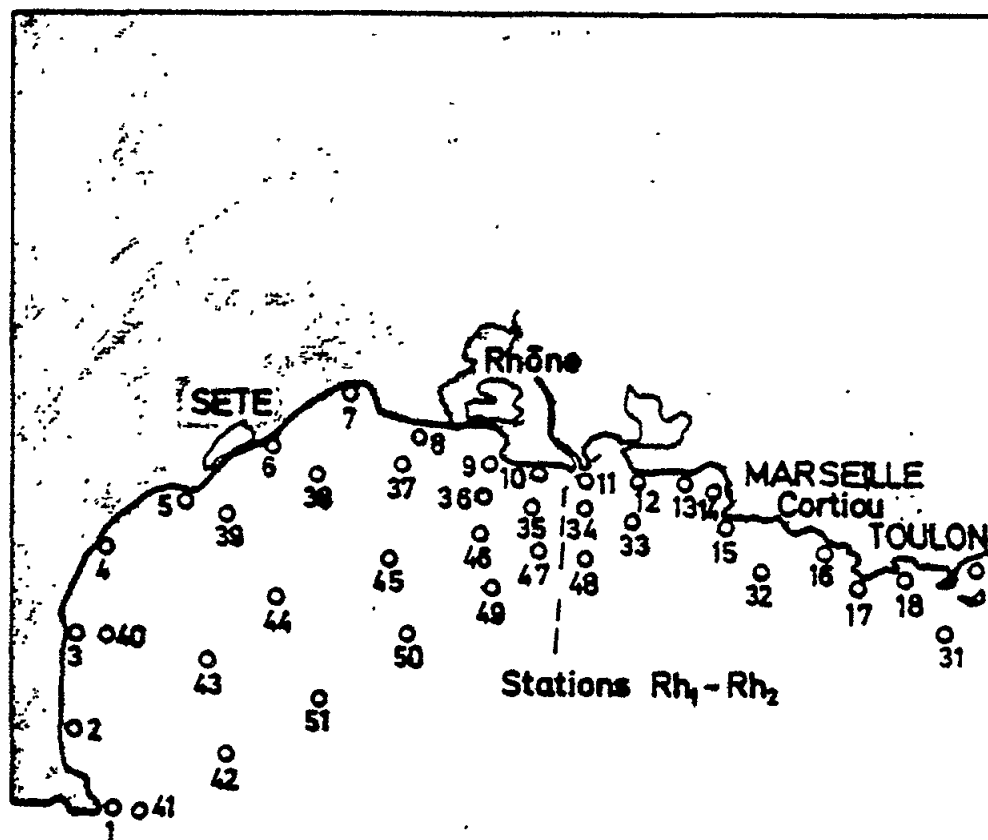


Fig. 4 Stations d'échantillonnage de sédiment dans l'estuaire du Rhône

L'hexachlorobenzène n'a été identifié que dans 16% des échantillons d'eau analysés et il n'a pas été détecté dans les échantillons de sédiment. Bien que l'hexachlorobenzène ait toujours été détectable à la surface des eaux douces (Leoni et D'Arca, 1976), sa présence seulement occasionnelle et les faibles valeurs qui ont été observées en mer autorisent à penser que ce composé n'est pas stable dans le milieu marin ou qu'il y est dilué (Puccetti et Leoni, 1980).

Le processus de la dispersion et de la diminution des concentrations d'hydrocarbures chlorés (PCB, DDT et lindane) dans les sédiments de l'estuaire du Rhône est fort bien illustré à la fig. 3 (Marchand et al., 1985). Les stations où des échantillons de sédiment on été prélevés sont présentées sur la fig. 4.

La fig. 5 indique les quantités (en mg sec^{-1}) de pesticides chlorés qui étaient véhiculées par le Pô en janvier, avril et juillet 1973 (communication anonyme, 1977). Les polychlorobiphényles peuvent servir de traceurs des flux intégrés à long terme de contaminants dans la mer. Dexter et Pavlov (1973) ont utilisé les PCB pour dresser la carte de la répartition des effluents provenant d'émissaires municipaux sur le littoral sud-ouest de l'Attique, en Grèce. Pour les répartitions du DDT et des PCB, les tendances sont analogues et indiquent que les gradients observés résultent principalement du transfert diffusif de matières contaminés rejetées à l'émissaire du

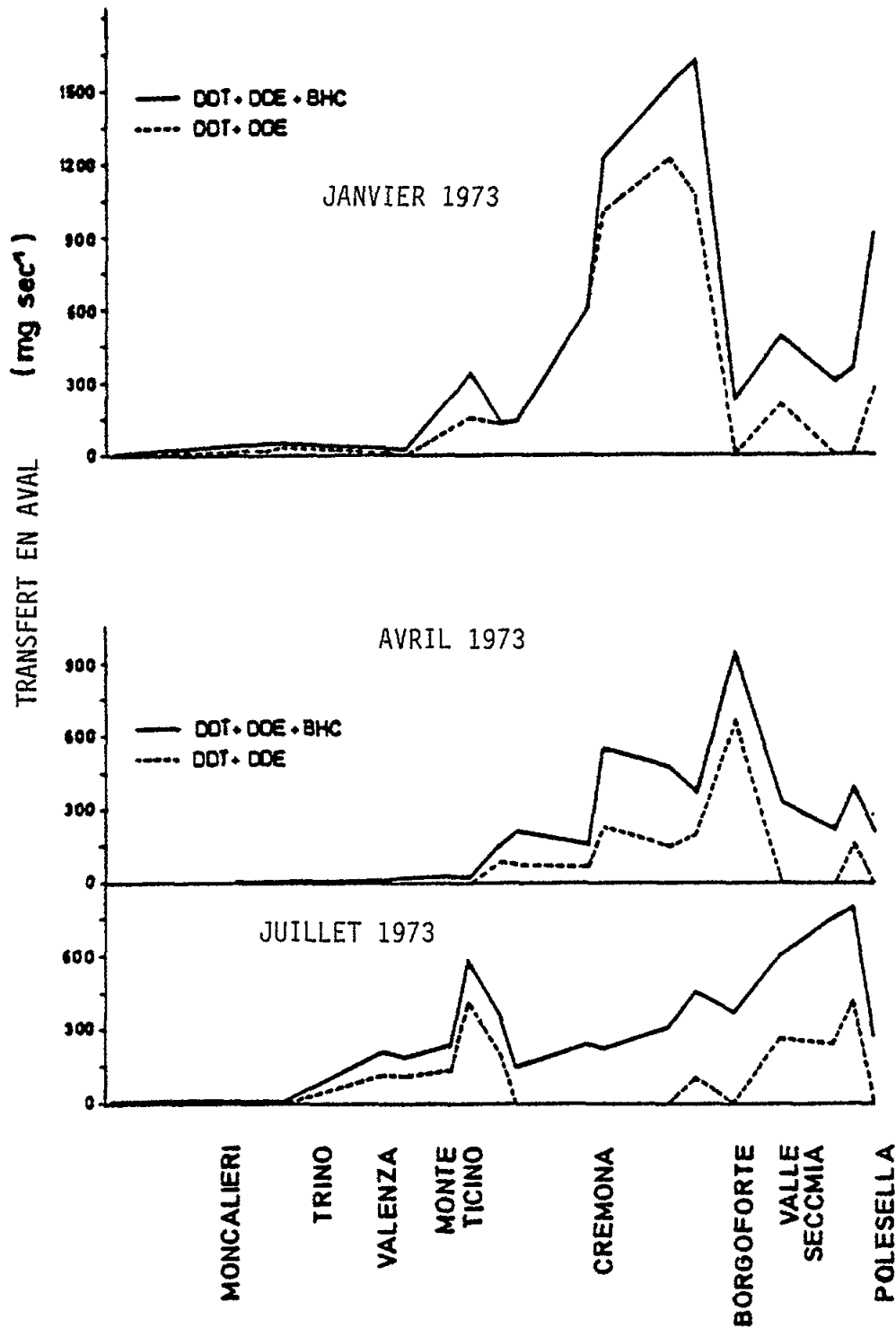


Fig. 5 Transfert en aval des hydrocarbures chlorés dans le Pô.
(Communication anonyme, 1977)

Tableau X

Influence des eaux usées de l'agglomération urbaine sur la concentration des hydrocarbures chlorés chez Mullus Barbatulus prélevé dans le golfe Saronique.

Zone (Nombre d'échan- till.)	Para- mètre	Longueur (mm)	Poids (g)	Extrait PCB (%)	PCB (ppb)	DDE (ppb)	DDT (ppb)	DDD (ppb)	DDT (ppb)	BHC (ppb)	Hept. époxy. (ppb)	Dieldrine (ppb)	Endrine (ppb)
A (13)	Moyen	135	44	4,24	460	72	78	66	216	5,6	0,3	17	2,3
	Supérieur	145	58	7,40	1200	151	118	145	400	8,2	0,5	50	3,5
	Inférieur	125	35	2,80	170	39	48	26	125	3,8	0,2	0,4	0,9
	A/E	1,07	1,29	2,42	17,56	8,89	15,6	27,5	13,94	3,73	1,5	34	11,5
B (14)	Moyen	147	58	2,92	176	29,7	20,3	12,4	62,4	5,6	0,3	2,4	1,5
	Supérieur	205	139	5,30	340	48	41	20	102	10	0,6	4,7	2
	Inférieur	124	29	1,16	63	8,6	5,3	5	20,1	1	0,1	0,1	0,5
	B/E	1,17	1,71	1,67	6,72	3,67	4,06	5,17	4,03	3,73	1,5	4,8	7,5
C (17)	Moyen	137	44	3,59	36,5	14,2	9,7	4,3	28,2	4,6	0,3	1,1	0,9
	Supérieur	155	68	6,20	90	35	18	7,7	58	9,9	0,7	3,1	2,2
	Inférieur	129	33	1,33	3,8	4	3,5	0,6	8,4	0,4	0,0	0,0	0,3
	D/E	1,09	1,29	2,05	1,39	1,75	1,94	1,79	1,82	3,07	1,5	2,2	4,5
D (17)	Moyen	137	44	3,59	36,5	14,2	9,7	4,3	28,2	4,6	0,3	1,1	0,9
	Supérieur	155	68	6,20	90	35	18	7,7	58	9,9	0,7	3,1	2,2
	Inférieur	129	33	1,33	3,8	4	3,5	0,6	8,4	0,4	0,0	0,0	0,3
	D/E	1,09	1,29	2,05	1,39	1,75	1,94	1,79	1,82	3,07	1,5	2,2	4,5
E (12)	Moyen	126	34	1,75	26,2	8,1	5	2,4	15,5	1,5	0,2	0,5	0,2
	Supérieur	145	56	3,79	53	20,5	12	5,2	37,7	2,5	0,5	0,9	0,6
	Inférieur	107	21	0,79	13,9	2,3	1	0,3	3,6	0,3	0,1	0,1	0,0
		11	11	1,05	13,1	5,9	3,5	1,9	10,8	0,8	0,2	0,3	0,2

- D'après Voutsinou-Taliadouri et Satsmadjjs (1982)

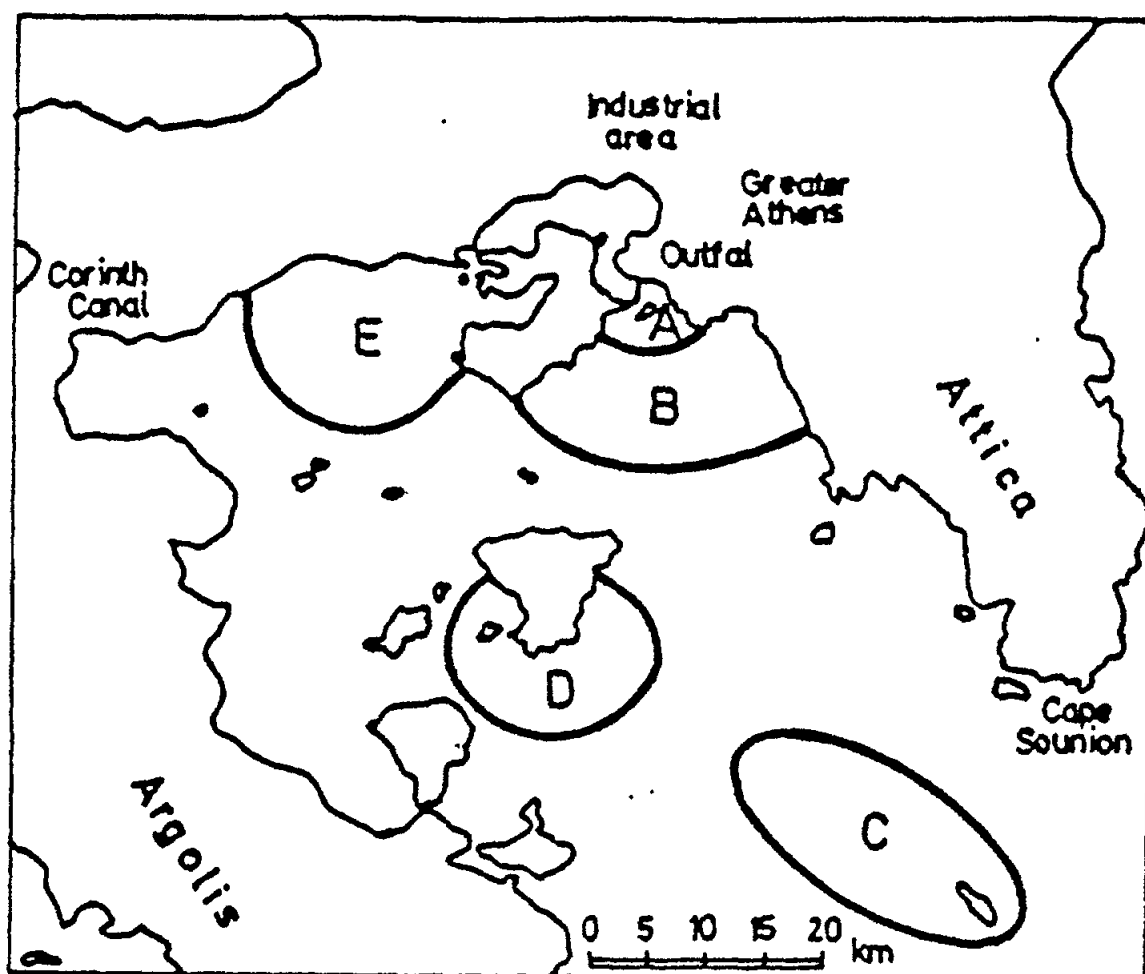


Fig. 6 Zones d'étude du golfe Saronique

réseau d'égoûts. La répartition des PCB met également en évidence des concentrations relativement élevées à l'ouest de la baie de Kératsini et au sud du cap Kinosoura. Ce dernier cas donne à penser soit qu'il existe un apport local important soit que l'est du golfe d'Eleusis, hautement industrialisé, est une source importante de PCB.

L'influence des déchets des grandes agglomérations urbaines sur la concentration d'hydrocarbures chlorés chez Mullus barbatus (rouget barbet) prélevé dans le golfe Saronique (Grèce) a été étudiée par Voutsinou-Taliadouri et Satsmadjis (1982). Ces auteurs ont démontré les effets très marqués du principal émissaire d'eaux usées. Comme il ressort du tableau X d'après les rapports A/E, B/E, etc., les concentrations des principaux hydrocarbures chlorés enregistraient une chute spectaculaire d'une zone à l'autre dans la séquence A,B,C,D et E (fig. 6), et notamment de A à B. Cela indique que Mullus barbatus fixe facilement ces composés, soit par ses branchies, soit par sa nourriture au fond de la mer. Le taux de décroissance dépend du constituant. Les effets potentiels des polluants pesticides véhiculés par le Nil, ses canaux et réseaux de drainage associés ont été étudiés par El-Sebae et El-Amayem (1979). Les résultats (tableau XI) ont indiqué la présence

de certains hydrocarbures chlorés à des concentrations variant de 0,34 à 0,95 $\mu\text{g l}^{-1}$ dans les eaux du canal Mahmoudieh et de 0,19 à 0,95 $\mu\text{g l}^{-1}$ dans les eaux usées des abattoirs.

Pour évaluer les effets des eaux usées municipales sur les communautés biologiques, l'un des deux bassins expérimentaux de la lagune de Strunjan (Adriatique Nord, Piran) a été traité quotidiennement par 300 l d'eaux usées primaires décantées, alors que l'autre bassin était gardé propre pour servir de témoin (Salihoglu et al., 1980). L'accumulation de composés organochlorés qui en a résulté dans les moules, les sédiments, les crabes et l'holothurie a été déterminée. On a constaté que les concentrations d'hydrocarbures chlorés dans les sédiments du bassin pollué étaient plus élevées que dans le bassin propre. La somme du DDT et des dérivés du DDT était approximativement trois fois supérieure dans le bassin pollué par rapport aux valeurs dans le bassin propre. Il en allait de même avec les PCB. Des tendances analogues ont également été relevées dans les moules et l'holothurie, mais cela n'a pas été le cas pour les crabes qui sont à la fois des prédateurs et des coprophages.

Tableau XI

Pesticides chlorés dans les eaux municipales de la ville d'Alexandrie (en $\mu\text{g l}^{-1}$).

Pesticide	Eaux brutes du canal	Eaux usées des abattoirs
BHC	0,39	0,19
Lindane	0,34	0,63
Heptachlore	0,70	0,19
DDE p,p'	0,65	0,95
DDT o,p'	0,95	0,25

- D'après El-Sebae et El-Amayem (1979)

4. SORT DES HYDROCARBURES CHLORES DANS LA MER MEDITERRANEE

En dépit des difficultés que soulève l'analyse des composés organochlorés, notamment aux faibles concentrations normalement observées dans les échantillons marins, il ne fait guère de doute désormais que des hydrocarbures chlorés comme le DDT, la dieldrine et les PCB sont des contaminants à long terme de l'ensemble de l'environnement et que l'on peut en déceler des petites traces dans la plupart des compartiments de l'écosystème mondial (Edwards, 1975). On s'est efforcé, sur la fig. 7, de résumer le cycle des pesticides au sein de l'environnement en schématisant les mouvements des résidus à travers les divers compartiments. Mais il convient d'être prudent lorsqu'on applique les données tirées des différentes études à la conception de l'environnement par compartiments en raison des problèmes d'analyse sus-mentionnés.

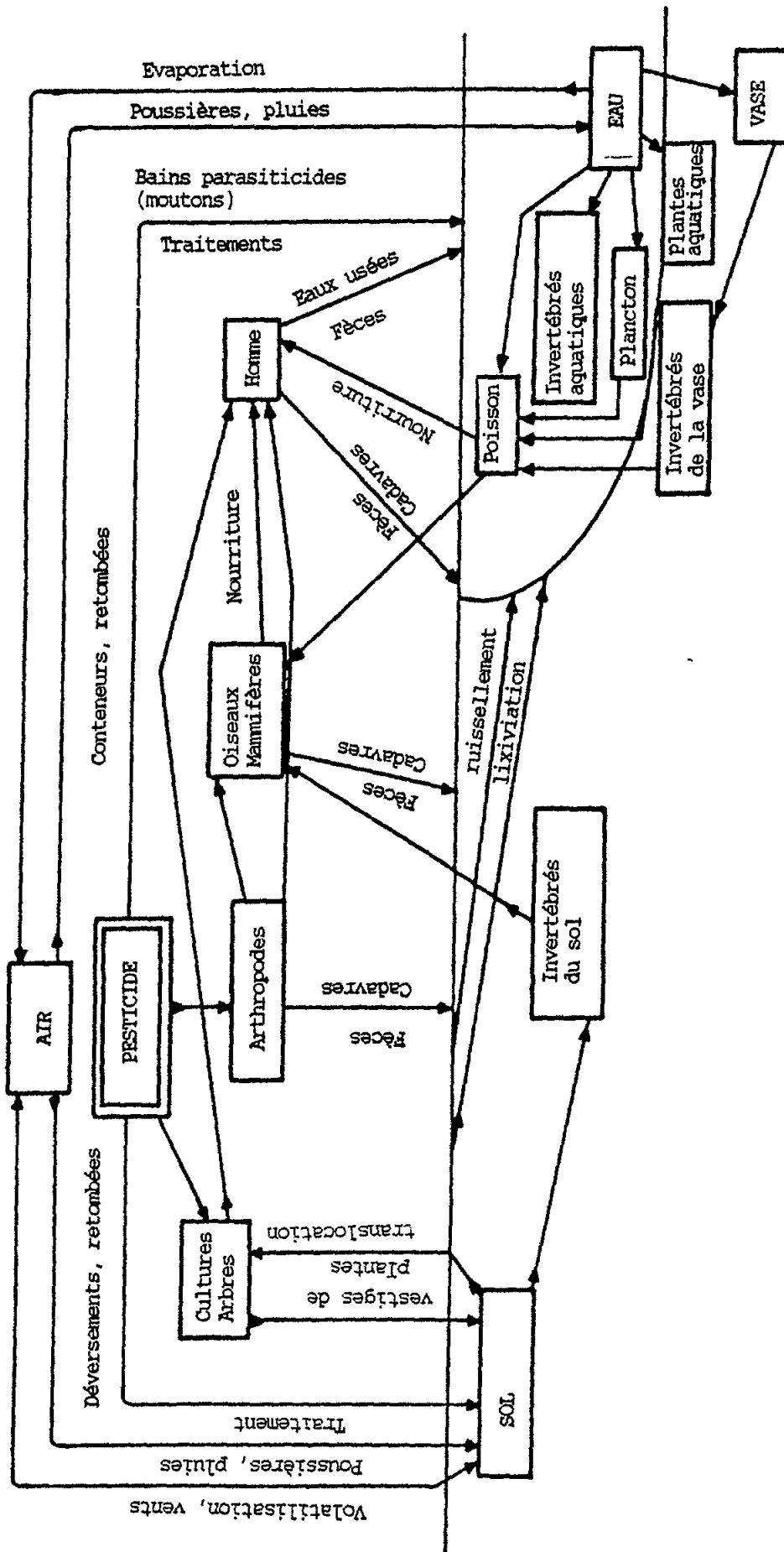


Fig. 7 Mouvements d'un pesticide entre les divers compartiments de l'environnement

4.1 Association polluants-particules et dynamique dans le milieu marin côtier

Toute une série de substances, y compris les hydrocarbures chlorés, s'associent à des "particules" dans le milieu marin côtier. Cette association peut résulter des phénomènes suivants:

- (i) précipitation ou interactions hydrophobes avec la surface particulaire
- (ii) co-précipitation avec des oxydes hydratés de fer et de manganèse soit sous forme d'enrobages, soit sous forme de flocons de précipité
- (iii) incorporation dans des réseaux minéraux, des organismes ou des matières fécales, ou
- (iv) floculation de matières colloïdales et inorganiques au cours du mélange des eaux usées et des eaux d'un cours d'eau (Olsen et al., 1982).

L'un des moyens géochimiques essentiels pour attribuer une valeur quantitative à ces "associations" consiste à établir le coefficient de répartition, lequel est défini à cette fin comme $K_r = C_p / C_e$ où C_p est la concentration d'un polluant spécifique associée à un poids donné de particules, et C_e la concentration du polluant dans un poids d'eau équivalent. Les coefficients de répartition pour les polluants fortement réactifs comme les insecticides chlorés et les PCB sont généralement de l'ordre de 10^5 . Par conséquent, dans un système aqueux présentant une concentration de matières en suspension de 10 mg l^{-1} (qui est caractéristique des zones côtières proches du rivage), environ 50% de la masse de ces polluants seront absorbés dans les particules en suspension et les autres 50% seront "dissous" dans l'eau. Dans les eaux des plateaux continentaux et de leurs pentes où les concentrations de particules en suspension sont de l'ordre de 1 mg l^{-1} ou moins, la majeure partie de la masse de polluants est transférée dans la phase aqueuse, mais les phases particulaires jouent un rôle important dans l'élimination de ces polluants de la colonne d'eau, et les sédiments du fond constituent leur principal réservoir.

4.1.1 Association hydrophobe avec des surfaces

Pour un polluant spécifique, le coefficient de répartition peut varier en fonction de la forme chimique et de la concentration dudit polluant. Bopp (1979) a montré que les biphényles faiblement chlorés (di- et tri-chlorobiphényles) ont un coefficient de répartition plus faible ($<10^4$) que les biphényles fortement chlorés (penta- et hexachlorobiphényles), qui ont une valeur de K_r de l'ordre de 10^5 .

Si la substance est non polaire, c'est-à-dire dénuée de charge électrique et incapable d'intervenir dans des réactions électrochimiques, elle aura probablement une très faible solubilité et une affinité très marquée pour les limites entre phases, comme l'interface air/eau ou la surface des particules. Cette tendance qu'ont les substances non polaires à adhérer à une autre ou à des limites entre phases dans des milieux aqueux a été appelée "liaison hydrophobe". Bon nombre des molécules inorganiques des hydrocarbures chlorés polluants sont non polaires ou possèdent des groupes fonctionnels non polaires. Dans les eaux naturelles, ces composés tension-actifs sont aisément absorbés grâce à leurs groupes fonctionnels hydrophobes, en dehors de la phase aqueuse.

Une autre propriété chimique importante des polluants organiques non polaires est leur affinité pour d'autres phases organiques moins solubles. Par exemple, la solubilité du DDT dans l'eau est inférieure à 10^{-4} g l⁻¹, tandis que sa solubilité dans les huiles végétales, le kérosène et l'essence est de 10^2 g l⁻¹ et sa solubilité dans le benzène de 10^3 g l⁻¹. Par conséquent, on constate une tendance marquée des polluants organiques à s'associer et à s'accumuler dans d'autres phases organiques, qu'il s'agisse des tissus lipidiques ou adipeux dans les organismes (Clayton et al., 1977), des huiles en films de surface en mer (Duce et al., 1972), de substances humiques dissoutes ou particulaires dans l'eau de mer (Pierce et al., 1974), ou de détritiques organiques dans les sédiments (Bopp, 1979).

La répartition équilibrée du DDT entre ses phases liquide et solide dans le milieu de la mer Adriatique a été étudiée en recourant à la technique des radiotraceurs dans l'eau de mer (Picer, M. et al., 1977; Picer, N. et al., 1977). Ces diverses études ont permis d'examiner les effets de la concentration du DDT sur son adsorption sur plusieurs phases solides modèles et sédiments naturels de l'Adriatique, de la Méditerranée Nord-Ouest et du Pacifique. Des essais de désorption ont indiqué que le processus d'adsorption est réversible. La désorption était plus importante pour le quartz que pour la pierre à chaux, et elle était notablement plus faible pour les sédiments marins. L'examen de la répartition à l'équilibre du DDT entre l'eau de mer et les surfaces étudiées a donné à penser que le DDT existait dans les systèmes explorés sous forme de dispersion colloïdale.

Picer et al. (1979a; 1979b), ont étudié le sort du DDT et de ses métabolites DDE et TDE ainsi que de la dieldrine et de l'Aroclor 1254 (PCB) dans des cultures de phytoplancton réalisées en laboratoire; ces études tendaient à confirmer les hypothèses précitées. Les intervalles de variation des taux de récupération des polluants étudiés et leur répartition au sein des systèmes expérimentaux sont indiqués sur le tableau XII. Les intervalles enregistrés autorisent à penser que la répartition des polluants sous les conditions de l'expérience varient considérablement, notamment sur filtres Millipore et sur les parois des erlenmeyers. On a attribué cette grande variabilité au fait que le DDT et les autres polluants des expérimentations en question n'existaient pas sous forme de solution dans l'eau de mer mais sous celle d'une sorte d'agrégat colloïdal.

Il est manifeste que le sort du DDT et des autres polluants organiques à faible solubilité étudiés qui ont été ajoutés à des systèmes de phytoplancton cultivés en laboratoire en concentrations supérieures à leur solubilité s'avère très complexe et imprévisible.

4.1.2 Incorporation, aggrégation et cycle biologiques

L'incorporation des polluants au sein des particules biogènes, combinée à la migration ultérieure des organismes, au transfert le long de la chaîne alimentaire ou au dépôt de grains fécaux assure un système de transport rapide et écologiquement important dans le milieu marin. Ces associations de polluants aux organismes résultent soit d'une fixation directe par ingestion de particules sédimentaires, de complexes organiques polluants ou de nourriture contaminée soit d'une sorption passive quand l'eau passe sur les branchies, les couches

Tableau XII

Intervalles de variation des taux de récupération des polluants et répartition de ces taux au sein du système expérimental.

		DDT	DDE	TDE	Dieldrine	Aroclor
Récupération totale (%)	de à	3 29	9 32	3 41	4 42	2 18
Répartition de la récupération des polluants par élément du système (%)						
Filtre Millipore	de à	0 99	13 90	0 100	0 93	28 93
Filtrat	de à	0 5	0 03	0 01	0 66	0 9
Parois d'erlenmeyer	de à	0 86	3 75	0 72	0 59	7 36
Parois de flacon sous vide	de à	0 15	0 15	0 27	0 26	0 10
Capuchon alu	de à	0 26	0 15	0 4	0 4	0 20

muqueuses, les testicules ou d'autres surfaces exposées. La bio-assimilation varie en fonction des propriétés chimiques des polluants incorporés. Par exemple, les hydrocarbures chlorés hydrophobes (DDT et PCB, etc.) sont solubles dans les graisses et ils se fixent aisément dans les tissus lipidiques (Olsen et al., 1982).

Salihoglu et al. (1980), étudiant l'influence de la pollution sur les organismes et les sédiments marins dans des écosystèmes expérimentalement pollués par des eaux usées, ont parallèlement examiné la granulométrie des échantillons sédimentaires (tableau XIII). La teneur en pesticides et en PCB des échantillons sédimentaires à la granulométrie la plus faible était supérieure à celle des échantillons à granulométrie plus élevée. Cette constatation était du reste prévisible puisque les superficies totales augmentent en raison inverse de la taille des grains, ce qui entraîne une augmentation de l'adsorption des hydrocarbures chlorés. Villeneuve et Burns (1983) ont étudié le transport du lindane en mer Méditerranée en relation avec ses propriétés d'adsorption. Ils ont estimé que la concentration de lindane relevée dans les sédiments était trop élevée pour s'expliquer uniquement par le mélange des eaux et la répartition ultérieure dans les sédiments. En utilisant un modèle de répartition à l'équilibre,

Tableau XIII

Teneur des sédiments en hydrocarbures chlorés
(ng g⁻¹ poids sec).

Point d'échantillonnage	Granulo-métrie	Lindane (b)	Aldrine	DDT	PCB	DDT PCB
1 (Pollué)	Grosse (c)	18	55	104	97	1
1 (Pollué)	Fine (d)	37	83	228	50	4,6
2 (Propre)	Grosse	10	0,5	0,4	1	-
2 (Propre)	Fine	28	5	24	44	0,6
3	Grosse	78	18	7	1	-
3	Fine	90	33	33	8	4
4	Grosse	27	6	17	-	-
4	Fine	42	14	25	-	-
5	Fine	18	20	57	67	0,9
6	Fine	5	11	50	96	0,5
7(e)	Fine	14	57	110	201	0,6
8	Fine	32	85	52	37	1,5
9	Fine	23	78	48	39	1,3
10(f)	Fine	21	40	29	55	0,5
11	Fine	-	30	27	43	0,7

(b) Les valeurs indiquées sont la somme des isomères alpha, bêta, gamma, et delta

(c) granulométrie entre 0,4 et 0,1 mm

(d) granulométrie égale ou inférieure à 0,1 mm

(e) plus de 90% du sédiment a une granulométrie inférieure à 0,1 mm

(f) La teneur en déchets de coquillages des sédiments prélevés aux points 8, 10 et 11 était approximativement de 30%

-D'après Salihoglu et al. (1980)

ils ont calculé que, dans les échantillons sédimentaires méditerranéens, les concentrations de lindane étaient supérieures de trois ordres de grandeurs à celles que l'on pouvait prévoir de la répartition à partir de l'eau. Même si l'on postule un mélange complet et une équilibration avec les eaux de surface, il est difficile d'expliquer les concentrations observées dans les sédiments.

Le rythme de mélange vertical dans les océans est trop lent pour justifier les quantités de polychlorobiphényles relevées dans les sédiments pélagiques méditerranéens (Elder et al., 1976), si l'on admet que les PCB ne pénètrent dans les eaux profondes qu'à l'état dissous. Selon une autre explication, les PCB seraient transférés aux sédiments par des particules déposant rapidement. Elder et Fowler (1977) ont constaté que les grains fécaux d'Euphausiacés recueillis de peuplements naturels contenaient des concentrations relativement élevées de PCB, et ils ont suggéré que ces particules biogènes contribueraient dans une large mesure au transfert vertical des PCB dans l'océan. Les concentrations de PCB relevées dans les organismes entiers, les mues et les grains fécaux d'Euphausiacés, ainsi que dans le microplancton aux dépens duquel ceux-ci se nourrissent, sont indiquées sur le tableau XIII.

Tableau XIV

Polychlorobiphényles dans les euphausiacés (Meganctiphanes norvegica), leurs produits particuliers et le microplancton qui sert de nourriture à ces organismes*.

Echantillon	Rapports poids humide/ poids sec et date	PCB (Equivalent DP-5 $\mu\text{g kg}^{-1}$ poids sec
Organisme entier	Novembre 1974	620
Mues	4,7	1400
Grains fécaux	4,6	16400
Microplancton ^a	10,7	4500
	Janvier 1975	
Organisme entier ^b		260; 290
Mues		170
Grains fécaux		4800
	Mars 1975	
Organisme entier		38
Mues		Non détectable
Grains fécaux ^b		11000 ; 38000
Microplancton ^a		1800

* L'eau prélevée lors de la collecte de novembre 1974 contenait 2,5 ng de PCB par litre

^a Principalement des copépodes, du phytoplancton et des débris détritiques

^b Deux échantillons distincts

- D'après Elder et Fowler (1977).

Il se pourrait que les PCB soient transférés aux sédiments au moyen des grains fécaux, des mues, des oeufs et des cadavres libérés par un peuplement d'euphausiacés sus-jacent. Pour éliminer les PCB des eaux de surface, la défécation devrait être de loin plus efficace que les autres processus décrits (Elder et Fowler, 1977). Pour les trois périodes d'échantillonnage présentées sur le tableau XIV, on a calculé des valeurs concernant les PCB libérés par les grains fécaux qui variaient de $5,2 \times 10^{-5}$ à $15 \times 10^{-5} \mu\text{g m}^{-3} \text{ j}^{-1}$. En intégrant pour la zone photique entière, les auteurs ont obtenu des taux d'apport de PCB aux sédiments de 1,4 à $4,1 \mu\text{g m}^{-2} \text{ an}^{-1}$, autrement dit entre un et deux ordres de grandeur plus faibles que les estimations reposant sur le dépôt par toutes les voies. Toutefois, les mesures de la biomasse de zooplancton dans la même région ont indiqué que M. norvegica ne comprend que 1 à 5% seulement de la masse totale de zooplancton. L'étroite similitude entre les débits de PCB inférés des données sur les grains fécaux et les débits calculés à partir des valeurs sédimentaires autorise à penser que les grains fécaux du zooplancton qui déposent jusqu'aux sédiments contribuent dans une large mesure au transfert vertical descendant des composés PCB introduits en surface.

Les taux de dépôt mesurés pour les grains fécaux suggèrent que les grains de copépodes sont susceptibles d'atteindre le fond dans les zones peu profondes comme le sont la plupart des régions côtières (Fowler et al., 1979). Cependant, dans les eaux plus profondes, il est probable que seuls les gros grains fécaux à dépôt rapide, provenant

de formes plus importantes (copépodes et euphausaciés volumineux, etc.) peuvent agir comme transporteurs de polluants jusqu'aux profondeurs. Dans ces zones, les grains plus petits devraient jouer un rôle important dans le circuit de ces composés au sein des couches d'eau supérieures.

Les particules en cours de sédimentation qui étaient recueillies dans des dispositifs semi-permanents d'interception des particules (PIT) à 100 m de profondeur dans une colonne d'eau de 250 m, à 2 km au large de la côte de Monaco en Méditerranée nord-ouest, ont été analysées pour les hydrocarbures chlorés et les hydrocarbures de pétrole (Burns et al., 1985). Les flux de contaminants organiques étaient compliqués par des apports irréguliers, mais ils assuraient un transfert vertical rapide au cours des saisons de productivité élevée et des flux lents pendant les saisons de productivité faible. Les flux de PCB calculés à partir des particules sédimentaires et des particules en cours de sédimentation ont été, en moyenne, de 2 à 4 ng cm⁻² an⁻¹, avec une bonne concordance entre les deux ensembles différents de données. Les flux de PCB, de DDE et de lindane prévus à partir des estimations de la biomasse et des concentrations d'hydrocarbures chlorés observées dans les fèces animales sont présentés sur le tableau XV. Comme on ne dispose que de deux analyses de fèces pour le DDE et le lindane, il n'est pas possible, à partir de ces données, de se livrer à des spéculations sur l'importance des fèces dans le transfert desdits résidus.

Le lindane est un résidu relativement soluble et probablement lixivié à partir du matériel retenu dans les dispositifs PIT au cours du déploiement de ces pièges à particules. Cependant, les flux de pesticides semi-solubles dans les sédiments démontrent clairement que les contaminants organiques, tant solubles que particulaires, peuvent être rapidement transférés dans l'océan de la surface à la profondeur au moyen des fèces de zooplancton qui déposent.

Burns et al. (1985) ont estimé les temps de séjour d'après leurs propres mesures du matériel retenu dans les PIT à 100 m de profondeur et d'après les flux calculés à partir des données sur les sédiments (tableau XVI). On a enregistré des écarts importants entre les temps de séjour calculés pour les particules en suspension et pour les particules en cours de sédimentation effective. Ainsi, les calculs portant sur les particules en suspension peuvent donner des valeurs erronées et il convient d'envisager soigneusement les postulats et les données sous-jacents avant de tirer des conclusions quant aux temps de séjour effectifs des hydrocarbures dans les eaux de surface. Les auteurs pensent que leurs estimations des flux de PCB fondées sur les particules en cours de sédimentation sont assez précises puisqu'elles sont corroborées par leur concordance avec les flux au sein des sédiments. Ainsi, le temps de séjour des PCB en haut de la colonne d'eau se situe entre 2 et 4 ans. Le tableau XVI met en évidence les écarts très importants obtenus lors du calcul des temps de séjour du lindane. Le lindane est apparemment lixivié à partir du matériel particulaire des PIT ou dégradé au sein de celui-ci lors du déploiement de ces dispositifs, ce qui rend impossible une estimation précise des flux dus à ces particules en sédimentation. Ainsi, le temps de séjour du lindane dans les eaux de surface est beaucoup plus court que celui prévu en se fondant sur la répartition observée entre les phases dissoute et particulaire dans les eaux de surface, et il est vraisemblablement de l'ordre d'une année.

Tableau XV

- A. Flux de quelques hydrocarbures prévus à partir des estimations de la biomasse et concentrations d'hydrocarbures observées dans les fèces animales
 B. Flux moyen d'hydrocarbures à travers la colonne d'eau d'après l'analyse du matériel de pièges sédimentaires
 C. Flux moyen d'hydrocarbures dans le sédiment d'après les concentrations relevées à la surface sédimentaire et les taux de sédimentation calculés.

	PCB	DDE	Lindane
A. Flux estimé d'après les fèces	2,2 ± 1,7 (10) ng cm ⁻¹ an ⁻¹	0,03 ± 0,002 (2) ng cm ⁻² an ⁻¹	0,002 ± 0,001 (2) ng cm ⁻² an ⁻¹
B. Flux mesuré à 100 m de profondeur	4,2 ± 3,4 (30) ng cm ⁻² an ⁻¹	0,14 ± 0,10 (14) ng cm ⁻¹ an ⁻¹	0,05 ± 0,03 (13) ng cm ⁻¹ an ⁻¹
C. Flux dans les sédiments	2,8 ± 2,6 (3) ng cm ⁻¹ an ⁻¹	0,08 ± 0,06 (3) ng cm ⁻² an ⁻¹	4,8 ± 0,5 ng cm ⁻¹ an ⁻¹
D. Log (mg l ⁻¹)	-1	-1	+1

* Les calculs reposent sur les estimations suivantes:

1. La biomasse moyenne du zooplancton dans les 100 premiers mètres de profondeur, dans cette région de la Méditerranée nord-ouest, a été estimée approximativement à 0,01 g poids sec m⁻³
 2. Le taux de production moyen de grains fécaux du zooplancton est d'environ 0,05 g de fèces sèches par g de zooplancton sec par jour
 3. Les concentrations moyennes de résidus dans les grains fécaux de plancton étaient les suivantes: 1,222 ± 953 (10) ng g⁻¹ PCB; 0,85 ± 0,36 ng g⁻¹ Lindane; 14,2 ± 8,4 (2) ng g⁻¹ DDE
- D'après Burns et al. (1985)

4.2 Processus de bioaccumulation et de bioamplification

Depuis plusieurs années, les données sur la répartition des hydrocarbures chlorés dans les écosystèmes marins n'ont cessé de s'accumuler. Il s'en dégage aujourd'hui un tableau d'ensemble des niveaux ambiants dans les biotes, l'eau et les sédiments. Cependant, en dépit de la grande masse des données recueillies, la question de savoir si les hydrocarbures chlorés sont vraiment bioamplifiés à travers la chaîne alimentaire continue à se poser. On a communiqué des éléments qui plaident aussi bien en faveur que contre la concentration trophique des PCB et DDT (Robinson et al., 1967; Baird et al., 1975; Schaefer et al., 1976; Addison, 1976). La réponse reste douteuse du fait qu'on connaît mal l'importance relative de la nourriture et de l'eau dans la fixation de ces composés et que les conclusions prêtent souvent à confusion puisque que l'on compare des concentrations de polluants à des maillons successifs de la chaîne alimentaire à différents sites géographiques et/ou à différents points chronologiques.

Tableau XVI

Estimation du temps de séjour, S, des résidus d'hydrocarbures chlorés dans les cent premiers mètres de la colonne d'eau en Méditerranée.

Base de données	PCB	Lindane
Particules de surface et concentrations dans l'eau de mer ^a	0,5 ans	5,8 ans
Matériel de piège sédimentaire ^b	2,3 ans	100 ans
Concentrations dans l'eau de mer et dans les sédiments ^c	4,0 ans	0,9 ans

^a calculé en retenant les postulats de Tanabe et Tatsukawa (1983) et que:

$$R = \frac{N 100}{3,86 \text{ CHss } C \text{ prod}}; \text{ où } N 100 \text{ est la quantité d'hydrocarbures}$$

présents dans 1 m² de la colonne d'eau jusqu'à 100 m de profondeur, CHss la concentration moyenne d'hydrocarbures chlorés dans les matières en suspension des eaux de surface, et C prod le taux de production primaire de carbone en surface.

^b calculé d'après les données relatives aux pièges sédimentaires:

$$R = \frac{N 100}{\text{flux à 100 m}}$$

^c calculé d'après les données relatives aux sédiments communiquées par Burns et Villeneuve (1983) et les concentrations dans l'eau intégrées sur 100 m de la colonne d'eau:

$$R = \frac{N 100}{\text{flux dans les sédiments}}$$

Fowler et Elder (1978) se sont efforcés d'éliminer certains de ces problèmes en examinant les concentrations de résidus PCB et DDT dans des espèces appartenant à une chaîne alimentaire pélagique relativement bien établie que l'on échantillonnait au même site et au même moment. Les interrelations entre les organismes pélagiques étudiés au sein de la chaîne alimentaire ont été assez bien définis. Les concentrations de PCB (sous forme de DP-5) et de DDE p,p' dans ces organismes sont reportées sur le tableau XVII (Fowler et Elder, 1978).

Tableau XVII

Hydrocarbures chlorés dans des organismes pélagiques prélevés
en novembre 1974 au large de Villefranche-sur-Mer.

Organisme	Rapport poids humide/poids sec	DDE p,p' $\mu\text{g kg}^{-1}$	PCB poids sec	PCB ^a F.C.
<u>Microplancton</u> ^b	10,4	N.D. ^c	4500	170,000
<u>Meganyctiphanes</u> <u>norvegica</u>	5,0	26	620	50,000
<u>Sergestes arcticus</u>	4,0	15	470	47,000
<u>Pasiphaea sivado</u>	4,2	5	210	20,000
<u>Myctophus glaciale</u> (eaux de surface)	3,2	1 N.D.	50	6,000 2,5ng l ⁻¹

^a Facteur de concentration défini comme le rapport ppb de PCB dans l'organisme poids humide/ppb de PCB dans l'eau

^b Principalement: copépodes, petits crustacés, chétognathes, phytoplancton et matières détritiques

^c N.D. = non détectable = $0,5 \mu\text{g kg}^{-1}$

- D'après Fowler et Elder (1978)

Considérées pour l'organisme entier et sur la base du poids sec, les données montrent que les concentrations de PCB et de DDE p,p' ne sont pas bioamplifiées dans cette chaîne alimentaire particulière. De fait, on constate une réduction d'environ 100 fois des concentrations de PCB entre le microplancton et le poisson Myctophus. Il convient toutefois de rappeler que l'accumulation à travers la chaîne alimentaire n'est probablement que l'un des facteurs influant sur la concentration de ces composés dans les organismes pélagiques. Néanmoins, si l'ingestion alimentaire est la voie prédominante, il est évident que c'est seulement par le prélèvement d'organismes au même moment et dans la même masse d'eau qu'il sera possible de se forger une image plus nette des tendances effectives des concentrations d'hydrocarbures chlorés aux divers niveaux trophiques (Fowler et Elder, 1978).

Polikarpov et al. (1979) ont étudié les sédiments, l'eau et les chaînes alimentaires comme sources d'hydrocarbures chlorés pour les organismes benthiques en mer Méditerranée. Le ver polychète Nereis diversicolor, qui réside dans les sédiments, est capable d'accumuler des PCB aussi bien à partir des sédiments que de l'eau de mer. Malgré un facteur de concentration pour les PCB considérablement plus élevé à partir de l'eau (800) qu'à partir du sédiment (3,5), les auteurs ont conclu que les sédiments constituent la principale source de PCB pour les vers aux concentrations existantes de PCB dans les sédiments et l'eau de mer en Méditerranée. L'épuration des PCB chez les vers vivant dans un milieu non pollué suit une fonction exponentielle. Des expériences portant sur Mytilus galloprovincialis ont montré que les PCB accumulés sur une période de 97 jours sont aisément éliminés quand les moules sont transférées dans une eau propre. La déperdition en PCB des tissus mous de ces mollusques s'élevait à 50% au bout d'une journée, à 91,3% au bout d'un mois et à 99,6% au bout de trois mois. La crevette benthique Lysmata seticaudata accumulait rapidement des PCB

aussi bien à partir de l'eau que de la nourriture. Les résultats expérimentaux indiquent clairement que les PCB du milieu marin opèrent aisément un cycle à travers les biotes benthiques.

Contardi et al. (1983) ont communiqué des données relatives à une période de trois ans sur la répartition des DDT et PCB dans certains organes de Mullus barbatus, Euthynnus alletteratus et Sarda sarda prélevés dans la mer Ligurienne. L'examen des résultats sont communiqués sur la base du poids humide. Etant donné qu'en général les concentrations de DDE ne présentent pas une augmentation marquée dans le foie, il semble probable qu'il se produit un métabolisme préférentiel DDT--DDD dans cet organe. S'agissant des polychlorobiphényles, le foie a tendance à renfermer davantage de constituants à teneur élevée en chlore, comme le Fenclor 64. Cette remarque semblait s'appliquer à tous les échantillons examinés dont certains (Sarda sarda, par exemple) étaient d'une longueur extrêmement variable.

Les concentrations de résidus de pesticides chlorés et de polychlorobiphényles dans les gonades femelles matures de clupéidés de la mer Adriatique (Sardina pilchardus (Walb.), Engraulis encrasicolus L., et Clupea sprattus L.) ont été étudiés par Crisetig et al. (1973). Les valeurs de ces résidus dans les gonades aux périodes correspondantes d'"activité gonadique" sont plutôt faibles, même si on les envisage dans leur ensemble (0,558 mg kg⁻¹ dans la sardine, 0,184 dans l'anchois et 0,278 dans le sprat). Ces concentrations sont très au-dessous des niveaux minima (4,74 mg kg⁻¹) relevés comme étant susceptibles d'occasionner des effets nocifs pour la reproduction de la truite.

5. NIVEAUX ET TENDANCES DES HYDROCARBURES CHLORES EN MER MEDITERRANEE

5.1 Méthodologie et exercices d'inter-étalonnage

Pour la quantification des pesticides chlorés et des polychlorobiphényles, la chromatographie en phase gazeuse avec détecteur de capture d'électrons est la méthode la plus couramment utilisée. Cependant, il est tout d'abord indispensable de recourir à une procédure de purification appropriée et souvent complexe. Dans le cas des polychlorobiphényles, la comparaison que l'on effectue normalement avec un produit étalon n'est pas possible car ces substances se composent de nombreux constituants. Le plus souvent, dans le passé, pour ces composés, l'analyse était réalisée en faisant coïncider un nombre arbitraire de pics du chromatogramme de l'échantillon avec les pics de la formulation de PCB la plus voisine disponible sur le marché, et en mesurant la hauteur ou la surface des pics. Dans la plupart des cas, les PCB étaient déterminés par comparaison avec l'Aroclor 1254 et/ou 1260, le Phénoclor DP-5 ou DP-6, ou le Clophène A 60 comme norme de référence.

Dans certains cas, la détermination quantitative des PCB a été effectuée après perchloration du déca-chlorobiphényle (DCB) par le pentachlorure d'antimoine suivie de la quantification par chromatographie en phase gazeuse. Il convient de souligner que cette méthode donne habituellement des concentrations de PCB plus élevées que celles estimées par comparaison des chromatogrammes de formulations commerciales.

Il y a aussi lieu de noter que le dosage des hydrocarbures chlorés dans les échantillons marins soulève des difficultés et qu'il faudrait ne comparer que les données provenant d'un même laboratoire ou de chercheurs ayant participé à un exercice de comparaison inter-laboratoires. Sinon, les écarts relevés pourraient être uniquement dus à des rendements analytiques différents des travaux communiqués par les laboratoires.

Pour surmonter les problèmes et aider les instituts de recherche méditerranéens dans leurs projets sur la surveillance continue des hydrocarbures chlorés dans les organismes marins, des exercices d'inter-étalonnage sont organisés, dans le cadre du MED POL, par le Laboratoire de radioactivité marine de l'AIEA, sis à Monaco. Les résultats communiqués tant de l'ensemble du monde que de la région méditerranéenne pour la période 1976-78 ont fait l'objet d'une compilation et d'un traitement statistique. L'évaluation des résultats concernant l'échantillon d'huître (MA-M-1/oc) sont reproduits sur le tableau XVIII (Fukai *et al.*, 1979). Les "concentrations probables" ont été estimées sur la base des résultats obtenus par environ 7 laboratoires expérimentés. L'écart type des dosages méditerranéens était d'environ $\pm 30\%$. D'une manière générale, on considère $\pm 20\%$ comme une reproductibilité répondant aux possibilités analytiques actuelles pour les dosages de PCB effectués dans les échantillons environnementaux.

Tableau XVIII

Evaluation des résultats des exercices d'inter-étalonnage pour le dosage des hydrocarbures chlorés dans l'homogénat d'huître (MAM-1) communiqués par les instituts de recherche méditerranéens.

Composé	Région méditerranéenne				Niveau mondiale	
	Nombre de résultats reçu	Nombre de résultats "acceptables"	Nombre de résultats "bons"	Nombre de résultats reçus	Nombre de résultats "acceptables"	Nombre de résultats "bons"
AR 1254	11	10 (91%)	7 (64%)	26	22 (85%)	15 (58%)
DDT	12	12 (100%)	11 (92%)	34	32 (94%)	20 (59%)
DDD	11	6 (54%)	3 (27%)	30	20 (67%)	7 (23%)
DDE	12	10 (83%)	7 (38%)	36	31 (86%)	24 (67%)
Dieldrine	5	4 (80%)	4 (80%)	22	20 (91%)	8 (82%)
HCH alpha	3	3 (100%)	2 (67%)	14	8 (57%)	7 (50%)
HCH gamma	4	4 (100%)	3 (75%)	25	14 (56%)	9 (36%)

- D'après Fukai *et al.* (1979)

En mai 1984, sept laboratoires méditerranéens avaient renvoyé les résultats de l'essai de la méthode de référence no. 14 pour la détermination des hydrocarbures chlorés dans les organismes (ILMR, 1984). Ces données semblent indiquer que les variations imputables aux différences dans les méthodes appliquées par un même laboratoire sont moindres que celles imputables aux différences dans la même méthode appliquée par divers laboratoires.

Bien que certains laboratoires méditerranéens communiquent les résultats de leur rendement analytique lors des exercices d'inter-étalonnage, la plupart n'exploitent pas les différences observées pour corriger les valeurs obtenues dans leur analyse d'échantillons effectifs (Bastürk et al., 1980; Salihoglu et al., 1981; Marchand, 1983). Le groupe d'analyse des polluants organiques, au Centre de recherches marines de Zagreb, Yougoslavie, a pris part à 5 exercices internationaux d'inter-étalonnage, et après récapitulation des résultats, il a décidé d'utiliser des facteurs de correction (de 1,4 à 2,1) pour tous les résultats de ses dosages d'hydrocarbures chlorés dans les échantillons marins (Picer, M. et al., 1976).

5.2 Niveaux et tendances

5.2.1 Eau

Les concentrations du DDT total, du HCH total, des PCB et, dans certains cas, de dieldrine, relevées par divers auteurs dans différents échantillons d'eau de mer (film superficiel, matière particulaire, phase dissoute et échantillons d'"eau de mer" non définis) prélevés en divers sites de la mer Méditerranée sont récapitulées sur le tableau XIX.

Elder (1976) a relevé les plus fortes concentrations de PCB dans des échantillons d'eau provenant du littoral du golfe du Lion, des concentrations plus faibles se situant dans les eaux côtières des parties nord et est. La valeur la plus élevée (38 ng l^{-1}) a été enregistrée à l'embouchure du Rhône, ce qui donne à penser que ce fleuve constitue une source importante de PCB pour les eaux côtières de la Méditerranée nord-ouest.

Lors de diverses croisières scientifiques menées en 1977-1979, 76 échantillons d'eau de mer de surface et de subsurface ont été prélevés et analysés pour les PCB (Villeneuve et al., 1981). Bien que les scientifiques se soient employés à déterminer d'autres composés organochlorés, ils n'ont pu procéder au dosage que des seuls PCB en raison des faibles niveaux des autres organochlorés dans les eaux du large en Méditerranée. Il ressort des résultats que, bien que des concentrations supérieures de PCB à la surface aient été enregistrées à quelques stations, dans l'ensemble il n'a pas été relevé de variations verticales systématiques (tableau XX). Les niveaux de PCB dans les eaux proches de la surface n'étaient pas différents de ceux observés dans les couches profondes au-delà de 2 km. Par conséquent, il est légitime d'estimer la concentration moyenne de PCB dans les eaux du large en Méditerranée en établissant la moyenne de toutes les valeurs disponibles. Les données communiquées par Villeneuve et al. (1981) couvrent une gamme de $0,1$ à $2,5 \text{ ng l}^{-1}$, soit une moyenne de $0,7 \text{ ng l}^{-1}$. Ce dernier chiffre est à confronter avec la moyenne de $2,0 \text{ ng l}^{-1}$ (intervalle: $0,2-8,6 \text{ ng l}^{-1}$) qui avait été obtenue en 1975 à partir de 80 échantillons d'eau de mer prélevés dans une zone similaire (Elder et Villeneuve, 1977). Selon Villeneuve et al. (1981), comme ces deux valeurs moyennes sont sensiblement différentes, il semble que la concentration de PCB dans les eaux du large en Méditerranée ait diminué au cours de la période allant de 1975 à 1977-1979. Il convient toutefois de rappeler que, dès 1974, Gordon et al. avaient souligné que les améliorations des méthodes d'analyse et la réduction de la contamination des échantillons pouvaient expliquer en partie ou totalement la baisse observée dans les teneurs en contaminants d'échantillons de l'océan Atlantique (Gordon et al., 1974).

Tableau XIX

Les hydrocarbures chlorés dans le film superficiel (FS), l'eau de mer (EM), la phase dissoute de l'eau de mer (PDEM) et la matière particulaire (MP) de la mer Méditerranée (ng l⁻¹).

Zone	Matrice	Polluant	Moyenne	Minimum	Maximum	Références
II	F.S.	HCHtotal, PCB	4,4	-	-	Burns et Villeneuve (1982)
		Hexachlorobenzène	2,0	ND	2,8	Burns <u>et al.</u> (1985)
II	E.M.	HCHtotal	8,9	1	14	Elder (1976); Elder <u>et al.</u> (1976);
		PCB	8,5	ND	38	Burns et Villeneuve (1982); Chabert & Vicente
		Hexachlorobenzène	0,4	ND	1,0	(1981); Marchand <u>et al.</u> (1985); Monod et Arnoux (1979)
II	P.D.E.M.	HCHtotal	0,5	0,3	0,7	Burns <u>et al.</u> (1985)
		PCB	0,3	-	-	
II	P.M.	HCHtotal PCB	0,03 0,7	0,01 -	0,08 -	Burns <u>et al.</u> (1985)
III	E.M.	PCB	21,1	0,2	19	Elder <u>et al.</u> (1976); Villeneuve <u>et al.</u> (1981)
IV	E.M.	DDTtotal	12,4	9,0	15,7	Elder <u>et al.</u> (1976); Leoni <u>et al.</u> (1976)
		HCHtotal	6,3	5,9	6,6	Villeneuve <u>et al.</u> (1981)
		PCB	2,3	0,2	11,6	
IV	E.M.	PCB	210	50	548	Pucetti et Leoni (1980)
V	F.S.	DDTtotal	1,9	ND	25,5	Picer <u>et al.</u> (1981); Picer et Picer (1982)
		PCB	51	0,9	597	Picer, N. <u>et al.</u> (1985)
		Dieldrine	0,1	ND	0,9	

Tableau XIX (suite)

Zone	Matrice	Polluant	Moyenne	Minimum	Maximum	Références
V	E.M.	DDTtotal	5,1	ND	95	Fossato <u>et al.</u> (1982) Fossato (1983); Fossato <u>et al.</u> (1986); Fossato et Dolci (1985); Picer, N. <u>et al.</u> (1985); Picer et Picer (1982);
		HCHtotal	0,8	0,1	7,0	
		PCB	4,1	ND	17	
		Dieldrin	0,03	ND	0,07	
V	E.M.	HCHtotal	48	1	77	Elezovic <u>et al.</u> (1976)
V	P.M.	DDTtotal	0,6	ND	2,4	Fossato (1983); Fossato <u>et al.</u> (1982) Fossato <u>et al.</u> (1986); Fossato et Dolci (1985)
		HCHtotal	0,4	0,1	1,2	
		PCB	3,3	0,7	9,1	
V	P.D.E.M.	DDTtotal	0,5	-	-	Fossato (1983); Fossato <u>et al.</u> (1982); Fossato <u>et al.</u> (1986); Fossato et Dolci (1985)
		HCHtotal	1,2	-	-	
		PCB	2,0	-	-	
VI	E.M.	PCB	1,8	1,7	1,9	Villeneuve <u>et al.</u> (1981)
VII	E.M.	HCHtotal	0,07	-	-	Elder <u>et al.</u> (1976); Villeneuve <u>et al.</u> (1981) Villeneuve et Burns (1983)
		PCB	0,9	0,2	1,7	
VIII	E.M.	DDTtotal	0,9	0,4	1,5	Elder <u>et al.</u> (1976); Fytianos <u>et al.</u> (1985)
		HCHtotal	0,05	0,01	0,12	
		PCB	1,5	0,2	2,8	
X	E.M.	HCHtotal	0,09	0,06	0,12	Villeneuve <u>et al.</u> (1981); Villeneuve et Burns (1983)
		PCB	0,4	0,1	0,8	

- = Pas de données disponibles
ND = Non détectable (en deçà du seuil de sensibilité)

Tableau XX

Concentrations de PCB dans les eaux du large en Méditerranée (ng l⁻¹).

Station n°.	AT-02	AT-03	AT-04	AT-05	AT-06	AT-07
Date du prélèv.	77-04-21	77-04-21	77-04-22	77-04-23	77-04-24	77-04-25
Position	33°00'N 32°00'E	33°50'N 30°00'E	34°00'N 29°00'E	33°20'N 24°00'E	34°50'N 21°00'E	36°00'N 18°00'E
Profondeur (m)						
Surface	0,6	0,3	0,3	0,8	0,9	1,2
50	1,0	-	0,8	-	0,7	0,4
100	0,5	-	0,7	-	1,4	1,2
225	0,6	-	0,9	1,1	-	-
300	-	-	-	0,6	-	1,1
400	-	-	-	-	-	1,1
500	1,2	-	0,7	-	-	1,9
750	0,8	-	0,4	-	-	1,1
1000	0,8	-	0,4	-	-	1,0
1500	1,5	-	0,7	-	-	1,1
2000	-	-	0,5	-	-	-
2500	-	-	-	-	-	0,7
2900	-	-	0,6	-	-	-
3800	-	-	-	-	-	1,3

Station n°.	HY-08	HY-16	HY-23	HY-25	HY-39	SH-01
Date du prélèv.	77-06-15	77-06-17	77-06-18	77-06-19	77-06-22	77-07-08
Position	36°34'N 21°04'E	39°33'N 19°21'E	38°36'N 15°25'E	39°54'N 14°36'E	40°34'N 10°53'E	33°02'N 33°14'E
Profondeur (m)						
Surface	1,9	1,7	2,5	0,2	1,1	0,1
500	-	0,7	0,6	0,1	1,0	0,2
1100	-	0,7	1,0	-	-	-
1200	-	-	-	1,1	-	-
2300	-	-	-	-	1,5	-
4500	0,9	-	-	-	-	-

Station n°.	AT-02	AT-03	AT-04	AT-05	AT-06	AT-07
Date du prélèv.	77-07-09	77-07-10	77-07-11	77-07-19	77-07-19	77-07-19
Position	33°10'N 32°24'E	33°21'N 32°35'E	33°42'N 28°06'E	41°30'N 10°12'E	41°12'N 08°41'E	41°00'N 07°30'E
Profondeur (m)						
Surface	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,6
500	0,3	0,2	0,2	-	-	-

- D'après Villeneuve et al. (1981)

Tableau XX (suite)

Station n°.	CS-44	CS-46	CS-49	CS-50	CS-51
Date du prélèv.	77-07-20	77-07-20	77-07-21	77-07-21	77-07-21
Position	40°00'N 07°30'E	40°00'N 06°10'E	39°35'N 03°40'E	39°25'N 03°25'E	39°10'N 03°15'E
Profondeur (m)					
Surface	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2

Station n°.	RS-01	RS-02	RS-03	RS-04
Date du prélèv.	79-06-18	79-06-19	79-06-21	79-06-21
Position	31°59'N 29°58'E	31°59'N 28°00'E	34°01'N 25°01'E	35°00'N 23°30'E
Profondeur (m)				
Surface	0,5	0,4	0,3	0,2
500	-	0,3	0,2	-
1000	-	0,2	0,1	-
1500	-	0,1	0,1	-

Désignation des croisières pour la station n°: AT, Atlantis II; HY, Hayes; SH, Shikmona; CS, Cornide de Saavedra; RS, Researcher.

- D'après Villeneuve et al. (1981)

Risebrough et al. (1976) ont fait état, pour les concentrations de PCB dans les eaux côtières françaises, de valeurs significativement plus faibles que celles observées par Elder (1976). Ils en ont conclu, sur la base de calculs de bilan matière, que les valeurs de PCB dans l'eau de mer dépassant 1 ng l^{-1} tant dans l'Atlantique que dans le Pacifique paraissent être trop élevées puisque les pentachlorobiphényles, qui constituent la forme prédominante de PCB présents dans les extraits d'eau de mer, n'ont pas été fabriqués en quantités suffisantes pour justifier ces estimations de charge dans l'eau de mer.

Les hydrocarbures chlorés persistants ont été analysés, sur une période de deux années (1977-78) dans environ 50 échantillons d'eau prélevés dans les eaux côtières de l'Adriatique Nord (1977-78). La plupart des résultats se situent en deçà de la sensibilité d'analyse de la méthode utilisée ($0,05 \text{ ng l}^{-1}$ pour le DDT, et $0,1 \text{ ng l}^{-1}$ pour les PCB; Picer N. et Picer M., 1979). Seuls quelques échantillons présentaient des traces d'hydrocarbures chlorés.

Villeneuve et Burns (1983) ont communiqué des données sur les concentrations de lindane dans l'eau de mer à la fois des zones côtières et des zones du large en Méditerranée (1976-1979). Leurs résultats ont indiqué que les niveaux de cet hydrocarbure chloré étaient les plus élevés aux stations proches du ruissellement terrestre et des apports de cours d'eau drainant des régions agricoles. Les niveaux relevés dans les eaux superficielles des zones marines littorales du bassin oriental variaient de 61 à 120 pg l^{-1} . Deux profils de profondeur ont révélé que les eaux profondes avaient des concentrations de lindane de 3 à 100 fois inférieures à celles des eaux

superficielles. Comme on pouvait le prévoir d'après la solubilité relative du produit, la plupart du lindane se trouvait à l'état dissous, même dans les estuaires où la charge particulaire était la plus élevée.

Puccetti et Leoni (1980) ont étudié, en 1976 et 1977, la contamination des eaux marines de l'estuaire du Tibre par les polychlorobiphényles et par l'hexachlorobenzène. Ils ont décelé des PCB dans 85 échantillons sur 86, avec une valeur moyenne de $0,297 \mu\text{g l}^{-1}$ en 1976, et de $0,135 \mu\text{g l}^{-1}$ en 1977. En revanche, le HCB n'a été identifié que dans 16% des échantillons analysés.

Sur la base des données relatives aux concentrations d'hydrocarbures chlorés dans l'eau de mer et la matière particulaire d'échantillons marins provenant de l'Adriatique Nord, il semble qu'une fraction importante d'hydrocarbures chlorés soit associée aux matières en suspension. En outre, cette quantité croît ($\text{HCH} < \text{DDT} < \text{PCB}$) quand la solubilité des hydrocarbures en question décroît ($\text{HCH} > \text{DDT} > \text{PCB}$). Ainsi, la répartition des hydrocarbures chlorés dans les eaux de l'Adriatique Nord peut être conditionnée par la concentration et, éventuellement, par la composition des matières en suspension. Les niveaux d'hydrocarbures chlorés dans les eaux du large de l'Adriatique Nord sont relativement faibles quand on les compare avec les résultats publiés pour d'autres zones de la Méditerranée et du monde.

Au cours de la période 1971-1975, des études ont été menées sur le niveau et l'étendue de la contamination des eaux côtières de l'Adriatique Sud par le DDT et le HCH (Elezovic et al., 1980). 240 échantillons d'eau ont été prélevés au large de Kotor, Budva, Bar et Ulcinj, puis analysés.

Le tableau XXI récapitule les niveaux de PCB dans les échantillons méditerranéens analysés par des méthodes analogues au fil des années et souvent par le même analyste (Burns et al., 1985). Il ressort ici des données qu'il s'est produit une réduction des niveaux de tous les constituants analysés, et que celle-ci pourrait traduire une diminution des apports de PCB après l'application par de nombreux pays de mesures restrictives réglementant les rejets industriels. Néanmoins, les PCB demeurent une importante catégorie de polluants parmi l'éventail des contaminants halogénés des échantillons méditerranéens. Burns et al. (1985) ont également noté l'importance croissante d'autres hydrocarbures chlorés comme le lindane et l'hexachlorobenzène.

5.2.2 Sédiments

Les concentrations de DDT total, de HCH total, des PCB et, dans un cas, de dieldrine, relevées par divers auteurs dans des échantillons de sédiment prélevés en différents sites de la mer Méditerranée sont récapitulées sur le tableau XXII.

Arnoux et al. (1981a,b,c) ont étudié la contamination des sédiments marins, en 1976 et 1978, entre Toulon et Ajaccio, le golfe de Fos et la zone de Marseille. Plusieurs années après cette étude, Marchand (1983) a analysé les hydrocarbures chlorés dans des sédiments recueillis dans les mêmes zones. Les concentrations moyennes n'étaient pas significativement différentes, à part la zone de Marseille.

Tableau XXI

Concentrations de PCB (quantifiées en équivalents Aroclor 1254 ou Phenoclor DP-5) dans l'écosystème méditerranéen et facteurs de changement sur une période d'environ 5 années.

	1974-78	N	1978-82	N	Facteurs de changement sur une période d'environ 5 années
Eau de mer	3,2 + 2,2 (ng l ⁻¹)	9 ^a	1,0 + 0,4 (ng l ⁻¹)	6 ^b	-3,3 X
Plancton	1,5 + 1,8x10 ³ (ng g ⁻¹)	6 ^c	2,3 + 1,5(10 ²) (ng g ⁻¹)	14 ^b	-6,5 X
Plancton (fèces)	1,7 + 1,4(x10 ⁴) (ng g ⁻¹)	4 ^c	1,2 + 0,9(x10 ³) (ng g ⁻¹)	10 ^b	14 X
Matériel de pièges sédimentaires	4,6 + 2,5(x10 ²) (ng g ⁻¹)	4 ^d	1,3 + 1,7(x10 ²) (ng g ⁻¹)	30 ^b	-3,5 X

N = Nombre d'échantillons

^a Elder et Villeneuve (1977); ^b Burns et Villeneuve (1982)

^c Elder et Fowler (1977); Fowler et Elder (1978)

^d Fowler et al. (1979)

- D'après Burns et al. (1985)

Burns et Villeneuve (1984) ont déterminé les concentrations de PCB dans les particules floculeuses et les sédiments compacts d'une carotte prélevée dans les eaux côtières de Monaco (tableau XXIII).

Comme les tranches de carotte analysées avaient une épaisseur de 5 cm, les particules contenant des PCB qui s'étaient le plus récemment déposées devaient être diluées par les sédiments plus anciens non pollués en profondeur. Cet effet de dilution engendre une différence d'environ deux ordres de grandeur entre la concentration des particules floculeuses et celle des sédiments compacts.

Puccetti et Leoni (1980) ont étudié, en 1976 et 1977, la contamination par les polychlorobiphényles et par l'hexachlorobenzène dans les sédiments de l'estuaire du Tibre. Tous les échantillons analysés étaient pollués par les PCB, mais non par le HCB.

Les PCB, DDT et HCH ont été dosés dans des sédiments prélevés en Méditerranée centrale (zones IV et VI). La teneur en HCH s'établissait habituellement à 1 ng g⁻¹ à 27,5 ng g⁻¹; celle des PCB variait habituellement d'environ 1 ng g⁻¹ à 80 ng g⁻¹ (Amico et al., 1982). Les niveaux les plus élevés, notamment pour les PCB, ont été décelés dans la zone du détroit de Messine et le long du littoral nord de la Sicile. Les niveaux excessivement élevés de PCB observés dans le port

Tableau XXII

Hydrocarbures chlorés dans les sédiments de la mer Méditerranée
($\mu\text{g kg}^{-1}$ poids sec).

Zone	Polluant	Moyenne	Minimum	Maximum	Références
I	DDTtotal	2,7	0,4	11,0	Cousteau (1979); Elder et al. (1976)
	HCHtotal	0,3	0,2	0,3	Villeneuve et Burns (1983)
	PCB	34,6	0,3	323	
II	DDTtotal	8,2	0,4	200	Arnoux et al. (1981a); Arnoux et al. (1981b); Arnoux et al. (1981c); Burns et al. (1985); Cousteau (1979); Chabert et Vincente (1981); Marchand et al. (1976); Marchand (1983); Marchand et al. (1985); Monod et Arnoux (1979);
	HCHtotal	225	0,1	1880	
	PCB	85,5	0,2	15850	
	Hexachlorobenzène	5,6	ND	32	
III	DDTtotal	11,0	1,2	40,0	Cousteau (1979); Elder et al. (1976);
	HCHtotal	1,6	0,9	2,1	Villeneuve et Burns (1983)
	PCB	7,4	0,1	14	
IV	DDTtotal	4,3	0,2	27	Amico et al. (1982); Baldi et al. (1983); Cousteau (1978); Elder et al. (1976); Monod et Arnoux (1979);
	HCHtotal	1,8	0,1	27	Pucetti et Leoni (1980); Villeneuve et Burns (1983)
	PCB	102	0,6	3200	
V	DDTtotal	6,8	ND	47,8	Cousteau (1979); Donazzolo et al. (1983);
	HCHtotal	1,1	0,1	4,6	Fossato (1983); Picer et Picer (1982);
	PCB	24,1	ND	332	Picer et al. (1985); Picer et Picer (1985); Picer et al. (1978b); Picer et al. (1981); Picer N. et al. (1985);
	Hexachlorobenzène	7,2	-	-	Vilicic et al. (1979)
	Dieldrine	0,1	ND	0,7	
VI	DDTtotal	10,3	0,1	35,5	Amico et al. (1982); Cousteau (1979);
	HCHtotal	0,7	0,1	2,6	Elder et al. (1976); Villeneuve et al. (1981);
	PCB	38,1	0,8	347	Villeneuve et Burns (1983)

Tableau XXII (suite)

Zone	Polluant	Moyenne	Minimum	Maximum	Références
VII	DDT _{total}	0,2	0,1	0,4	
	HCH _{total}	1,1	0,2	2,2	Cousteau (1979); Villeneuve et Burns (1983)
	PCB	0,8	0,1	1,1	
VIII	DDT _{total}	128	0,3	1893	Cousteau (1979); Dexter et Pavlou (1973); Villeneuve et Burns (1983)
	HCH _{total}	0,6	0,4	0,8	
	PCB	155	0,6	775	
IX	DDT _{total}	12,0	0,4	29,0	Balkas et al. (1979); Bastürk et al. (1980); Cousteau (1978); Villeneuve et al. (1981); Villeneuve et Burns (1983)
	HCH _{total}	0,2	0,2	0,3	
	PCB	1,5	ND	3,0	
X	DDT _{total}	2,7	ND	780	Cousteau (1979); Villeneuve et Burns (1983); Villeneuve et al. (1981)
	HCH _{total}	0,7	-	-	
	PCB	2,2	0,6	51,1	

Tableau XXIII

Concentrations de polychlorobiphényles par gramme de poids sec dans les particules flocculeuses comparées avec les concentrations dans les sédiments compacts de la carotte.

Particules flocculeuses	104,5	(ng g ⁻¹)	
Sédiments 0- 5 cm	0,5		
5-10 cm	0,2		Part. flocculeuses-sédiments = 10 ²
10-15 cm	0,3		
15-20 cm	0,1		

- D'après Burns et Villeneuve (1984)

d'Augusta sont étroitement comparables à ceux relevés (360-470 ng g⁻¹) dans le port japonais de Taganoura, considéré comme extrêmement pollué (Rhead, 1975). Contrairement à ce qui est normalement observé dans les organismes vivants, il n'existe pas de corrélation significative entre la concentration d'hydrocarbures chlorés et la matière organique extractable des sédiments.

La contamination des sédiments de la baie de Naples et de la zone marine adjacente par les hydrocarbures chlorés a été évaluée en utilisant des échantillons sédimentaires prélevés par benne et par carottier en juillet 1980 (Baldi et al., 1983). Au sein de la baie de Naples, les niveaux de PCB ont atteint des niveaux très élevés (3200 ng g⁻¹ p.s.). En dehors de la baie, bien que plus faibles, ils ne sont jamais tombés en dessous de 10 ng g⁻¹. Les concentrations du DDT total (sous forme de DDE principalement) étaient inférieures à 20 ng g⁻¹ dans tous les échantillons, sauf dans deux prélevés en dehors du port de Naples et dans trois prélevés près de l'embouchure du Sarno. Dans les carottes sédimentaires, les concentrations de DDT total diminuaient jusqu'à des valeurs non détectables à plus de 25 cm (Baldi et al., 1983).

Cent cinquante-cinq échantillons de sédiment de surface ont été prélevés dans six zones du golfe de Venise et analysés pour le DDT total et les PCB (Donazzolo et al., 1982). L'analyse mathématique des données a permis de mettre en évidence une corrélation significative entre la teneur en hydrocarbures chlorés et le pourcentage de la fraction 63 µm du sédiment; on a également observé une relation linéaire entre le logarithme de la concentration et le pourcentage de pélite dans le sédiment. Un examen plus poussé des valeurs moyennes de chaque zone a révélé que trois zones se caractérisaient par des concentrations plus fortes de DDT total, probablement en raison de l'apport de matières solides par des cours d'eau drainant les régions de culture intensive de l'Italie du Nord (Donazzolo et al., 1982).

Au cours d'une période de neuf années (1976-1984), les hydrocarbures chlorés persistants ont été analysés dans plus de 100 échantillons sédimentaires de benne ou de carotte prélevés dans les eaux du large ou les eaux côtières du nord de l'Adriatique (Picer N. et Picer M., 1979; Picer M. et al., 1981; Picer M. et Picer N., 1982; Picer N. et al., 1985; Picer M. et Picer N., 1985). Dans les eaux du littoral istrien, des échantillons sédimentaires prélevés au large de

la ville de Pula présentaient une concentration notablement plus élevée de DDT total et surtout de PCB, par comparaison avec les concentrations de la zone touristique notoire de Porec. Des concentrations de polluants relativement élevées ont également été communiquées pour certains échantillons recueillis à proximité de sources de pollution de la baie de Rijeka. Mais, au vu des résultats disponibles, il apparaît qu'une grande partie des sédiments de la baie de Rijeka ainsi que les sédiments de haute mer en Adriatique Nord sont relativement exempts de contamination par les hydrocarbures chlorés.

Salihoglu *et al.* (1980) ont relevé des concentrations beaucoup plus élevées de DDT total et de PCB dans les sédiments d'un bassin expérimental pollué par des eaux usées, par comparaison avec un bassin non pollué. La concentration élevée d'hydrocarbures chlorés dans les sédiments du bassin pollué a été attribuée à un rejet d'eaux usées.

Dexter et Pavlou (1973) ont dosé les PCB et les résidus de pesticides dans des échantillons de sédiment de surface prélevés à travers le golfe Saronique. S'agissant de la répartition des PCB et DDT, les tendances étaient assez analogues et indiquaient que les gradients observés résultaient principalement du transfert diffusif de matériel contaminé rejeté à l'émissaire d'eaux usées de Kératsini. En ce qui concerne les concentrations maximales et l'étendue géographique des dépôts benthiques importants, la zone de Kératsini ne peut être considérée que comme modérément contaminée par comparaison avec certains émissaires américains. Cependant, la nature oligotrophe des eaux, associée au taux relativement faible de rinçage, peut accroître l'impact des polluants sur cet écosystème marin (Dexter et Pavlou, 1973).

Balkas *et al.* (1979) ont étudié la teneur en résidus organochlorés des sédiments à proximité d'Erdeмли (province d'Içel, Turquie). De même que dans les échantillons de biotes, ils ont constaté que le DDT et les autres résidus de pesticides se trouvaient dans les sédiments à des concentrations bien plus élevées que les PCB.

Du 15 juillet au 7 décembre 1977, le navire océanographique "Calypso" a recueilli des échantillons de sédiments à 141 sites répartis dans 12 pays méditerranéens (Cousteau, 1978). Les résultats des 457 analyses d'échantillons sédimentaires effectuées pour y déterminer les polychlorobiphényles et les DDT sont récapitulés sur le tableau XXII. Quelques années plus tard, Villeneuve et Burns (1983) ont analysé les dosages de lindane dans les mêmes échantillons et ils ont observé que les concentrations de cette substance étaient plus fortes près de l'embouchure de cours d'eau drainant d'importantes régions agricoles tels que le Rhône, le Pô, le Danube et l'Ebre ainsi qu'au voisinage de zones agricoles de l'Italie du Nord, de la Sicile et de l'Afrique du Nord. Les échantillons de carotte ont révélé que la majeure partie du lindane était renfermée dans les 3 à 4 premiers centimètres de sédiment. Plusieurs des carottes prélevées dans les eaux profondes présentaient un maximum très net des concentrations de lindane dans les tranches de 1 à 2 cm situées sous la surface.

Les polychlorobiphényles ont été dosés dans 12 échantillons de carottes sédimentaires prélevées au large de la Méditerranée en 1977-79. Les PCB étaient détectables dans tous les sous-échantillons analysés à des concentrations considérablement élevées dans le premier

centimètre de certains échantillons de carotte. Dans l'ensemble, on a relevé que, sous la surface du sédiment, la concentration maximale de PCB apparaît vers 3 cm de profondeur, puis qu'elle est suivie d'une baisse substantielle du 1er au 2e centimètres suivants. Les auteurs ont estimé que la pénétration des PCB au delà de 5 cm de profondeur était liée soit au comportement spécifique des PCB dans les couches sédimentaires soit, plus vraisemblablement, aux résultats de la bioturbation (Elder et al., 1976).

5.2.3 Plancton et végétaux

Les concentrations de DDT total, de HCH total et de PCB trouvées par divers auteurs dans des échantillons de plancton et de végétaux prélevés en différents sites de la mer Méditerranée sont récapitulés sur le tableau XXIV.

Elder et Fowler (1977) ont échantillonné à deux reprises du microplancton dans les eaux littorales françaises. Dans l'un et l'autre échantillons, la teneur en PCB était relativement élevée (1800 et 4500 $\mu\text{g kg}^{-1}$, poids sec) et reflétait probablement des apports côtiers. Les mêmes auteurs ont étudié les hydrocarbures chlorés dans des organismes du plancton pélagique des bassins central et oriental de la mer Méditerranée (Fowler et Elder, 1980). Les euphausiacés constituaient les organismes pélagiques les plus courants à toutes les stations. Un t-test de Student a indiqué que le rapport DDT total/PCB était significativement plus élevé chez les euphausiacés de la région centrale (mers Tyrrhénienne et Ionienne) que du secteur oriental. Il faut l'attribuer à une baisse relative plus prononcée du DDT total que du PCB quand on se déplace de la région centrale vers la région orientale. Dans l'ensemble, les seules autres données disponibles sur les hydrocarbures chlorés chez les euphausiacés méditerranéens semblent être celles d'Elder et Fowler (1977) portant sur des échantillons de Meganyctiphanes norvegica. Les concentrations (38 à 620 $\mu\text{g kg}^{-1}$ poids sec) y étaient du même ordre de grandeur que celles relevées dans les espèces résidant dans les mers Tyrrhénienne et Ionienne. Le tunicier pélagique Pyrosoma atlanticum, provenant de la mer Ionienne, paraît contenir beaucoup moins de PCB et DDT que des individus d'une taille similaire provenant de la Méditerranée orientale. Un poisson à migration verticale, Myctophum glaciale, a été réparti en trois catégories de taille. Bien qu'on n'ait pas relevé de tendances des quantités absolues de PCB et DDT dans les poissons de taille différente, les rapports DDT total/PCB et DDE/PCB augmentaient en fonction de la taille des poissons. Comme ces individus provenaient de la même masse d'eau et, vraisemblablement, de la même population, cette évolution des rapports peut traduire un métabolisme différentiel des deux composés à mesure que les poissons se développent. Enfin, on constate une bonne corrélation entre les PCB et le DDE d'une part ($r=0,63$), entre les PCB et le DDT total d'autre part ($r=0,63$) (Fowler et Elder, 1980).

Burns et al. (1985), montrent (tableau XXI) qu'il s'est produit une baisse des concentrations de PCB dans les organismes planctoniques (d'environ 6,4 fois) et dans les fèces planctoniques (d'environ 14 fois) dans des échantillons prélevés dans la même zone pendant une période 5 ans.

Tableau XXIV

Hydrocarbures chlorés dans le plancton et les végétaux de la mer Méditerranée ($\mu\text{g kg}^{-1}$ poids frais).

A. PLANCTON

Zone	Polluant	Moyenne	Minimum	Maximum	Références
II	DDT _{total}	1,3	ND	2,2	Burns et Villeneuve (1982); Elder et Fowler (1977);
	HCH _{total}	0,3	0,1	0,7	Fowler et Elder (1978)
	PCB	55	5,0	180	
	Hexachlorobenzène	0,8	0,1	2,2	
IV	DDT _{total}	6,3	0,8	13	Fowler et Elder (1980)
	PCB	16,7	2	66	
V	DDT _{total}	4,9	ND	59	Catani <u>et al.</u> (1980); Fossato (1983);
	HCH _{total}	2,9	0,1	12,8	Nazansky <u>et al.</u> (1979); Picer, M. <u>et al.</u> (1981);
	PCB	48,2	ND	453	Picer, M. et Picer, N. (1985) Dujmov <u>et al.</u> (1979);
	Dieldrine	0,6	ND	3,2	Vilicic <u>et al.</u> (1979)
VI	DDT _{total}	3,4	0,3	61,1	Fowler et Elder (1980)
	PCB	4,7	0,6	9,6	

ND = Non détecté (en deçà du seuil de sensibilité)

Tableau XXIV (suite)

B. VEGETAUX

Zone	Organismes	Polluant	Moyenne	Minimum	Maximum	Références
II	Végétaux (4 espèces)	DDT _{total}	3,3	ND	25,6	Alzieu et Duguy (1979)
		HCH _{total}	0,2	0,05	0,5	
		PCB	20,8	ND	28,8	
V	Végétaux (2 espèces)	DDT _{total}	1,6	-	-	Fossato (1983)
		HCH _{total}	0,4	-	-	
		PCB	4,3	-	-	
		Hexachloro- robenzène	6,5	-	-	
VI	Végétaux (12 espèces)	DDT _{total}	0,9	0,1	3,9	Amico et al. (1979a)
		HCH _{total}	0,3	0,1	0,5	
		PCB	11,7	2,7	39,4	

ND = Non détecté (en deçà du seuil de sensibilité)

- = Pas de données disponibles

Cattani et al. (1981) ont communiqué les niveaux de HCH total, de DDT total et de PCB décelés dans des échantillons de zooplancton prélevés à deux stations des eaux côtières italiennes du nord de l'Adriatique. Les niveaux de PCB, qui étaient systématiquement plus élevés que ceux des pesticides, présentaient des variations saisonnières paraissant en rapport avec la biomasse des cladocères qui sont plus abondants durant l'été. Les résultats donnent à penser que les niveaux de composés chlorés dans le zooplancton du nord de l'Adriatique étaient généralement plus faibles que les niveaux communiqués précédemment pour cette même zone (Stirn et al., 1974). Toutefois, il est difficile de procéder à une comparaison directe entre les données relatives aux concentrations de pesticides dans les organismes planctoniques car les conditions de détermination, comme la composition taxinomique des échantillons et la taille des organismes planctoniques, peuvent influencer sur les résultats.

Picer M. et al. (1981) ont observé que les concentrations d'hydrocarbures chlorés dans des échantillons de plancton prélevés dans la baie de Rijeka variaient considérablement. Il était fréquent que des concentrations relevées à une même station diffèrent de près d'un ordre de grandeur. Vu ces variations, il n'est pas étonnant que, tout comme dans les cas des échantillons de sédiment, il n'ait pas été possible de déceler une influence quelconque des sources locales de pollution dans la baie de Rijeka.

Arnoux et al. (1981d) ont fait état des niveaux d'hydrocarbures chlorés, PCB, DDT et lindane, trouvés dans Cystoseires recueilli à 7 stations de la zone de Cortiou (Marseille). Les concentrations en poids sec des PCB variaient de 2 à 34 ng g⁻¹; du lindane de 0,4 to 3,0 ng g⁻¹; et du DDT total de 0,4 à 9,7 ng g⁻¹. Ces concentrations étaient notablement plus élevées que celles relevées par Chabert et Vicente (1981) dans des phanérogames recueillis dans la lagune de Brusca (Var, France).

Les concentrations des PCB, HCH et DDT total dans les algues de la côte orientale de la Sicile ont été étudiées en 1977/78 par Amico et al. (1979a). Les résidus ont été dosés dans les thalles de 12 espèces d'algue marine. Des algues différentes ont tendance à retenir des quantités variables d'eau, si bien que les teneurs en résidus exprimées en poids sec sont très importantes. Les plus fortes concentrations relevées concernaient des échantillons provenant d'une zone (Priolo) extrêmement polluée par des activités industrielles voisines. Pour la même zone, le rapport DDT total/PCB était systématiquement plus faible chez les algues que chez les animaux, tandis que l'inverse était valable pour le rapport DDT total/DDE; les tracés des pics de PCB obtenus chez les algues n'étaient pas comparables en proportion à ceux obtenus chez les animaux et ils se caractérisaient par des hauteurs plus marquées correspondant à des délais de rétention plus courts. Les différences observées se prêtent à une explication plausible si l'on admet que la dégradation métabolique du DDT et des PCB est un processus beaucoup plus lent chez les algues que chez les animaux. Toutefois, on ne peut exclure qu'il faille incriminer un apport différent de contaminants chez ceux-ci et celles-là. Si l'on compare les valeurs observées en 1977 et en 1978, il semble qu'on enregistre une tendance à une diminution de la concentration du DDT (Amico et al., 1979a).

5.2.4 Moules (*Mytilus galloprovincialis* et *Mytilus edulis*) et crustacés (diverses espèces)

Les concentrations de DDT total, de BHC total, de PCB et de dieldrine relevées par divers auteurs dans des moules prélevées en des sites différents de la mer Méditerranée sont récapitulées sur le tableau XXV; les concentrations analogues relevées dans les crustacés sont récapitulées sur le tableau XXVI.

De Lappe et al. (1973) ont eu recours à la moule *Mytilus edulis* comme organisme indicateur afin d'exprimer la contamination par les PCB dans les eaux littorales françaises de la Méditerranée occidentale. Les teneurs élevées enregistrées dans les moules entre Marseille et l'Estaque traduisent vraisemblablement un apport local, et les valeurs plus fortes relevées à Grau-de-la-dent, à l'ouest de l'embouchure du Rhône, donnent à penser également que le Rhône constitue une source importante. On a toutefois trouvé de faibles niveaux dans des moules provenant de Valras Plage et de Cannes.

Il a été procédé à une étude saisonnière pour déterminer les concentrations existantes de PCB, de DDT et de ses métabolites dans les moules (*Mytilus galloprovincialis*) qui résident dans les eaux du littoral français et italien de la Méditerranée nord-ouest (Marchand et al., 1976). Il ressort de la fig. 8 que chaque station présente en quelque sorte un caractère unique par rapport aux stations voisines en ce qui concerne le niveau de résidus, la variation des concentrations en fonction du temps et le rapport DDT total/PCB. Ce rapport était généralement inférieur à 1. Les exceptions les plus notables avaient trait aux stations situées en Italie, et il faut vraisemblablement l'attribuer au fait que le DDT est encore en usage dans ce pays. Les plus fortes concentrations de résidus observées concernaient des échantillons provenant de sites fermés, l'étang de Thau à Sète, ainsi qu'à Marseille et Toulon.

Etant donné que les fluctuations des niveaux de résidus ne sont pas régulières à chaque station, il est difficile de déterminer les causes précises des variations observées dans cette étude. Les auteurs ont recensé trois grands facteurs qui pourraient jouer un rôle dans l'apparition de ces fluctuations:

- i. Modification des niveaux de polluants résiduels dans les eaux ambiantes.
- ii. Variations des paramètres environnementaux dans les eaux environnantes.
- iii. Cycle de reproduction saisonnier des moules susceptible d'affecter leur métabolisme à un degré important.

Marchand et al. (1976) ont comparé les concentrations de PCB (tableau XXVII) relevées à des stations correspondant à celles précédemment étudiées par De Lappe et al. (1973).

Tableau XXV

Hydrocarbures chlorés dans les moules ($\mu\text{g kg}^{-1}$ poids frais).

A. Mer Méditerranée (Mytilus galloprovincialis)

Zone	Polluant	Moyenne	Minimum	Maximum	Références
II	DDT _{total}	54,0	1,5	900	Arnoux <u>et al.</u> (1981b); Ballester <u>et al.</u> (1982); Bolognari <u>et al.</u> (1979); Contardi <u>et al.</u> (1979);
	HCH _{total}	8,5	0,5	67	Contardi <u>et al.</u> (1981); Ferro <u>et al.</u> (1979); De Lappe <u>et al.</u> (1973); Marchand <u>et al.</u> (1976); Marchand <u>et al.</u> (1985); Monod <u>et Arnoux</u> (1979); Risebrough <u>et al.</u> (1976);
	PCB	177	9,1	2072	Risebrough <u>et al.</u> (1983); Franco Soler (1973)
IV	DDT _{total}	34,7	9	57,3	
	HCH _{total}	3,2	2,3	4,3	Bolognari <u>et al.</u> (1979); Focardi <u>et al.</u> (1984)
	PCB	96,4	20	172	
V	DDT _{total}	34363	-	-	Stirn <u>et al.</u> (1974)
	HCH _{total}	6160	-	-	
	DDT _{total}	38,8	ND	301	Bolognari <u>et al.</u> (1979); Dujmov <u>et al.</u> (1979);
	HCH _{total}	2,1	0,4	10,2	Fossato <u>et Craboledda</u> (1981) Nasci <u>et Fossato</u> (1979);
	PCB	118	ND	1586	Nazansky <u>et al.</u> (1979); Picer, M. <u>et al.</u> (1981);
	Dieldrine	0,6	ND	3,2	Picer, M. <u>et Picer, N.</u> (1982); Picer, M. <u>et Picer, N.</u> (1985); Picer, M. <u>et al.</u> (1978a)
VI	DDT _{total}	33,1	9	35,6	
	HCH _{total}	1,8	0,3	3,3	Amico <u>et al.</u> (1979b); Bolognari <u>et al.</u> (1979)
	PCB	78	42	101	
	Dieldrine	1,7	1,4	4,4	
VIII	DDT _{total}	23,9	-	-	
	HCH _{total}	1,7	-	-	Kilikidis <u>et al.</u> (1981)
	PCB	383	-	-	
	Dieldrine	1,6	-	-	

- = Pas de données disponibles

ND = Non détecté (en deçà du seuil de sensibilité)

Tableau XXVI

Hydrocarbures chlorés dans les crustacés de la mer Méditerranée
($\mu\text{g kg}^{-1}$ poids humide).

Zone	Organismes	Polluant	Moyenne	Minimum	Maximum	Références
II	Deux espèces	DDT _{total}	6,5	1,2	13	Bolognari <u>et al.</u> (1979); Contardi <u>et al.</u> (1979); Contardi <u>et al.</u> (1981); Ferro <u>et al.</u> (1979); Monod & Arnoux (1979)
		HCH _{total}	0,8	0,01	5,3	
		PCB	71	21.	203	
IV	Nephrops <u>Norvegicus</u>	DDT _{total}	3,3	0,2	16	Amico <u>et al.</u> (1979a); Bolognari <u>et al.</u> (1979);
		HCH _{total}	1,1	0,3	2,8	
		PCB	9,0	2,9	23,3	Focardi <u>et al.</u> (1984)
		Dieldrine	0,3	0,2	0,5	
		Hexachlorobenzène	0,3	0,1	0,6	
V	6 espèces	DDT _{total}	8,8	ND	30,2	Bolognari <u>et al.</u> (1979); Dujmov <u>et al.</u> (1979);
		HCH _{total}	0,6	-	-	Fossato (1983); Fossato & Craboledda (1981)
		PCB	110	ND	796	Vilicic <u>et al.</u> (1979)
		Dieldrine	1,7	ND	5,6	
		Hexachlorobenzène	4,4	-	-	
VI	Nephrops <u>Norvegicus</u>	DDT _{total}	1,2	1,2	1,2	
		HCH _{total}	0,5	0,3	0,7	Amico <u>et al.</u> (1979a)
		PCB	4,9	4,4	5,4	
IX	<u>Parapanesus</u> <u>kerathurus</u>	DDT _{total}	78,9	8,9	161	
		PCB	ND			Bastürk <u>et al.</u> (1980)

ND = Non détecté (en deçà du seuil de sensibilité)

- = Pas de données disponibles

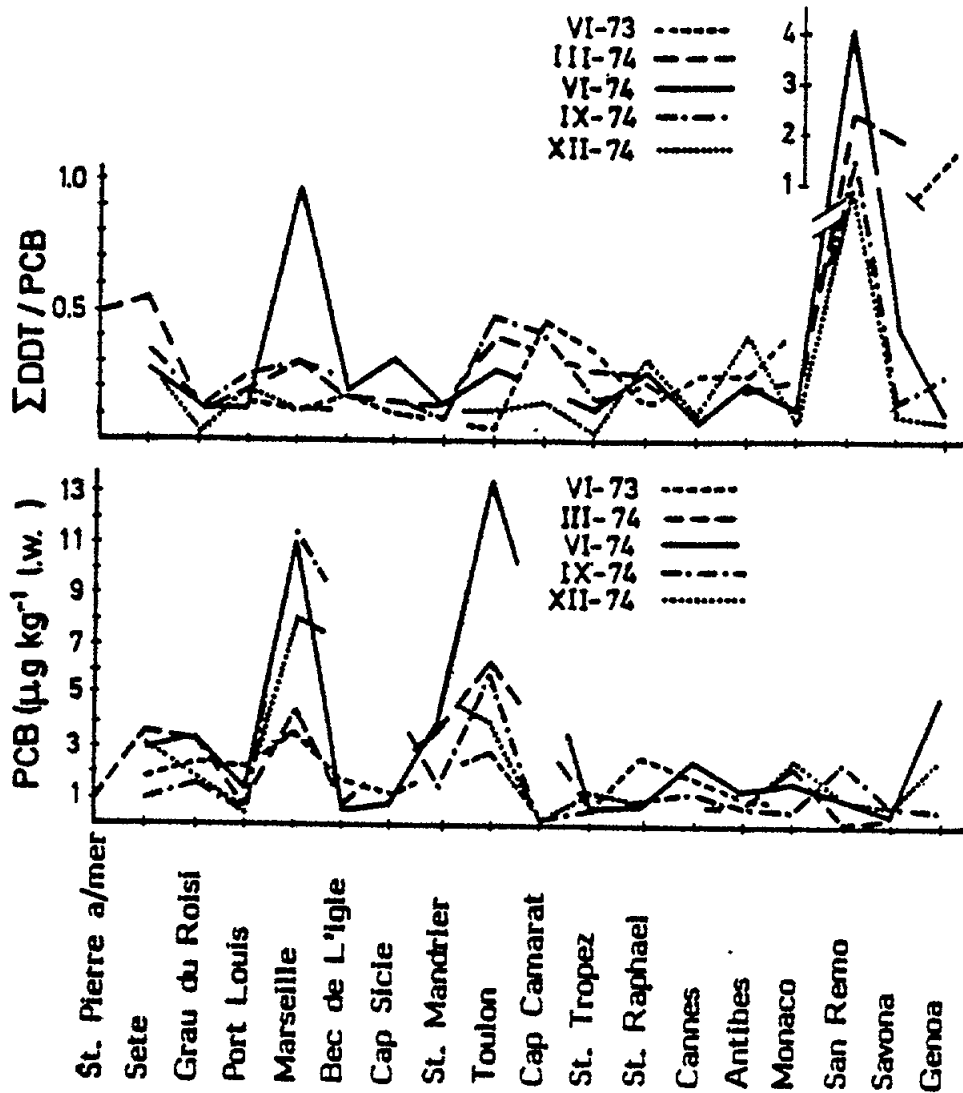


Fig. 8 Modifications saisonnières des concentrations de PCB et du rapport DDT/PCB dans la moule Mytilus galloprovincialis Lmk. du littoral nord-ouest de la Méditerranée

Tableau XXVII

Comparaison chronologique des concentrations de PCB (ng g⁻¹)
relevées dans des moules provenant de quatre stations de la
Méditerranée Nord-Ouest.

Stations	Marchand <u>et al.</u> (1976) Période de prélèv.: juillet 1973-déc.1974			De Lappe <u>et al.</u> (1973)	
	Poids sec	Poids humide (calculé)	+1	Gamme de variation	Poids humide
Grau du Roi	2492	299	+ 91	(208 - 390)	520
Marseille	7686	922	+432	(490 -1354)	1920
St. Tropez	801	96	+ 32	(64 - 128)	120
Cannes	1978	237	+ 59	(178 - 296)	450

Il ressort également du tableau qu'il s'est produit une diminution générale de la teneur en PCB des moules au cours de la période de deux ans.

Le fait que des résidus organiques, comme les PCB et les DDT, soient lipophiles, incite à envisager une corrélation possible entre les hydrocarbures chlorés et les lipides contenus dans les moules. Des études portant sur Mytilus de la Méditerranée Nord-Ouest indiquent que les réserves lipidiques atteignent généralement un maximum vers le milieu de l'été, puis qu'elles commencent à diminuer au début de l'automne au cours du stade reproductif quand les moules libèrent des gamètes riches en lipides (Bourcart et al., 1964). Pour évaluer dans quelle mesure ce caractère saisonnier de la teneur en lipides influe sur les concentrations d'hydrocarbures chlorés, des échantillons ont été examinés à huit stations différentes. Bien que les données (fig. 9) ne fassent apparaître qu'une corrélation limitée, elles donnent à penser que l'évolution du cycle lipidique des moules pourrait être responsable de certaines des variations de concentration d'hydrocarbures chlorés observées dans l'étude des moules du nord-ouest de la Méditerranée.

La fig. 10 présente les concentrations de PCB et de DDT total dans des mollusques recueillis au nord-ouest de la Méditerranée de 1976 à 1982 (Marchand et al., 1985). Les concentrations de PCB paraissent avoir légèrement augmenté pendant la période considérée, alors que celles de DDT total présentaient une tendance à la baisse.

Ballester et al. (1982) ont étudié la répartition des hydrocarbures chlorés dans des moules recueillies sur une plate-forme de forage située dans le delta de l'Ebre. Les concentrations de pesticides décelées dans ces moules étaient plus faibles que dans les moules vivant près du rivage. On y décelait la présence de PCB, mais à des niveaux très faibles.

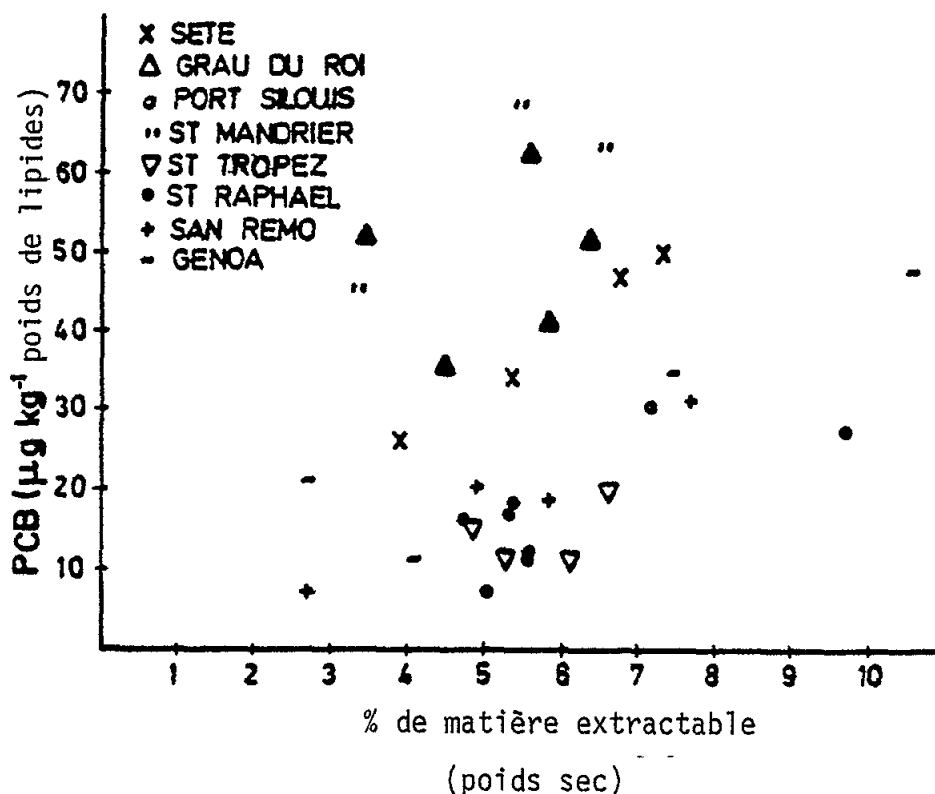


Fig. 9 Concentration de PCB en % de matière extractable par l'hexane pour certains sites d'échantillonnage

Les concentrations des HCH, DDT et PCB ont été déterminées dans des échantillons de moules prélevés à différentes stations de la mer Ligurienne (Contardi *et al.*, 1979). Les concentrations des PCB et DDT enregistrées dans des moules provenant de la zone de Gênes sont reproduites sur le tableau XXVIII. Ce tableau indique la gamme de variation des concentrations, avec la moyenne correspondante, pour tous les échantillons prélevés par Marchand de juin 1973 à décembre 1984, ainsi que pour les échantillons recueillis par Contardi *et al.* (1979) de décembre 1977 à juillet 1978. Les valeurs obtenues par ces derniers sont sensiblement plus faibles.

Comparativement avec les moules, on a trouvé des niveaux inférieurs de tous les hydrocarbures chlorés dans les crustacés (*Nephrops norvegicus*), à savoir: DDT total de 1,7 à 10,2 µg kg⁻¹ poids frais; HCH total de 0,22 à 2,35 µg kg⁻¹ poids frais; et PCB de 21 à 157 µg kg⁻¹ poids frais (Contardi *et al.*, 1979).

Les concentrations de DDT, DDD, DDE et des PCB ont été déterminées dans des échantillons de *Mytilus galloprovincialis* et de *Nephrops norvegicus* prélevés au nord de la mer Tyrrhénienne entre le printemps 1978 et l'hiver 1981 (Focardi *et al.*, 1984). Les données n'ont pas fait ressortir de variations importantes soit en fonction du temps, soit en fonction de l'âge et du sexe des animaux. Dans les moules, les niveaux du DDT et de ses métabolites étaient généralement faibles (environ 10 µg kg⁻¹ poids frais, ou moins), à l'exception des échantillons recueillis à proximité de l'embouchure de l'Arno. On avait affaire à

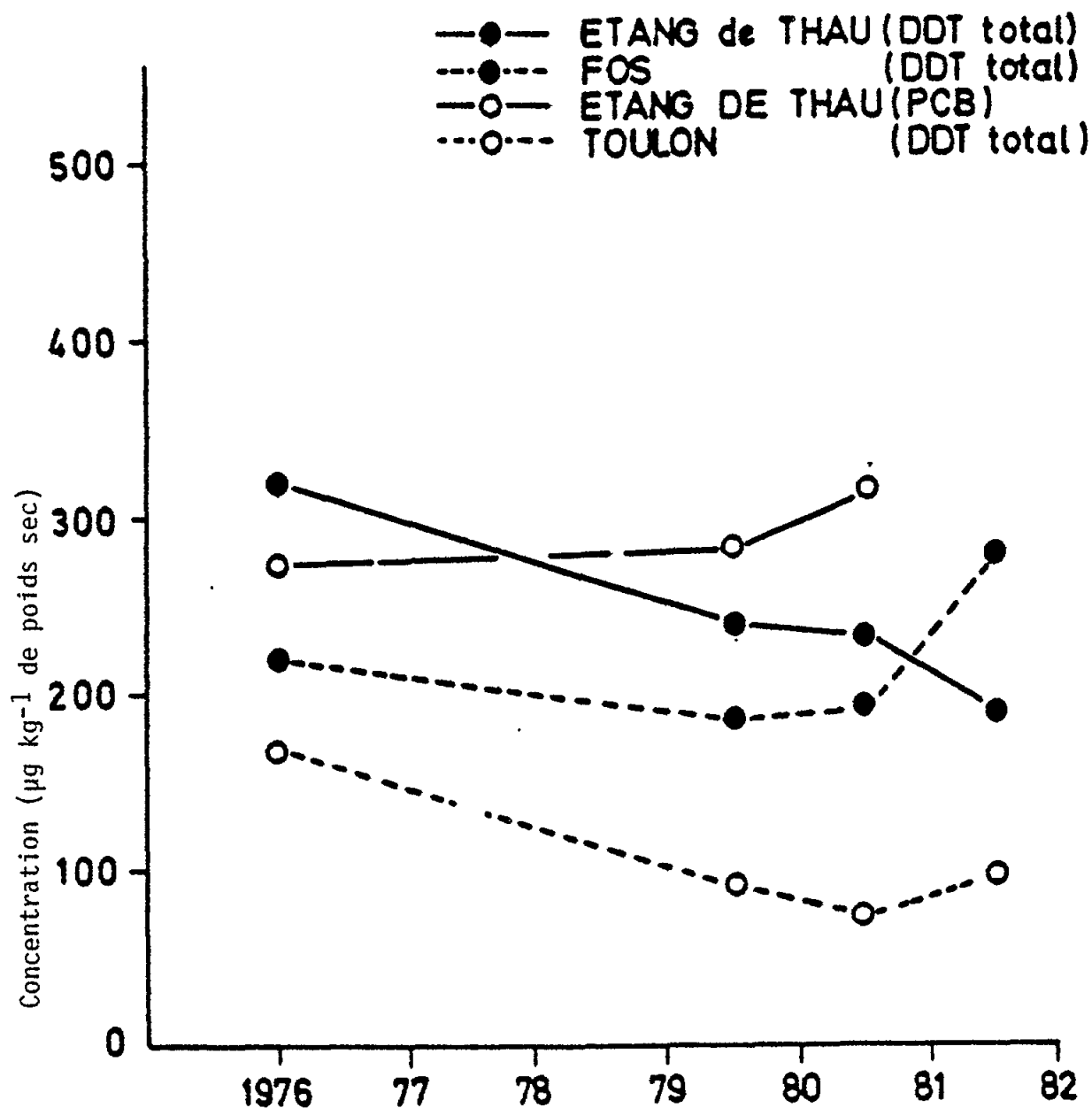


Fig. 10 Variations annuelles des hydrocarbures chlorés dans les moules de la Méditerranée Nord-Ouest

Tableau XXVIII

PCB et DDT dans les moules de la zone de Gênes.

Période d'échantillonnage	DDT total (ng g ⁻¹ p.s.)			PCB (ng g ⁻¹ p.s.)			Réf.
	min.	moy.	max.	min.	moy.	max.	
(1) juin 1973 à décembre 1974	150	407	778	480	2179	5050	1
(2) décembre 1977 à juillet 1978	31	37	43	180	- -	181	2

(1) Marchand et al. (1976); (2) Contardi et al. (1979)

un schéma analogue pour les PCB, bien que la concentration de ces contaminants ait été plus élevée que celle des DDT. Les faibles concentrations d'hydrocarbures chlorés dans la langoustine Nephrops norvegicus pourraient être dues au fait que le site d'échantillonnage se trouvait au large.

Les concentrations d'hydrocarbures chlorés (DDT et ses métabolites, PCB, aldrine, dieldrine, HCB et HCH) ont été déterminées dans les tissus de Mytilus galloprovincialis et de Nephrops norvegicus échantillonnés dans certaines zones de la Méditerranée centrale de novembre 1976 à novembre 1977 (Amico et al., 1979b). D'après ces résultats, il semble que les principaux contaminants aient été les DDT et les PCB, et que le rapport DDT total/PCB ait été généralement inférieur à 1. Les concentrations de DDT étaient habituellement supérieures à celles de DDE et de DDD, ce qui évoque une éventuelle exposition directe à des apports de DDT. La contamination par ces substances s'étendait à toute la zone étudiée et les niveaux de résidus étaient plus ou moins similaires à tous les sites d'échantillonnage, les valeurs supérieures étant plus fréquentes dans le bassin Tyrrhénien. La bioaccumulation des composés chlorés est un processus relativement lent par rapport aux variations de la teneur lipidique des organismes étudiés si bien que, quand ils sont exprimés en % de matière extractable, les contaminants chlorés sont "dilués" lors de l'accumulation lipidique.

Mytilus galloprovincialis, Carcinus mediterraneus et Nephrops norvegicus ont été collectés sur une base saisonnière le long du littoral italien de la mer Adriatique Nord, pendant une période de quatre ans (1976-1979) et ils ont été analysés pour leur teneur en hydrocarbures chlorés (Fossato et Craboledda, 1981). Il ressort des données globales que les PCB prédominent dans toutes les espèces à toutes les stations d'échantillonnage, indépendamment de la saison. Le profil des PCB varie d'une espèce à l'autre: dans les moules, il concorde étroitement avec celui de l'Aroclor 1254, tandis que dans d'autres espèces il s'apparente à celui des mélanges d'Aroclor 1254 et 1260. Par exemple, le rapport moyen Aroclor 1254/Aroclor 1260 pour les crabes verts et les langoustines de Méditerranée se situait entre 2,5

et 4,2. Sur les trois fractions du DDT total, la fraction DDD était ordinairement la plus réduite, alors que la fraction DDE représentait le principal pourcentage chez les crustacés. Chez les moules, le DDT et le DDE étaient présents en quantités approximativement égales. On a relevé dans tous les échantillons des quantités dosables des isomères alpha et gamma de HCH. Les concentrations de dieldrine et d'aldrine variaient de 0,2 à 2,8, et de 0,1 à 1,8 $\mu\text{g kg}^{-1}$ pour les moules et les crabes respectivement, mais l'aldrine n'a été que rarement détectée avec certitude.

En 1976, une étude a été menée sur deux mois en vue de doser les concentrations existantes de quelques hydrocarbures chlorés dans des moules de la laguna Veneta (Fossato et Craboledda, 1979). La répartition des pesticides chlorés était assez uniforme; on constatait des différences significatives dans la répartition des PCB pour les échantillons prélevés à l'intérieur de la lagune, ce qui indiquait la présence d'apports locaux.

Les concentrations de pesticides chlorés et de polychlorobiphényles ont été déterminées dans des moules (*Mytilus galloprovincialis*) recueillies dans quatre zones des eaux littorales Est de la mer Adriatique centrale et septentrionale (Picer M. et al., 1978a). La plupart des échantillons ont été recueillis au début du printemps et à la fin de l'été en 1974 et 1975. On n'a pu établir une corrélation significative entre les concentrations de DDT total et celles de PCB que dans les moules provenant de la zone littorale de l'Istrie, ce qui évoque deux éventualités: soit la présence de différentes sources de résidus de DDT et de PCB dans les zones étudiées, soit des voies différentes de fixation et de déperdition du DDT total et des PCB pour les organismes étudiés. Bien que plusieurs cours d'eau importants de l'Italie du Nord se jettent dans le nord de la mer Adriatique, les échantillons provenant des eaux côtières istriennes ne présentaient pas de concentrations significativement plus élevées de ces polluants. Souvent, les niveaux d'hydrocarbures chlorés accusaient des écarts spectaculaires dans des échantillons prélevés à des stations voisines, en raison peut-être de ce que les eaux côtières de la première station avaient été contaminées par des eaux usées, ce qui n'était pas le cas pour la seconde. De toute évidence, les eaux usées urbaines, même provenant de petits établissements, contribuent dans une mesure importante à la contamination locale des eaux de l'Adriatique.

Les concentrations de PCB ont été notablement plus élevées que celles du groupe DDT dans les échantillons de moules collectées à proximité des sources industrielles de pollution de la baie de Rijeka (Picer M. et al., 1981). Dans les échantillons recueillis à distance des sources industrielles de pollution, les concentrations de DDT étaient supérieures à celles de PCB. Dans l'ensemble de la zone littorale de la baie de Rijeka, la contamination des moules par des pesticides chlorés persistants semble avoir été d'un niveau uniforme, et ce résultat est quelque peu inattendu puisqu'il est avéré que les eaux usées urbaines sont relativement riches en pesticides chlorés persistants (Picer M. et al., 1978b). On peut éventuellement l'expliquer par le fait qu'il y aurait eu, avant la campagne de prélèvements, un usage plus important de DDT et de ses analogues à des fins phytosanitaires dans l'agriculture et la sylviculture car la zone littorale est une région karstique typique et, par conséquent, une fois appliqués, les pesticides sont susceptibles d'être très rapidement entraînés dans la baie de Rijeka.

On a procédé à l'analyse des hydrocarbures chlorés dans certaines moules et crabes (Carcinus mediterraneus) dans deux bassins expérimentaux situés dans la lagune de Strunjan (Adriatique Nord, baie de Koper) (Salihoglu et al., 1980). L'un des bassins recevait régulièrement des eaux usées de la ville de Piran, alors que l'autre bassin servait de témoin non pollué. Dans l'un et l'autre bassin, on a relevé une teneur équivalente en hydrocarbures chlorés chez les crabes se déplaçant rapidement, mais chez les moules sessiles du bassin pollué les concentrations étaient notablement supérieures.

Les pesticides ont été dosés chez Parapenaeus longirostris et Carcinus mediterraneus recueillis au large du littoral d'Israël de 1976 à 1979; dans environ 25% des spécimens de Parapenaeus, on n'a pas décelé de pesticides (Ravid et al., 1985). On n'a pu établir de corrélation entre les concentrations de DDT et la longueur corporelle de Parapenaeus longirostris, mais on a relevé une corrélation négative importante entre les concentrations de PCB et la longueur corporelle.

Kilikidis et al. (1981) ont dosé les résidus organochlorés dans des échantillons de moules provenant du nord de la mer Egée. Les échantillons de Mytilus galloprovincialis présentaient d'importants écarts dans leurs teneurs en hydrocarbures chlorés au cours de la période étudiée (fig. 11). Les concentrations de PCB ont doublé entre 1975-76 et 1978.

5.2.5 Poissons

Les données relatives aux concentrations de DDT total, de HCH total et de PCB relevées par divers auteurs dans des poissons collectés en mer Méditerranée sont récapitulées sur le tableau XXIX.

Franco Soler (1973) a étudié la répartition de HCH, de l'heptachlore, de l'aldrine, de la dieldrine, des DDT et des PCB chez des sardines recueillies des eaux côtières espagnoles. Les plus fortes concentrations observées concernaient les PCB (de 90 à 1800 $\mu\text{g kg}^{-1}$ poids frais).

Dans les anchois, les concentrations des DDT étaient modérées, mais celles des PCB étaient plus élevées, notamment aux deux sites se trouvant au nord de l'Elbe, ainsi qu'au large des côtes ligurienne et toscane nord, lesquelles sont fortement urbanisées et industrialisées (Focardi et al., 1984). Chez le rouget barbet, les concentrations étaient similaires à celles décelées chez l'anchois.

Indépendamment du site d'échantillonnage de poissons marins en Méditerranée centrale (Amico et al., 1979a), la concentration de composés organochlorés dans les anchois variait entre 10 et 80 ppb (poids frais), 9 et 176 ppb, 0,1 et 0,8 ppb pour les DDT, les PCB et la dieldrine respectivement. Pour le rouget barbet, les gammes de variation correspondantes étaient de 4-85, 17-373 et 0,1-1,6 ppb, tandis que pour le thon elles étaient de 6-51, 9-44 et 0,1-0,4 respectivement. Ces variations des niveaux de résidus entre diverses espèces sont vraisemblablement liées, dans une large mesure, à leur teneur moyenne respective en graisses.

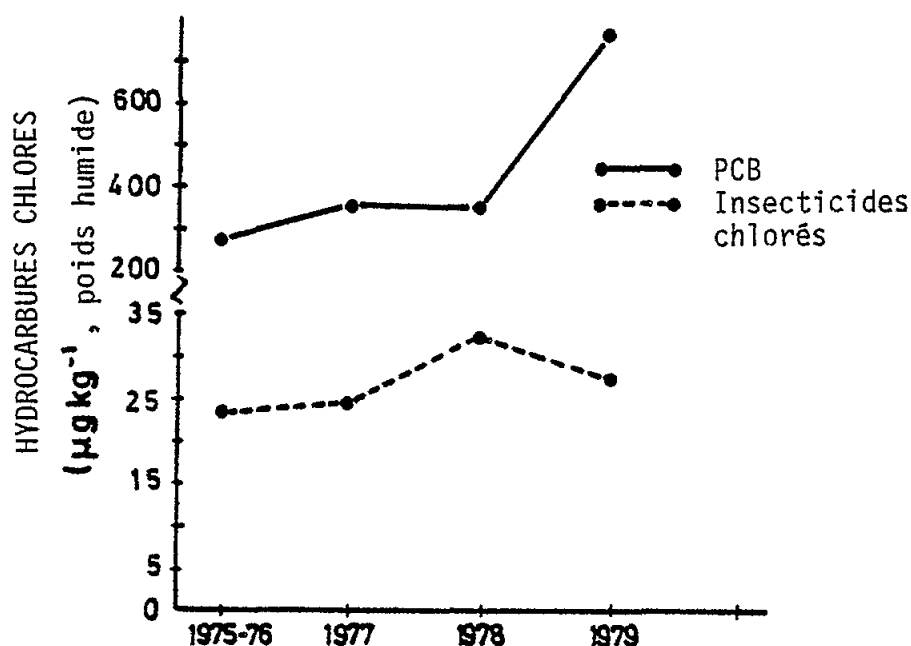


Fig. 11 Variations annuelles des hydrocarbures chlorés dans M. galloprovincialis de la mer Egée

Viviani et al. (1973) ont étudié la présence de résidus de DDT, de ses métabolites et de PCB dans le muscle, tandis que Crisetig et al. (1973) ont procédé de même dans les gonades femelles matures, pour Sardina pilchardus, Engraulis encrasicolus et Clupea sprattus provenant du nord de l'Adriatique. Les valeurs de résidus décelées dans les gonades au cours des périodes correspondantes d'"activité gonadique" ont été plutôt faibles, même si on les envisage globalement (0,558 ppm dans la sardine, 0,184 dans l'anchois, et 0,278 dans le sprat) et elles se situaient bien en dessous des niveaux relevés comme occasionnant des effets nocifs sur la reproduction chez la truite (4-74 ppm).

Viviani et al. (1974) ont signalé les teneurs en résidus de lindane, de dieldrine, de DDT et de ses métabolites, et des PCB dans des poissons capturés dans le delta du Pô en 1972. Chez Gobius paganellus, la concentration d'hydrocarbures chlorés était toujours inférieure à 1 ppm (poids frais), alors que des niveaux supérieurs (jusqu'à 4 ppm) de DDT et de ses métabolites, et de PCB (12 ppm) ont été relevés dans le foie. Les auteurs ont soutenu qu'il ne se produisait aucune accumulation particulière des hydrocarbures chlorés sous étude dans les poissons du delta du Pô.

Fossato et Craboledda (1981) ont étudié la répartition des hydrocarbures chlorés chez les poissons de la côte italienne de l'Adriatique Nord. Le classement des espèces en fonction de leur teneur tissulaire en hydrocarbures chlorés (Nephrops, Carcinus, Mytilus, Mullus, Engraulis, Thunnus) ne correspond qu'en partie à leur contenu lipidique. Chez les anchois, les niveaux étaient comparables à ceux décelés chez le rouget, bien que les contenus lipidiques de l'une et l'autre espèce soient très différents. Le thon, le plus gros poisson prédateur de l'Adriatique, présentait les plus fortes

concentrations de DDT et de PCB bien qu'ayant un contenu lipidique comparable ou inférieur à celui du rouget barbet. A l'évidence, la nourriture, l'habitat et la physiologie des divers organismes influent fortement sur leur capacité d'accumulation. Mais on n'a pu établir clairement l'existence d'une corrélation entre les concentrations de lipides et celles de résidus organochlorés dans les espèces étudiées. Sur les quelques espèces étudiées, Engraulis encrasicolus est la seule pour laquelle on ait pu procéder à une comparaison sur une longue période pour la zone considérée. Les données du tableau XXX montrent que les niveaux d'hydrocarbures chlorés observés dans les échantillons d'anchois entre novembre 1976 et juin 1979 étaient notablement plus faibles que ceux relevés dans la même espèce entre 1968 et 1972.

Contardi et al. (1979) ont déterminé les concentrations des HCH, DDT et PCB dans des échantillons de Mullus barbatus, Engraulis encrasicolus, Euthynnus alletteratus et Sarda sarda, recueillis à différentes stations de la mer Ligurienne en 1977-78. Les concentrations des isomères de HCH se sont avérées très faibles dans toutes les espèces (gamme de variation: 0,22 à 3,20 $\mu\text{g kg}^{-1}$ poids frais), à la seule exception d'une valeur de 8,10 pour Sarda sarda. Des concentrations beaucoup plus fortes de DDT ont été décelées (jusqu'à 2500 ppb), et encore bien plus fortes de PCB (jusqu'à 14020 ppb). C'est dans Sarda sarda que l'on a enregistré les niveaux les plus élevés de contamination. Indépendamment de l'espèce considérée, on n'a pas observé d'écarts substantiels entre les échantillons provenant de l'une et l'autre zones, bien que celles-ci fussent caractérisées par des établissements côtiers de type très différent. La fig. 12 indique les variations saisonnières des concentrations d'hydrocarbures chlorés dans divers organismes de la zone de Gênes (Contardi et al., 1981).

Les concentrations d'hydrocarbures chlorés ont été déterminées chez plusieurs espèces de poisson (Gobius sp., Mullus barbatus, Diplodus annularis, Oblada melanura, Merluccius merluccius) collectées dans trois zones des eaux côtières Est de mer Adriatique centrale et septentrionale (Picer M. et al., 1978a). Les concentrations moyennes en poids humide du DDT total et des PCB dans les poissons échantillonnés dans ces trois zones étaient les suivantes; côte istrienne, 124 et 144 ppb; baie de Rijeka, 37 et 82 ppb; île de Losinj, 166 et 157 ppb. Les concentrations de dieldrine se situaient dans la gamme inférieure de ppb. L'analyse statistique des données a permis d'établir que les seules concentrations qui différaient notablement par zones étaient celles de DDT total dans les échantillons de la baie de Rijeka par rapport à ceux de la zone de Losinj, et dans les échantillons de la côte d'Istrie par rapport à ceux de la zone de Rijeka. Les différences des concentrations de PCB n'étaient pas significatives.

Revelante et Gilmartin (1975) ont étudié la répartition de pesticides chlorés et des PCB dans le muscle, l'appareil digestif, le foie et les gonades de plusieurs poissons pélagiques (6 espèces) et benthiques (11 espèces) du nord de la mer Adriatique. Dujmov et al. (1979) ont également étudié la répartition de quelques pesticides chlorés et des PCB dans des poissons de l'Adriatique centrale, tandis que Kljajic et al. (1976) et Vilicic et al. (1979) ont fait de même dans des poissons de l'Adriatique Sud.

Tableau XXIX

Hydrocarbures chlorés dans les poissons méditerranéens
($\mu\text{g kg}^{-1}$ poids frais).

ZONE ESPECES DE POISSON	DDT TOTAL		HCH TOTAL		P C B		REFERENCES
	MOYENNE VARIATION	GAMME DE VARIATION	MOYENNE VARIATION	GAMME DE VARIATION	MOYENNE VARIATION	GAMME DE VARIATION	
II <u>Mullus barbatus</u>	68,6	3,0-133,2	0,75	0,03-2,75	556,7	70,3-1618,2	Bolognari <u>et al.</u> (1979); Contardi <u>et al.</u> (1979); Contardi <u>et al.</u> (1981); Monod & Arnoux (1979)
" <u>Engraulis encrasicolus</u>	27,4	11,0-48,2	0,74	0,03-2,60	167,1	22,5-330,0	Bolognari <u>et al.</u> (1979); Contardi <u>et al.</u> (1981); Contardi <u>et al.</u> (1979); Ferro <u>et al.</u> (1979)
" 5 espèces diverses	234	1-2048	4	0,1-50	1756	39-11356	Franco Soler (1973); Monod & Arnoux (1979); Arnoux <u>et al.</u> (1981b); Ferro <u>et al.</u> (1979); Contardi <u>et al.</u> (1979); Contardi <u>et al.</u> (1981)
IV <u>Mullus barbatus</u>	53,1	12,0-86,1	1,5	0,1-3,3	144,2	15,5-373,1	Amico <u>et al.</u> (1979a); Bolognari <u>et al.</u> (1979); Focardi <u>et al.</u> (1984)
" <u>Engraulis encrasicolus</u>	37,3	11,1-73,4	3,1	0,6-5,8	1325,6	19,8-232,3	Amico <u>et al.</u> (1979a); Bolognari <u>et al.</u> (1979); Focardi <u>et al.</u> (1984)
" <u>Thunnus thynnus</u>	37,0	22,5-51,3	0,4	0,2-0,6	40,0	35,5-44,5	Amico <u>et al.</u> (1979a)
V <u>Mullus barbatus</u>	31,2	ND-164,2	3,5		89,1	ND-188,4	Bolognari <u>et al.</u> (1979); Fossato & Craboledda (1981); Picer M. <u>et al.</u> (1978a); Dujmov <u>et al.</u> (1979); Picer M. & Picer N. (1985)

Tableau XXIX (suite)

ZONE	DDT TOTAL		HCH TOTAL		P C B		REFERENCES	
	ESPECES DE POISSON	MOYENNE GAMME DE VARIATION	MOYENNE GAMME DE VARIATION	MOYENNE GAMME DE VARIATION	MOYENNE GAMME DE VARIATION	MOYENNE GAMME DE VARIATION		
"	<u>Engraulis encrasicolus</u>	52,9	3,8-102,5	33,6	0,5-70,0	155,6	10,1-240,7	Viviani <u>et al.</u> (1973); Crisetig <u>et al.</u> (1973); Viviani <u>et al.</u> (1974); Bolognari <u>et al.</u> (1979); Fossato & Craboledda (1981); Picer M. <u>et al.</u> (1980)
"	Poissons divers (27 espèces)	149	ND-569	138	0,4-880	209	ND-2650	Viviani <u>et al.</u> (1973); Crisetig <u>et al.</u> (1973); Viviani <u>et al.</u> (1974); Bolognari <u>et al.</u> (1979); Fossato & Craboledda (1981); Picer M. <u>et al.</u> (1980); Picer M. <u>et al.</u> (1978a); Picer M. <u>et Picer N.</u> (1985); Revelante & Gilmartin (1975); Picer M. <u>et al.</u> (1981); Ferro <u>et al.</u> (1979); Vilicic <u>et al.</u> (1979); Stirn <u>et al.</u> (1974);
VI	<u>Mullus barbatus</u>	19,0	4-38	1,6	0,1-5,0	27	22-224	Amico <u>et al.</u> (1979a); Bolognari <u>et al.</u> (1979)
"	<u>Engraulis encrasicolus</u>	36	11,3-82,8	1,7	0,2-3,4	59	9-177	"
"	<u>Thunnus thynnus</u>	37		0,4		40		Amico <u>et al.</u> (1979a)
VIII	<u>Mullus barbatus</u>	76	4-400	4	0,4-10	432	14-1613	Satsmadjis <u>et Gabrieli</u> (1979); Voutsinou-Taliadouri <u>et Satsmadjis</u> (1982); Kilikidis <u>et al.</u> (1981)
"	<u>Thunnus thynnus</u>	1239		37		2613		Kilikidis <u>et al.</u> (1981)

Tableau XXIX (suite)

ZONE	ESPECES DE POISSON	DDT TOTAL MOYENNE GAMME DE VARIATION	HCH TOTAL MOYENNE GAMME DE VARIATION	P C B MOYENNE GAMME DE VARIATION	REFERENCES		
"	<u>Merluccius</u> <u>merluccius</u>	43	0,4	510	Kilikidis <u>et al.</u> (1981)		
IX	<u>Mullus barbatus</u>	175	11-379	2	1,4 ND-2	Balkas <u>et al.</u> (1979); Bastürk <u>et al.</u> (1980)	
"	<u>Upeneus</u> <u>moluccensis</u>	74	27-84	2		Balkas <u>et al.</u> (1979); Bastürk <u>et al.</u> (1980)	
X	<u>Mullus barbatus</u>	29	3-83	15	ND-572	60 ND-284	Ravid <u>et al.</u> (1985)
"	Poissons divers (3 espèces)	25	ND-106	15	ND-183	120 ND-800	Ravid <u>et al.</u> (1985)

Tableau XXX

Comparaison chronologique des niveaux d'hydrocarbures chlorés (moyennes \pm ET, $\mu\text{g kg}^{-1}$ poids humide) chez Engraulis encrasicolus échantillonné au large de Porto Garibaldi et de Cesenatico.

Période d'échantillonnage	Nombre d'échantillons	HCH total	DDT total	PCB	References
Nov. 1967-sept. 1968	6			257 \pm 102	Viviani <u>et al.</u> , 1969
Jan. 1970-nov. 1970	6		280 \pm 116	547 \pm 280	Viviani <u>et al.</u> , 1973
Nov. 1972	1	40	80	370	Viviani <u>et al.</u> , 1974
Nov. 1976-juin 1979	16	4,0 \pm 2,4	65 \pm 37	155 \pm 43	Fossato & Craboledda, 1981

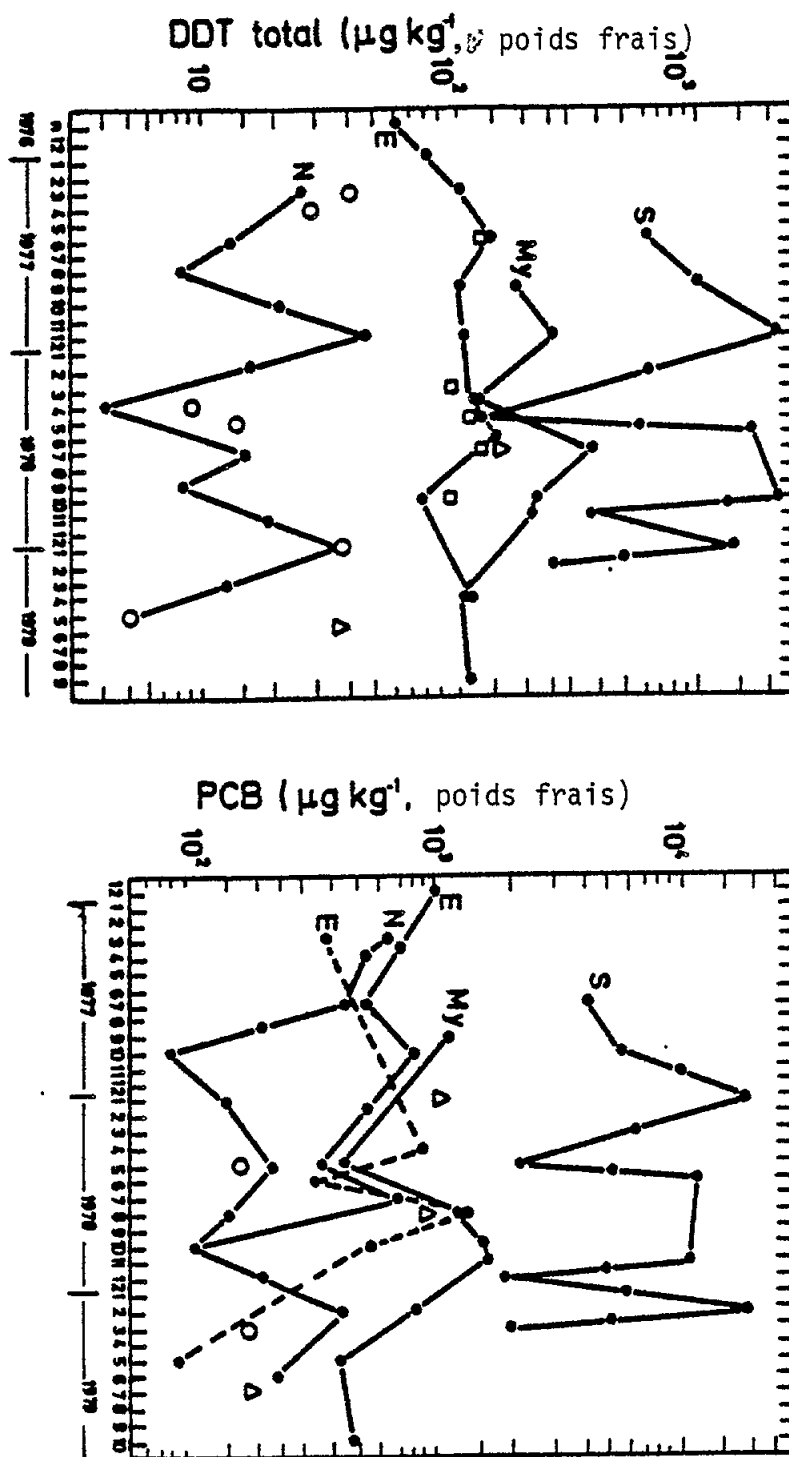


Fig. 12 Oscillations saisonnières de la concentration d'hydrocarbures chlorés dans divers organismes de la zone de Gênes: S= Sarda; My= Mytilus galloprovincialis; E= Engraulis encrasicolus; N= Nephrops norvegicus

Satsmadjis et Gabrielides (1979) ont déterminé les concentrations de PCB, DDT total et d'autres hydrocarbures chlorés dans le rouget barbet du golfe Saronique. Les poissons étaient prélevés dans quatre zones à des distances variables de l'agglomération urbaine Athènes-Le Pirée. Les auteurs ont observé une relation parfaite entre les lipides (% de matière organique extractable) d'une part et les PCB, DDE, DDD et DDT total d'autre part. Pour le DDT, le coefficient de corrélation s'établissait à 0,88. Les niveaux de résidus ont semblé croître en fonction de la longueur du poisson et de sa teneur en lipides.

L'analyse statistique de leurs données a permis de mettre en évidence l'influence marquée du principal émissaire d'eaux usées d'Athènes sur le niveau des hydrocarbures chlorés chez le rouget barbet prélevé dans le golfe Saronique (Voutsinou-Taliadouri et Satsmadjis, 1982). Les concentrations des principaux hydrocarbures chlorés (PCB, DDE, DDT, DDD) ont accusé une chute spectaculaire à partir des zones proches de l'émissaire par comparaison avec les zones qui en sont distantes, ce qui incite à penser que Mullus barbatus fixe aisément les composés, soit à travers ses branchies soit à travers la nourriture au fond de la mer. Les lipides (extraits par l'hexane) semblent jouer un rôle important dans la rétention des résidus organochlorés par Mullus barbatus.

Les résidus de DDE, DDT et des PCB ont été déterminés dans Mugil auratus (Salihoglu et al., 1981) Mullus barbatus, Mullus surmuletus et Upeneus moluccensis (Bastürk et al., 1980) provenant du littoral turc de la Méditerranée orientale. La concentration du DDT total dans tous les échantillons de biotes analysés n'étaient pas fonction de la matière organique extractable. En recourant à la méthode des moindres carrés, les valeurs moyennes du DDT total pour trois espèces différentes de poisson ont été reportées en fonction du % de matière organique extractable. Il ressort de la fig. 13 que l'on a obtenu une relation linéaire (coefficient de corrélation: 0,83; écart type: $\pm 1,1$).

5.2.6 Oiseaux, mammifères et autres organismes

Il a été décelé des DDE, PCB, HCB, dieldrine et époxyde d'heptachlore dans les oeufs du goéland d'Audouin, du goéland argenté et du vautour moine recueillis en 1978 aux îles Chafarina et aux îles Baléares (Bijleveld et al., 1979). En moyenne, les plus faibles niveaux concernaient la dieldrine, l'époxyde d'heptachlore et l'hexachlorobenzène. On a relevé une différence frappante entre les niveaux moyens de DDE et de PCB relevés chez les goélands d'Audouin de la partie nord et de la partie sud de la Méditerranée occidentale. Les niveaux de DDE variaient en moyenne de 1,94 ppm (poids frais) dans le sud à 3,67 ppm dans le nord. Les niveaux moyens de polluants observés dans la partie sud de la Méditerranée occidentale semblent encore se situer dans la gamme de concentrations pour lesquelles on peut s'attendre à une reproduction normale. Il apparaît également que les niveaux moyens de PCB sont plus élevés dans la partie nord que dans la partie sud de la Méditerranée occidentale, soit respectivement 16,75 ppm et 3,82 ppm. Ces niveaux sont relativement faibles par comparaison, par exemple, avec ceux relevés dans la zone allemande de la mer du Nord et on ne dispose pas jusqu'ici d'indices selon lesquels les PCB seraient impliqués dans une réduction quelconque de la reproduction

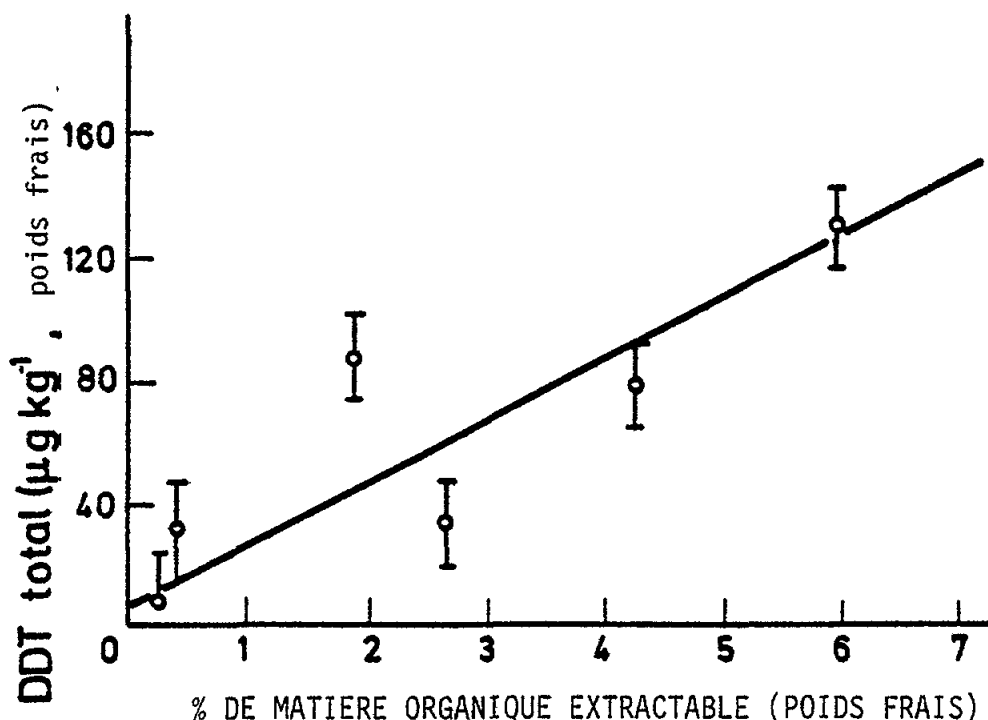


Fig. 13 DDT total dans les organismes vivants en fonction du pourcentage de matière organique extractable. L'ajustement de la courbe a été réalisé en utilisant la méthode des moindres carrés

des oiseaux. L'analyse du contenu des oeufs non éclos du vautour moine a révélé des niveaux extrêmement faibles de tous les composés organochlorés. Les différences très prononcées observées entre cette espèce terrestre et les deux espèces marines, lesquelles se trouvent toutes au bout de chaînes alimentaires, met bien en lumière la contamination du milieu marin.

Les niveaux de PCB, de DDT et de ses métabolites ont été déterminés dans le tissu de 22 dauphins Stenella coeruleoalba échoués sur la côte méditerranéenne française (Alzieu et Duguy, 1979). La teneur en organochlorés était plus élevée dans le tissu gras et le foie que dans les autres organes. Les animaux immatures, et notamment un nouveau-né, étaient davantage contaminés que les adultes. D'après certaines observations, il semblerait que la santé des dauphins puisse être menacée si le niveau de PCB au niveau du foie dépasse 20 mg kg⁻¹ de tissu lyophilisé.

L'analyse du tissu gras d'un dauphin commun (Delphinus delphis) échoué sur la côte méditerranéenne française a mis en évidence des concentrations très élevées d'organochlorés (en µg kg⁻¹ de poids sec): DDT pp' = 324.000; DDE p,p' = 75.000; DDD p,p' = 2.700; lindane = 4.000 et PCB: 700.000. Ces concentrations, et notamment celles de PCB, sont les plus fortes que les auteurs aient enregistrées jusqu'ici, et ceux-ci ont estimé qu'elles étaient vraisemblablement responsables de la mort de l'animal (Vicente et Chabert, 1978).

Arnoux et al. (1981d) ont non seulement analysé les hydrocarbures chlorés dans des moules, des poissons et des algues, mais ils ont aussi dosé ces composés dans quelques échantillons de Paracentrotus lividus

et d'Octopus vulgaris. Dans ce dernier, ils n'ont détecté que du lindane, mais dans Paracentrotus lividus ils ont trouvé des PCB et DDT à des concentrations relativement faibles.

L'analyse des pesticides chlorés et des PCB de divers tissus d'une tortue luth échouée (Dermochelys coriacea) (Vicente et Chabert, 1982) a révélé que des résidus de pesticides étaient présents, mais à des taux plus faibles que ceux décelés dans les mammifères méditerranéens.

En 1977 Mendola et al. (1977), étudiant les oeufs de six espèces d'oiseaux (dont deux seulement étaient des oiseaux côtiers) dans la région de la Camargue, ont constaté que les niveaux d'organochlorés étaient, dans l'ensemble, relativement faibles par comparaison avec ceux enregistrés dans des espèces semblables (ou voisines) de l'Europe du Nord et de l'Amérique du Nord.

Bourne et Bogan (1976; 1980) commentant leurs propres résultats et ceux d'auteurs précédents, ont conclu qu'il ne semble pas y avoir, dans l'immédiat, un motif de préoccupation quant à une éventuelle menace que ferait peser les composés organochlorés sur les oiseaux de mer en Méditerranée.

Viviani et al. (1974) ont communiqué leurs dosages des résidus de lindane, dieldrine, DDD p,p' et PCB chez des oiseaux capturés dans le delta du Pô en 1972. La mouette (Larus ridibundus) présentait les plus forts niveaux de DDT et de ses métabolites (4 ppm dans le muscle et le foie) alors que la sterne Pierre Garin (Sterna hirundo) avait le niveau le plus élevé de PCB (7,9 ppm dans le muscle de la poitrine et 8,6 dans le foie). Par comparaison avec les données de la bibliographie, les auteurs ont estimé que les oiseaux du delta du Pô n'étaient pas particulièrement contaminés par les composés organochlorés recherchés.

Des oeufs des espèces suivantes ont été analysés au cours de la période 1980/81: aigrette garzette, héron de nuit, échasse, foulque, avocette, mouette rieuse, goéland argenté, goéland railleur, sterne Pierre Garin et sterne naine provenant de trois zones situées le long du littoral italien (Renzoni et al., 1982). Pour la plupart des hydrocarbures analysés, ils ont trouvé des niveaux faibles comparativement avec d'autres zones marines du monde. Toutefois, les concentrations de PCB dans les oeufs de toutes les espèces, sauf l'avocette, l'échasse et la foulque, étaient assez élevées dans toutes les zones d'échantillonnage, ce qui donnait à penser qu'on avait affaire à une contamination étendue par les polychlorobiphényles.

Revelante et Gilmartin (1975) ont étudié la répartition des hydrocarbures chlorés dans plusieurs échantillons de Sepia officinalis et Loligo vulgaris. Les concentrations de DDT total variaient de 1 à 58 ppb poids humide, mais celles de PCB étaient plus faibles.

5.3 Remarques finales concernant les concentrations de composés organochlorés en Méditerranée

L'incertitude analytique des dosages d'hydrocarbures chlorés dans les échantillons marins rend difficiles l'évaluation et la comparaison des données des divers auteurs. Les exercices d'inter-étalonnage mettent en évidence une dispersion marquée des résultats.

Les différentes zones de la Méditerranée ont fait l'objet d'une étude très inégale. Certaines données n'ont été obtenues qu'à partir d'un ou deux sites (air, pluie, eaux usées) dans l'ensemble de la Méditerranée. Même pour certains échantillons de biotes (par ex., moules et Mullus barbatus) à propos desquels on dispose d'un grand nombre de données, la dispersion de l'échantillonnage entre les régions de la Méditerranée est fort peu homogène. On possède très peu de données sur le littoral Sud et Est de la Méditerranée, exception faite d'Israël et de la Turquie.

A titre indicatif de la "qualité" de toutes les données disponibles et de leur degré de représentativité de chaque région considérée, le tableau XXXI donne les index de concentration du DDT total et des PCB pour l'eau, le sédiment, les moules et le rouget barbet de la mer Méditerranée. Les concentrations moyennes ont été calculées en utilisant les données de la période 1970-1984 (mais surtout les années 1976-1979) obtenues par les divers groupes de recherche qui ont procédé à des publications. On observe des écarts très importants entre de nombreux index de concentration, soit par exemple seulement 300 pour l'index sédiment/eau du DDT total dans la zone IV, alors que ce même chiffre s'élève à 142.000 dans la zone VIII. De même on constate des écarts très importants en comparant des index de concentration moules/eaux: 2800 pour le DDT dans la zone IV, mais 255.000 dans la zone VIII, etc. Ces différences ne sont vraisemblablement pas seulement imputables aux problèmes analytiques mais aussi à la très large dispersion des niveaux de polluants d'une zone à l'autre, et, notamment pour les sédiments et les moules, au sein d'une même zone. On observe aussi des écarts entre les index de concentration poisson/sédiment et moules/poisson, mais ils ne sont pas aussi importants que pour les autres compartiments.

Pour se forger une certaine idée de la relation quantitative entre les zones étudiées, on a calculé un "classement de la pollution" pour les matrices suivantes: eau, sédiment, moules, Mullus barbatus, plus Engraulis encrasicolus et Thunnus thynnus. Etant donné que, même pour ces matrices relativement "courantes", il existe une dispersion considérable parmi les données, le nombre de "points" est divisé par le nombre de données par zone.

Par exemple, le DDT total dans l'eau a été dosé dans trois zones. Comme il ressort des résultats présentés, la plus forte valeur des moyennes se situe dans la zone IV. Les points sont calculés en posant $3 \times 3/9 = 1$. La seconde valeur se situe dans la zone V, et on a obtenu: $2 \times 3/9 = 0,7$, etc. Ainsi, les moules ont été analysées dans cinq zones, et les plus fortes moyennes de DDT ont été obtenues dans la zone II, d'où un nombre moyen de points égal à $5 \times 5/9 = 2,8$. Tous les calculs ont été opérés de la même façon et les résultats sont présentés selon un "classement" des niveaux de pollution, d'abord distinct pour les DDT et les PCB, puis global pour ces deux catégories de substances, comme on peut le voir sur le tableau XXXII. Il convient de souligner que pour les zones dont le classement s'échelonne de 1 à 5, la fiabilité est probablement assez satisfaisante car on dispose de nombres similaires de données sur chaque matrice.

Tableau XXXI

Index de concentration du DDT total et des PCB entre diverses matrices de la mer Méditerranée.

Zone	Sédiment/eau		Moules/eau		Poisson/eau		Moules/sédiment		Poissons/sédiment		Poisson/moules	
	DDT _{total} PCB	17,8E3	NA	14,4E3	NA	1,6E3	6,6	2,1	12,2	7,9	1,9	3,8
II	NA	17,8E3	NA	14,4E3	NA	1,6E3	6,6	2,1	12,2	7,9	1,9	3,8
III	NA	0,4E3	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
IV	0,3E3	44,3E3	2,8E3	41,7E3	4,3E3	62,6E3	8,1	0,9	12,3	14,	1,5	1,5
V	1,3E3	21,7E3	7,6E3	28,8E3	6,1E3	21,7E3	4,9	4,6	3,7	0,8	0,7	
VI	NA	21,2E3	NA	43,3E3	NA	15,0E3	3,2	2,0	1,8	0,7	0,6	0,3
VII	NA	0,9E3	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
VIII	142,2E3	10,3E3	26,7E3	255,3E3	84,4E3	28,8E3	0,2	2,5	0,6	2,8	3,2	1,1
IX	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	10,2	0,9	NA	NA
X	NA	5,5E3	NA	NA	NA	15,0E3	NA	NA	10,7	27,3	NA	NA

NA = san objet; E3 = concentrations x 10³ : sédiment - poids sec; moules et poisson (Mullus barbatus) - poids humide

6. EFFETS SUR LES ORGANISMES MARINS

6.1 DDT et ses métabolites DDE et DDD

6.1.1 Flore marine

Avec des tests réalisés à l'aide de concentrations aussi faibles que $1 \mu\text{g l}^{-1}$, on a signalé l'apparition d'une réduction de la photosynthèse dans du phytoplancton marin (Wurster, 1968). Selon Bousch et Matsumura (1975), au-dessus de $100 \mu\text{g l}^{-1}$, le DDT (et ses métabolites DDE et DDD) n'ont pas d'effets sur la croissance d'Agmellenum quadruplicatum et l'on n'observe guère de différences dans la toxicité de chacune de ces trois substances. Mosser et al. (1972) ont démontré que, sur les deux espèces qu'ils ont testées, la prédominance de Tetraselmis pseudomonas dans son antagonisme concurrentiel vis-à-vis de Dunaliella tertiolecta, même à des concentrations aussi minimes que $1 \mu\text{g l}^{-1}$, était réduite. Cette constatation semblait corroborer les conclusions auxquelles étaient parvenus Menzel et al. (1970) en cherchant à vérifier la validité de l'assertion de Wurster selon laquelle le DDT n'était pas susceptible, en général, de retentir sur la photosynthèse, mais qu'il pouvait avoir un effet sur la dominance des espèces.

6.1.2 Faune marine

Invertébrés

Bien que les ciliés ne soient pas très sensibles au DDT ou au DDE (Kookey et Keltner, 1970; Perscone et Uyttersprot, 1975), le copépode d'eaux saumâtres Nitocra spinipes est apparemment sensible au DDE (Bengtsson, 1978). Bengtsson a également signalé que la différence entre la CL50 14 j et la concentration qui occasionnait une réduction de la reproduction sur le même délai n'était seulement qu'un facteur de 2, soit une différence qui est vraisemblablement à peine significative.

Les données concernant la toxicité du DDT et du DDE vis-à-vis des mollusques incitent à penser que ces derniers ne sont tués que par des concentrations dépassant $1000 \mu\text{g l}^{-1}$ (Eisler, 1970a; Portmann et Wilson, 1971). Les données de Butler (1963) indiquent toutefois que les mollusques sont sensibles à partir de concentrations d'environ $10 \mu\text{g l}^{-1}$ (la reprise de la croissance de la coquille d'huitre était réduite). Cependant, indépendamment de la température ou du délai d'exposition, les huitres ne sont pas sensibles à des concentrations de DDT égales ou inférieures à $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$ (Butler, 1971). Un autre effet subléthal qui a servi à l'évaluation de l'impact du DDT sur les mollusques consiste en l'altération de la formation des filaments du byssus chez la moule commune (Mytilus edulis); aucun effet décelable ne s'est toutefois manifesté à $100 \mu\text{g l}^{-1}$ (Roberts, 1975). La réaction de fixation des anatifes était modifiée à des concentrations de $60 \mu\text{g l}^{-1}$, soit une valeur bien inférieure à celle qui serait létale (Meith-Avcin, 1974).

Les crustacés paraissent être gravement perturbés par des concentrations de DDT du même ordre ou moindres que celles qui affectent la reprise de croissance de la coquille d'huitre. Andryuschenko (1972), utilisant une crevette de la mer Noire, a constaté que la sensibilité de cette espèce au DDT était fortement modifiée tant par la saison que par la température. Il a signalé que

la réaction la plus sensible consistait en l'effet du DDT sur la respiration des crevettes - une réaction qu'il a pu détecter dès une concentration de $0,01 \mu\text{g l}^{-1}$. Les seules données disponibles sur la toxicité comparée du DDT et du DDE ont été communiquées par Butler (1963) pour la crevette grise, ce qui autorise à penser que, vis-à-vis des crustacés, le DDE est moins toxique que le DDT d'au moins un ordre de grandeur.

Vertébrés

Les données relatives à la CL50 à court terme pour les poissons de mer couvrent un intervalle numérique étendu et, bien que la plupart de ces données se situent dans une fourchette de 1 à $100 \mu\text{g l}^{-1}$, quelques paramètres paraissent être sensibles à des concentrations inférieures à $1 \mu\text{g l}^{-1}$ (Portmann, 1979). Cet intervalle de variation relativement large de la toxicité est imputable, selon Pritchard et al. (1973), à l'écart entre les contenus lipidiques globaux des différentes espèces et à la répartition respective des lipides dans les divers tissus de ces espèces. Le DDE est un peu moins toxique et le DDT l'est beaucoup moins que le DDT vis-à-vis des poissons de mer (Portmann, 1979). Valentine et Soulé (1973) ont constaté que l'athérinidé Leuresthes tenuis, prélevé dans des conditions in situ où il avait été exposé au DDT, était très nettement plus sensible au DDT au cours des épreuves de laboratoire que le poisson qui n'avait guère ou pas du tout d'antécédents d'exposition - soit une constatation en franche contradiction avec celle portant sur les poissons d'eaux douces/saumâtres (Dzuik et Plapp, 1973). Smith et Cole (1973) ont remarqué que le flet d'hiver, exposé à 1 ou $2 \mu\text{g l}^{-1}$ de DDT et de dieldrine associés, pondait des oeufs contenant en moyenne $2,4 \text{ mg kg}^{-1}$, et que la mortalité était en relation linéaire avec la concentration de DDT dans les oeufs. Bien que le DDT passât de la femelle dans les oeufs, il ne passait pas des mâles dans leur laitance.

Epreuves de réactions comportementales et physiologiques

Bien que les effets létaux du DDT, du DDD et du DDE paraissent se manifester assez rapidement, comme le montrait nettement la réaction de reprise de croissance de la coquille d'huitre, il se pourrait que des concentrations bien plus faibles que celles qui s'avèrent fatales altèrent les réactions physiologiques chez les invertébrés et poissons de mer (Portmann, 1979). Jowett et al. (1978) ont réalisé des épreuves in vitro concernant les effets du DDT sur l'activité ATPasique dans les branchies du crabe vert. Ils ont constaté qu'à des concentrations aussi minimes que $0,35 \mu\text{g l}^{-1}$ le système Mg^{2+} ATPase était inhibé, mais que le système $\text{Na}^+ \text{K}^+$ ATPase était légèrement stimulé. L'effet global sur l'ensemble de l'activité ATPasique était négligeable à des concentrations inférieures à $3,5 \mu\text{g l}^{-1}$. Engel et al. (1972) ont également été en mesure de déceler des effets sur certains des systèmes enzymatiques qu'ils examinaient chez une classe exposée au DDT à raison de $2 \mu\text{g l}^{-1}$ sur un délai atteignant 30 semaines. Hansen et al. (1973) ont étudié la réaction d'évitement du bouquet Palaemonetes pugio au DDT étant donné que cette espèce est importante dans la chaîne alimentaire du poisson. Ils n'ont pas enregistré de réaction franche à une concentration quelconque comprise dans la gamme $10 - 0,01 \mu\text{g l}^{-1}$, bien qu'à $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$ il y ait obtenu une preuve statistique d'un effet d'attraction. Valentine et Soulé (1973) ont étudié la stabilité

du développement des rayons des nageoires pectorales dans le frai de Leuresthes tenuis et ils ont déclaré qu'ils pouvaient détecter des différences de symétrie dès une exposition à $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$.

Les données de l'investigation des effets du DDT sur les activités enzymatiques de Mugil cephalus L. indiquent que, in vitro, le DDT a eu un effet inhibiteur statistiquement significatif ($P < 0,05$) sur la lactate-déshydrogénase du foie et sur la fumarase du muscle rouge et blanc et du foie. Un effet inhibiteur de ce type a été enregistré à 1 ppm de DDT sur la fumarase du muscle blanc et la 3-hydroxybutyrate-déshydrogénase du foie. Une influence statistiquement significative du DDT a été enregistrée in vivo sur la lactate-déshydrogénase du foie, ce qui signifie que le DDT a de puissants effets sur la chaîne respiratoire et sur le cycle de l'acide citrique. Les deux processus étaient ralentis. En outre, une diminution de l'activité de la 3-hydroxybutyrate-déshydrogénase au niveau du foie pourrait être l'indice d'un catabolisme réduit des acides gras et des glycols (Tudor et Bannister, 1979).

Des organochlorés comme le DDE o,p' et le DDE p,p' ont inhibé l'augmentation de la production de cortisone en réponse à l'ACTH si celle-ci était administrée au poisson (Mugil cephalus et Liza remada) ou additionnée au milieu pendant au moins 5 h (Yaron, 1986).

Sur Mugil cephalus, les effets du DDT in vivo ont consisté en une forte inhibition des activités enzymatiques. Il a été démontré que le DDT inhibe les activités des enzymes participant à la phosphorylation oxydative et, partant, au système ATPasique. Il est fort possible que l'inhibition des voies métaboliques in vivo intervienne grâce à une désactivation allostérique. Cela expliquerait pourquoi un ralentissement du cycle du citrate et de la chaîne respiratoire se produit au cours de l'épreuve in vivo (Muzinic et al., 1986).

El-Sebae et al. (1986) ont étudié les facteurs influant sur la toxicité aiguë et chronique du DDT et sur sa bioamplification dans la région d'Alexandrie. Dans la plupart des cas, Gambusia était plus sensible que Tilapia zillii, ce qui incite à l'utiliser comme indicateur sensible pour l'évaluation des niveaux dangereux de ces polluants.

La perméabilité du DDT à travers les branchies, la peau et la paroi intestinale est plus faible chez les poissons euryhalins (Tilapia zillii) dans l'eau douce; autrement dit, dans l'eau salée, ces poissons peuvent fixer davantage de DDT, ce qui entraîne une mortalité élevée (Saleh, 1981). Les résultats de ces épreuves ont également permis d'établir une corrélation étroite entre le taux d'absorption et la concentration du DDT dans l'environnement.

6.1.3 Oiseaux marins

Zitko (1976) a observé l'évolution de la décroissance de la concentration des résidus de DDT total dans les oeufs recueillis d'une colonie de cormorans à deux crêtes, de 1971 à 1975. La plupart des résidus se trouvaient sous forme de DDE, mais alors qu'en 1971 la concentration de ce produit s'établissait à $9,7 \text{ mg kg}^{-1}$ (poids humide), en 1973 elle avait chuté à $2,9 \text{ mg kg}^{-1}$, soit un niveau que l'auteur a estimé largement inférieur à celui susceptible d'altérer le développement des jeunes cormorans. Aux concentrations antérieures

plus fortes, le DDE se trouvait dans le poisson à moins de 0,1 mg kg⁻¹, et dans les oeufs il variait de 1,4 à 45 mg kg⁻¹. L'association du DDE à l'épaississement des coquilles d'oeuf d'oiseaux est bien établie (Portmann, 1979). Ohlendorf et al. (1978) ont procédé à une excellente revue de cette question en s'attachant plus particulièrement au cas des oiseaux marins.

L'association du DDE à l'épaississement des coquilles d'oeufs du héron (Bubulcus ibis) de l'estuaire de l'Elbe a été étudiée par Ruiz et al. (1983). Ces auteurs ont obtenu un coefficient de corrélation négative significatif ($r = -0,7$ au niveau de signification statistique $p < 0,05$ entre la concentration du DDE dans les oeufs et l'épaississement des coquilles.

6.2 Hexachlorocyclohexane

6.2.1 Flore marine

A la solubilité maximale de 1,4 mg l⁻¹, l'isomère alpha d'hexachlorocyclohexane n'a pas eu d'effets sur deux espèces pendant deux jours, et il n'en a pas eu non plus sur une espèce pendant quatre jours (Canton et al., 1978). En revanche, l'isomère gamma (lindane) s'est avéré létal pour deux espèces de phytoplancton marin à des concentrations de 4 et 8 mg l⁻¹ (Neuville et al., 1974). Dans son compte rendu des épreuves à court terme concernant les effets du lindane sur des communautés naturelles de phytoplancton, Butler (1963) fait observer que ce produit a été le moins nocif des pesticides organochlorés qu'il avait étudiés de cette manière.

6.2.2 Faune marine

On a estimé que les concentrations susceptibles d'entraîner la mort des mollusques lors d'essais relativement à court terme dépassait 10 mg l⁻¹. Même les épreuves portant sur le rendement reproducteur, habituellement l'un des paramètres les plus sensibles que l'on puisse aisément évaluer, ont indiqué des concentrations à effet qui, pour la plupart des espèces, étaient de l'ordre de 1 mg l⁻¹.

Contrairement à la toxicité comparativement faible de l'isomère alpha de l'hexachlorocyclohexane, les épreuves avec l'isomère gamma révèlent que celui-ci est très nettement plus toxique pour les crustacés (Portmann, 1979). La plupart des données indiquent que des concentrations comprises entre 0,1 et 1 µg l⁻¹ seraient létales pour diverses espèces de crevette. Les concentrations de HCH gamma auxquelles on peut s'attendre à une baisse du rendement reproducteur parmi les crustacés de mer se situent entre 0,01 et 0,1 µg l⁻¹ (Portmann, 1979). Canton et al. (1978) ont relevé que les guppys qui ont été acclimatés à une eau de pleine salinité marine n'ont pas été tués lors d'épreuves à court terme comportant une exposition à des concentrations atteignant jusqu'à 1400 µg l⁻¹ de HCH alpha. La plupart des valeurs réelles de la CL50 de HCH gamma sont comprises entre 1 et 50 µg l⁻¹ pour les poissons de mer (Portmann, 1979). Aucune des expériences communiquées portant sur des poissons et le HCH gamma ne paraît avoir été menée jusqu'à un stade où l'on pouvait relever la CL50 seuil. La plus longue épreuve n'a duré que 10 jours et a permis d'obtenir une CL50 de 1,6 µg l⁻¹ pour les choquemorts (Eisler, 1970b), ce qui pourrait indiquer que 1,6 g l⁻¹ est une valeur assez voisine de la concentration létale médiane seuil (Portmann, 1979).

El-Sebae et al. (1986) ont étudié les facteurs influant sur la toxicité aiguë et chronique du lindane et sur sa bioamplification dans des poissons de la région d'Alexandrie. Dans la plupart des cas, Gambusia s'est avérée une espèce plus sensible que Tilapia zillii.

6.2.3 Oiseaux marins

L'hexachlorocyclohexane ne paraît pas être très toxique vis-à-vis des oiseaux. Il semble aussi être assez rapidement excrété ou métabolisé par ceux-ci, si bien qu'on trouve habituellement de faibles concentrations de HCH dans les tissus et oeufs aviaires (Portmann, 1979).

6.3 Polychlorobiphényles

6.3.1 Flore marine

D'une manière générale, les PCB inhibent la croissance des plantes aquatiques à des concentrations entre 10 et 100 $\mu\text{g l}^{-1}$, mais une réduction de la photosynthèse et de la fixation du carbone peut, chez les espèces sensibles, survenir à 0,1-1,0 $\mu\text{g l}^{-1}$ (Fisher et Wurster, 1973). Les plantes poussant dans des conditions suboptimales peuvent être plus vulnérables aux atteintes dues aux PCB que les plantes poussant dans des conditions optimales.

6.3.2 Faune marine

Dalla Venezia et al. (1981) ont étudié les effets sur le copépode Tisbe bulbisetosa de suspensions d'Aroclor 1254 stabilisées par le Corexit 7664 sur une gamme de concentrations de 0,1 à 500 $\mu\text{g l}^{-1}$. Ils n'ont observé aucune mortalité parmi des adultes exposés à des concentrations de PCB atteignant jusqu'à 100 $\mu\text{g l}^{-1}$ pendant une semaine. La mortalité apparaissait avec 500 $\mu\text{g l}^{-1}$ de PCB. La mortalité cumulative était beaucoup plus élevée chez les mâles que chez les femelles: par exemple, pour des individus provenant d'échantillons témoins, les courbes de mortalité montrent que 50% des mâles mouraient au bout d'une exposition de 4 jours à 500 $\mu\text{g l}^{-1}$, alors que moins de 50% des femelles mouraient au bout d'une exposition de 10 jours. Les expériences portant sur la fécondité ont indiqué que la durée du cycle biologique complet est allongée sous les conditions de pollution; ainsi, dans des milieux pollués et dans des milieux témoins, les femelles ont produit en moyenne 0,93 et 1,26 nauplius par jour respectivement. La survie des nauplius était notablement réduite à une concentration de 1,6 $\mu\text{g l}^{-1}$ de PCB. Les auteurs en ont conclu qu'il se produit vraisemblablement une sélection parmi la population de Tisbe bulbisetosa au stade nauplius, si bien que les individus survivant tolèrent les conditions polluées aussi bien que les individus normaux tolèrent les conditions normales; d'autre part, les PCB ralentissent le cycle biologique des survivants, probablement en perturbant quelque processus métabolique.

Krsinic et al. (1979) ont été les premiers à étudier l'influence de l'huile diesel D-2 sur l'effet synergique de l'Aroclor 1242 sur l'isopode Euridice truncata. Au cours d'une série d'expériences de quatre jours, des concentrations d'huile diesel D-2 inférieures à 1 ppm mélangées à de l'Aroclor 1242 à raison de 0,2 ppb n'ont entraîné aucune mortalité. Mais à des concentrations de 10 ppm de D-2, plus de 50% des

organismes sont morts dans un délai de 48 heures; toutefois, la mortalité n'a pas augmenté quant de l'Aroclor 1242 (0,2 ppb) était ajouté.

Les invertébrés marins sont également extrêmement sensibles aux PCB. Nimmo et al. (1975) ont enregistré des manifestations toxiques entraînées par l'Aroclor 1254 chez plusieurs espèces de crevettes et d'huîtres à des concentrations de 0,1 à 12,5 $\mu\text{g l}^{-1}$ lors d'épreuves qui duraient 30 semaines.

Après avoir utilisé de l'Aroclor 1016, Hansen et al. (1974) ont fait état d'une CL50 96 h de 10,5 et 12,5 $\mu\text{g l}^{-1}$ pour deux espèces de crevette, tandis que Stahl (1979) n'a pas observé d'effets aigus de l'Aroclor 1254 sur des bernard-l'hermite à des concentrations inférieures à 30 $\mu\text{g l}^{-1}$.

De même que pour les plantes aquatiques, la toxicité des différents Aroclors vis-à-vis des invertébrés marins varie considérablement (Nebeker et Puglishi, 1974). Il a également été établi que les stades jeunes/immatures de nombreux invertébrés sont souvent plus sensibles que les stades adultes. Sous des conditions naturelles, il s'ensuit donc probablement qu'on a affaire à un cycle saisonnier de la sensibilité des populations d'invertébrés aux déchets contenant des PCB.

Les effets de l'Aroclor 1254 sur le décapode crustacé Leander (syn. Palaemon) adpersus (toxicité, bioaccumulation, consommation d'oxygène et osmorégulation) ont été étudiés par Dalla Venezia et Fossato (1986). La CL50 à 96 h variait de 10 à 100 $\mu\text{g l}^{-1}$ de PCB à 50°/oo et à 10°/oo. La consommation d'oxygène n'était pas modifiée quand les animaux étaient préalablement exposés à des PCB dans l'eau à une concentration atteignant 1 $\mu\text{g l}^{-1}$. Leander adpersus est un osmorégulateur exceptionnel et sa capacité osmorégulatrice est presque indépendante de la température et de la contamination par les PCB à une concentration de 1 ppb. La faculté qu'ont les crevettes de concentrer les PCB à partir de la nourriture a été confirmée. Toutefois, quand des moules à teneur élevée en PCB ont servi de nourriture, la fixation de PCB s'est produite dans les crevettes, mais pas à un taux proportionnel à celui de la nourriture.

Dalla Venezia et al. (1983) ont fait état des réactions physiologiques et comportementales de la moule Mytilus galloprovincialis prélevée dans le golfe de Venise. Leurs expériences comportaient une période d'acclimatation de trois jours dans de l'eau de mer propre à salinité de 34,0 + 0,5, suivie d'une période de 5 jours d'exposition à des concentrations de PCB (Aroclor 1254) variant de 10 à 1000 $\mu\text{g l}^{-1}$. On n'a enregistré aucune mort avec l'un des traitements quelconque au cours de la période totale d'expérimentation de 10 jours. Les moules ont gardé une activité normale dans toutes les suspensions de PCB, mais on a observé des pieds anormalement allongés à une concentration de PCB de 100 $\mu\text{g l}^{-1}$. Des concentrations de 10 $\mu\text{g l}^{-1}$ d'Aroclor 1254 n'ont pas entraîné d'effets sur la consommation d'oxygène dans un délai de 5 jours d'exposition. Cependant, à des concentrations égales ou supérieures à 100 $\mu\text{g l}^{-1}$, on a enregistré une augmentation significative de la consommation d'oxygène.

La plupart des espèces et stades vitaux des poissons sont sensibles aux PCB. Foe et al. (1978) ont calculé que la CL50 à 30 j chez des têtes de boule exposées à de l'Aroclor 1260 s'établissait à $3,3 \mu\text{g l}^{-1}$, contre $4,7 \mu\text{g l}^{-1}$ pour l'Aroclor 1248. Bien que la reproduction soit survenue à des concentrations aussi importantes que $3 \mu\text{g l}^{-1}$, on a relevé une réduction de 20% de la biomasse des poissons de seconde génération exposés à des niveaux beaucoup plus faibles ($0,1 \mu\text{g l}^{-1}$). Cette réduction était principalement due à la mort des larves peu après éclosion. Une sensibilité accrue des stades jeunes est très répandue parmi les poissons. Nebeker et al. (1974) ont fait part d'une CL50 à 96 h de $15 \mu\text{g l}^{-1}$ pour des têtes de boules récemment écloses exposées à de l'Aroclor 1242 et de $300 \mu\text{g l}^{-1}$ pour celles âgées de 3 mois.

Les PCB constituent de puissants inducteurs des oxygénases à fonction mixte dans divers organismes marins (Duinker et Boon, 1985). De faibles niveaux de ces systèmes enzymatiques sont constamment présents, mais ils peuvent être accrus par la présence de certaines produits xénobiotiques. Les mélanges de PCB agissent également comme substrat destiné à être hydroxylé, mais le plus souvent ils induisent seulement les systèmes, ce qui a pour conséquence d'accroître ou d'altérer le métabolisme d'autres composés. Une activité accrue des systèmes d'oxygénases à fonction mixte dans les organismes marins sous l'effet des PCB a également été démontrée dans des conditions in situ chez des poissons et des invertébrés.

6.3.3 Oiseaux marins

Les PCB ont été incriminés dans la réduction de l'épaisseur des coquilles d'oeuf de gibier d'eau au cours d'expériences de laboratoire (Heseltine et al., 1981). Bien qu'une réponse comparable soit susceptible de se produire sous des conditions naturelles, il n'a pas été possible de distinguer les effets des PCB de ceux des DDT sur l'épaisseur des coquilles d'oeuf. Il est toutefois avéré que les résidus de PCB dans les oeufs d'oiseau ont récemment diminué de concentration sur de vastes zones géographiques. L'ingestion de PCB peut également entraîner un oedème généralisé et un hypopéricarde chez les oiseaux.

D'autres altérations pathologiques comprennent: hypertrophie et lésions des reins et du foie, hémorragies internes et atrophie splénique. L'exposition à des niveaux inférieurs à ceux provoquant une toxicité aiguë peut entraîner une augmentation de la sensibilité aux infections virales.

6.4 Hexachlorobenzène

Le fait que l'hexachlorobenzène serve avant tout de fongicide pour le blé et qu'il soit peu soluble dans l'eau explique peut-être qu'on ne se soit guère préoccupé de la toxicité de ce produit à l'égard des organismes aquatiques (Portmann, 1979). Par exemple, il ne semble pas qu'on ait jamais tenté d'évaluer l'impact potentiel du HCB sur la flore marine. La quantité de travaux consacrés à l'action du produit sur la faune marine est également très restreinte. Les épreuves réalisées relativement à court terme par Parish et al. (1974) sur des invertébrés indiquent que, du moins sur un bref délai d'exposition, la crevette rose et le bouquet Palaemonetes pugio sont plus sensibles que le

poisson, puisqu'on a respectivement enregistré des mortalités de 33 et 10% aux plus fortes concentrations d'exposition pour chaque espèce, à savoir 0,67 et 17 $\mu\text{g l}^{-1}$. Aux plus faibles concentrations d'exposition, soit 0,67 et 1,87 $\mu\text{g l}^{-1}$, on n'avait toujours aucun indice selon lequel le taux de fixation était en train de s'accroître; à 0,06 et 0,15 $\mu\text{g l}^{-1}$, ce taux avait presque certainement atteint un plateau dans tous les tissus à l'exception éventuelle du foie. Comme toutes ces concentrations n'ont pas entraîné d'effets pathologiques, elles peuvent être légitimement considérées comme n'entraînant aucun effet chez le poisson adulte.

Laseter et al. (1976) se sont efforcés d'établir un rapport entre les résultats de leurs essais avec le HCB en laboratoire et les niveaux qui étaient associés à des effets nocifs sur le terrain. Les travaux de laboratoire semblaient indiquer qu'une concentration de 1 à 5 $\mu\text{g l}^{-1}$ serait dénuée d'effets mais qu'à des niveaux de cet ordre l'accumulation par les poissons pourrait atteindre 10 mg kg⁻¹. En pratique, ils ont trouvé la plupart des espèces présentes sur le terrain à des concentrations comprises entre 2 et 20 $\mu\text{g l}^{-1}$ mais ont constaté que la concentration chez les poissons était bien plus faible qu'on ne l'avait prévu. Il faut peut-être l'attribuer à la biodisponibilité plus faible du HCH dans les conditions prévalant sur le terrain en raison de la forte adsorption sur les matières particulaires et les sédiments. Ainsi, pour le poisson, des concentrations de l'ordre de 1 $\mu\text{g l}^{-1}$ sont probablement inoffensives, alors que pour les crustacés la concentration inoffensive devrait se situer autour de 0,1 $\mu\text{g l}^{-1}$.

6.5 Les drines (aldrine, dieldrine et endrine)

L'Université de Malte (Saliba et Axiak, 1986) a mené des travaux de recherche concernant les effets de l'aldrine et de la dieldrine sur les mollusques adultes Monodonta articulata provenant des eaux côtières de Malte. Les résultats ont indiqué que, jusqu'à 5 mg l⁻¹, la teneur de l'eau de mer en aldrine et en dieldrine n'exerçait pas d'effets patents sur la propriété qu'à l'hémocyanine de fixer le cuivre. Etant donné que cette propriété intervient dans le processus de la fixation d'oxygène, il s'ensuit que ces pesticides n'ont aucun effet sur le transport d'oxygène chez les animaux où celui-ci est assuré par l'hémocyanine.

Butijn et Koeman (1977) ont procédé à une revue complète de la bibliographie disponible sur la toxicité des drines. Ils en ont conclu que, chez la plupart des espèces, la dieldrine était plus toxique que l'aldrine et que l'endrine comportait généralement une toxicité similaire ou légèrement supérieure à celle de la dieldrine. Comme l'aldrine est aisément convertie en dieldrine dans le milieu aquatique et dans les organismes marins, et comme il ne semble pratiquement pas exister de communications sur les concentrations d'aldrine dans la région méditerranéenne, cette évaluation des données toxicologiques relatives aux drines se borne donc aux données ayant trait à la dieldrine.

Des épreuves de CL50 à court terme (96 h) menées sur des poissons marins et estuariens indiquent que la concentration létale de la dieldrine pour ces espèces tourne habituellement autour de 10 $\mu\text{g l}^{-1}$, avec un minimum de 1 $\mu\text{g l}^{-1}$ (Butijn et Koeman, 1977). Cette revue de Butijn et Koeman (1977) incite également à penser que les coquillages

(mollusques) sont moins sensibles à la dieldrine que les poissons, mais que les crustacés pourraient l'être un peu plus. Les auteurs signalent que l'index de concentration poisson/eau est environ égal à 6×10^4 . D'après leurs conclusions générales, le niveau non toxique de la dieldrine pour toutes les espèces de poisson s'établit à $0,001 \mu\text{g l}^{-1}$, mais pour l'ensemble de l'environnement et à des fins de protection on peut légitimement retenir une valeur de $0,05 \mu\text{g l}^{-1}$. Un examen des données (Craig, 1977; Shannon, 1977; Butijn et Koeman, 1977) sur lesquelles Butijn et Koeman ont fondé leurs conclusions indique que le chiffre de $0,001 \mu\text{g l}^{-1}$ qu'ils ont retenu correspond à une valeur très prudente et qu'une concentration moyenne de $0,05 \mu\text{g l}^{-1}$ ou même de $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$ ne devrait vraisemblablement pas entraîner d'effets largement décelables.

6.6 Heptachlore et époxyde d'heptachlore

Il semble qu'on ait mené fort peu de travaux pour étudier la toxicité de l'heptachlore et de l'époxyde d'heptachlore vis-à-vis du phytoplancton marin, et les concentrations signalées pour s'être accompagnées d'effets varient sur une gamme décroissante allant de 1 mg l^{-1} (qui entraîne une inhibition presque complète de la productivité) (Butler, 1963) jusqu'à une valeur aussi basse que $1 \mu\text{g l}^{-1}$ (qui a tué trois espèces de phytoplancton) (Konar, 1970).

Portmann (1979) a examiné les données disponibles sur la toxicité de l'heptachlore et de l'époxyde d'heptachlore à l'égard des organismes marins; il s'est aperçu que, selon la plupart des épreuves de létalité à court terme communiquées, on avait obtenu des valeurs de la CL50 pour le poisson qui étaient comprises entre 10 et $100 \mu\text{g l}^{-1}$. Cependant, dans leur majorité, ces épreuves de toxicité portaient sur les concentrations dosées. D'après les travaux de Schimmel et al. (1976), les concentrations létales vraies tournent probablement autour de $1 \mu\text{g l}^{-1}$, ou, à long terme, autour d'une valeur aussi faible que $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$. Les études menées par ces mêmes auteurs suggèrent qu'il pourrait s'agir là de la plus faible concentration susceptible de léser les crustacés. En se fondant en grande part sur ces résultats, Portmann (1979) a avancé, comme concentration dénuée de tout effet de l'heptachlore et de l'époxyde d'heptachlore, une valeur de $0,01 \mu\text{g l}^{-1}$. L'index de concentration organismes marins/eau de mer pour l'heptachlore et l'époxyde d'heptachlore est relativement faible pour les invertébrés, selon Schimmel et al. (1976), et il varie de $x 200$ à $x 700$, mais il est très nettement plus élevé chez le poisson (maximum d'environ $x 10.000$).

7. EVALUATION DU RISQUE

Dans la section qui s'ouvre ici, on procède à une comparaison des concentrations susceptibles d'être nocives soit pour les organismes marins soit pour l'homme avec les concentrations qui ont été relevées dans l'environnement méditerranéen. Le risque d'effets nocifs pour les organismes marins est relié aux concentrations dans l'eau. Cette approche simplificatrice peut se justifier pour deux raisons. Primo, l'introduction dans la chaîne alimentaire dépend dans une certaine mesure de la concentration de la substance dans l'eau et c'est, en fin de compte, ce premier stade qui détermine jusqu'à l'exposition des prédateurs. Secundo, il serait impossible, à l'heure actuelle, de

définir d'autres paramètres d'exposition pour l'écosystème marin complexe. L'exposition de l'homme aux organochlorés est également complexe (à partir de l'atmosphère, de la boisson, des aliments, du métier exercé), mais on n'envisagera ici que le risque éventuel que peuvent comporter les produits comestibles de la mer pour la santé des consommateurs. L'évaluation de l'un et l'autre risques se heurte aux problèmes courants posés aussi bien par l'échantillon que par l'exactitude et la précision des analyses, ce qui rend difficile le dépistage de tendances et la comparaison des données.

La comparaison des concentrations de PCB déterminées en 1974-1978 et en 1978-1982 dans l'eau, les planctons et les sédiments de la mer Méditerranée a permis d'enregistrer une certaine diminution (tableau XXI), mais il semble que les concentrations de PCB dans Mytilus galloprovincialis se soient en fait accrues de 1975 à 1979 en mer Egée (fig. 11). Bien que certaines données évoquent une baisse des niveaux de DDT (fig. 10), celle-ci n'est pas cohérente (fig. 11) et il se pourrait que cette évolution traduise les changements survenus dans les techniques d'échantillonnage et d'analyse. Ainsi, les variations saisonnières des concentrations de DDT et de PCB dans Sarda sarda, Engraulis encrasicolus, Nephrops norvegicus et Mytilus galloprovincialis peuvent correspondre à un ordre de grandeur (fig. 12). Somme toute, ces changements dans les concentrations sont équivoques pour ces deux types d'organochlorés et cette ambiguïté indique à elle seule soit que les apports de DDT et de PCB sont restés inchangés soit que la diminution n'a pas été suffisante pour entraîner des réductions systématiques dans les moules, les crustacés ou les poissons. Il existe encore moins de données pour les organochlorés qui sont présents à des niveaux inférieurs à ceux du DDT et des PCB.

7.1 Risque pour les organismes

7.1.1 Concentrations dans l'eau et dans les sédiments

Les moyennes régionales des concentrations aquatiques de DDT, PCB et HCH ont été le plus souvent inférieures à 10 ng l^{-1} , bien que les concentrations de DDT et de PCB aient parfois atteint ou dépassé 100 ng l^{-1} . La concentration maximale de PCB s'est située autour de 550 ng l^{-1} . Seules quelques valeurs sont disponibles pour la dieldrine, et elles montrent que la concentration dans l'eau est en dessous de 1 ng l^{-1} (tableau XVIII). Dans les sédiments, la concentration de PCB est plus forte que celle de DDT, soit 40 et $20 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ poids sec respectivement. Seules quelques valeurs sont disponibles pour le HCB et la dieldrine. Dans deux zones, la concentration de HCB était de l'ordre de $10 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$, et celle de dieldrine, qui n'a été déterminée que dans une seule zone, s'établissait à $0,1 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ poids sec seulement (tableau XXII).

7.1.2 Evaluation du risque

7.1.2.1 DDT

Un grand nombre de travaux ont été réalisés pour établir les niveaux de DDT qui pourraient être nocifs pour les organismes marins, et on a affaire à une étendue considérable de la gamme de concentrations signalées comme entraînant une mortalité dans pratiquement tous les groupes d'espèces. Il a été relevé que le

phytoplancton était altéré par des concentrations de $1 \mu\text{g l}^{-1}$, mais des crustacés ont été tués dans des concentrations de $10 \mu\text{g l}^{-1}$ et ils sont subis des effets sublétaux dans des concentrations aussi faibles que $0,01 \mu\text{g l}^{-1}$. La gamme de concentrations citées comme affectant les poissons est comprise entre $0,1$ et $1 \mu\text{g l}^{-1}$. Ces chiffres incitent à penser que des concentrations inférieures à environ $0,01 \mu\text{g l}^{-1}$ ne sont guère susceptibles d'occasionner des effets graves à des peuplements d'espèces marines. La valeur sus-mentionnée coïncide avec la concentration que Portmann (1979) a évaluée comme dénuée de tout effet en se fondant sur une revue détaillée de la documentation internationale. L'objectif de qualité du milieu fixé par la Communauté européenne est de 10 ng l^{-1} pour le DDT pp et de 25 ng l^{-1} pour le DDT total.

Les concentrations de DDT relevées dans les organismes marins sont, comme on pouvait s'y attendre, notablement plus élevées que dans l'eau de mer, mais la comparaison des concentrations maximales observées de manière caractéristique dans les espèces méditerranéennes indique qu'elles sont nettement inférieures aux concentrations signalées pour s'accompagner d'effets sur la reproduction et d'autres effets sublétaux. Bon nombre d'indices ont laissé entrevoir, dans le passé, que le DDT ou son métabolite DDE sont associés à une déficience du rendement reproducteur des oiseaux marins en raison d'un épaissement de la coquille de leurs oeufs. Toutefois, les concentrations liées à ce phénomène étaient assez élevées, et aucun élément de présomption n'autorise à avancer que les populations d'oiseaux marins de la Méditerranée sont à risque, ou que leurs effectifs sont en déclin.

7.1.2.2 HCH

Les concentrations les plus faibles citées pour avoir entraîné des effets chez les poissons sont de $1,6 \mu\text{g l}^{-1}$, alors que les crustacés paraissent être légèrement plus sensibles. La Communauté européenne est convenue que l'objectif de qualité du milieu pour le HCH total devrait être fixé à 20 ng l^{-1} et que cette concentration devrait assurer l'absence de tout effet nocif pour les espèces marines. Il s'agit là d'une concentration qui est environ le double de celle normalement signalée dans les eaux de la mer Méditerranée.

Par comparaison avec la plupart des autres pesticides organochlorés, le HCH est relativement soluble dans l'eau et il n'est donc pas aussi nettement accumulé par les organismes que d'autres composés chlorés comme le DDT. Un index de concentrations égal à x 1000 est vraisemblablement proche du maximum rencontré (présent rapport; et Portmann, 1979). Sur cette base, on pourrait s'attendre à ce que les concentrations caractéristiques de HCH relevées dans les poissons de mer ($<20 \mu\text{g kg}^{-1}$) soient associées à des concentrations dans l'eau de mer inférieures à 20 ng l^{-1} , ce qui paraît en fait être le cas. On ne considère généralement pas que le HCH comporte un risque pour les espèces aviaires ou les mammifères marins dans d'autres parties du monde. Il n'y a aucune raison de supposer que les niveaux actuels de HCH présentent un risque quelconque pour les oiseaux ou mammifères marins en Méditerranée.

7.1.2.3 PCB

Les données toxicologiques disponibles et dont il a été fait état à la section 6.3 indiquent que la toxicité des PCB diffèrent quelque peu selon leur formulation. Il apparaît également que, sur le terrain, le profil des résidus effectivement présents dans les eaux et les biotes marins n'est pas rigoureusement analogue à l'une des formulations quelconque, ce qui rend assez difficile une évaluation précise des risques encourus par les organismes marins. Toutefois, il apparaît que la concentration de PCB à l'état de formulation, susceptible d'être létale à court terme pour les organismes marins est d'environ $500 \mu\text{g l}^{-1}$ et que le plus faible effet enregistré soit en rapport avec la survie larvaire à $1,6 \mu\text{g l}^{-1}$. Des effets sublétaux ont été enregistrés à des niveaux d'environ $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$ ou 100ng l^{-1} . Ce sont là des valeurs bien supérieures à la concentration susceptible d'être relevée à l'heure actuelle dans le milieu marin, ce qui autorise à penser que, du moins en ce qui concerne les poissons et les mollusques marins, le risque est minime.

Les concentrations de PCB dans les poissons et mollusques marins sont notablement plus élevées que dans l'eau de mer en raison de la nature lipophile de ces substances. Les concentrations relevées de manière courante s'échelonnaient de 50 à $500 \mu\text{g kg}^{-1}$ mais on a parfois enregistré des concentrations bien plus élevées, pouvant atteindre jusqu'à $10.000 \mu\text{g kg}^{-1}$ (tableau XXIX). Selon des indices recueillis dans d'autres parties du monde, ces concentrations maximales pourraient s'accompagner d'effets sur les mammifères marins (ICES, 1988) et peut-être sur les oiseaux marins, bien que pour ces derniers le lien soit plus fragile.

7.1.2.4 HCB

D'après le nombre restreint de données toxicologiques, il semble que des concentrations de 100ng l^{-1} ne s'accompagnent d'aucun effet pathologique sur les espèces marines. Ce chiffre est très supérieur aux concentrations apparemment susceptibles d'être relevées dans les espèces méditerranéennes, ce qui permet de penser qu'il n'y a pas lieu de se préoccuper d'un impact potentiel du HCH sur les organismes marins.

7.1.2.5 Drines

Les seules données toxicologiques recueillies à propos d'espèces méditerranéennes indiquent simplement qu'une concentration de 5mg l^{-1} n'altère pas la capacité de transport d'oxygène des mollusques bivalves. Dans un rapport de Butijn et Koeman (1977) où la documentation internationale sur les trois drines est passé en revue, il apparaît que l'on a pu retenir une concentration de 5ng l^{-1} comme dépourvue de tout effet, bien que la valeur effectivement proposée pour l'aldrine et la dieldrine fût de 1ng l^{-1} . La Communauté européenne n'est pas encore parvenue à un accord sur une norme de qualité du milieu pour les espèces marines, mais elle a proposé, pour l'ensemble des trois drines, une concentration totale de 30ng l^{-1} , une concentration de 10ng l^{-1} pour l'aldrine ou la dieldrine séparément, et de 5ng l^{-1} pour l'endrine. Ces valeurs paraissent être supérieures à celles actuellement communiquées pour les eaux méditerranéennes. Sur la base des données restreintes disponibles, il semble par conséquent

peu probable que les niveaux actuels de drines en Méditerranée puissent exercer des effets adverses sur les organismes marins. Il semble tout aussi improbable que les mammifères marins ou les oiseaux de mer soient à risque.

7.1.2.6 Heptachlore

On a avancé que la concentration dénuée de tout effet pour l'ensemble des espèces marines était comprise entre 10 et 100 ng l⁻¹, soit des valeurs qui paraissent bien supérieures à celles susceptibles d'être rencontrées en Méditerranée. Si tel est bien le cas, il n'y a pas lieu de se préoccuper des niveaux actuels, mais à vrai dire la base de données est très réduite. Par conséquent, il serait malavisé d'accorder un grand crédit à cette conclusion.

7.2 Risque pour l'homme

7.2.1 Concentrations dans les moules, les crustacés et les poissons

La concentration de PCB dans les produits de la mer dépassait de manière régulière celle de DDT. Dans les moules, une concentration de DDT égale à 47 µg kg⁻¹ était associée à une concentration de PCB égale à 236 µg kg⁻¹ (tableau XXV). Dans les crustacés, 1,7 - 10,2 µg DDT kg⁻¹ étaient associés à 21 - 157 µg PCB kg⁻¹ et à 0,2 - 2,35 µg HCH kg⁻¹ (tableau XXVI). Dans le poisson, les concentrations de ces trois organochlorés suivaient le même ordre. Pour le rouget barbet (Mullus barbatus) prélevé dans diverses zones de la Méditerranée, la moyenne des moyennes par zone s'établissait respectivement à 64 µg kg⁻¹ pour le DDT, à 187 µg kg⁻¹ pour les PCB et à 4,0 µg kg⁻¹ pour le HCH. Les chiffres correspondants pour l'anchois étaient: 38, 128 et 9,8 µg kg⁻¹. Dans diverses espèces, y compris le thon (Thunnus thynnus), l'ordre de succession était le même. La concentration de la dieldrine était du même ordre que celle du HCH. Dans le rouget barbet, pour une variation des concentrations de DDT de 4 à 85 µg kg⁻¹, la variation correspondante de la dieldrine était de 0,1 à 1,6 µg kg⁻¹. Dans une même zone de la Méditerranée (zone VI), il n'y avait guère de différences entre le rouget barbet, l'anchois et le thon. Dans diverses espèces de poisson groupées ensemble, les moyennes, à une exception près, étaient similaires. L'exception concernait une valeur de 1.756 µg PCB kg⁻¹ dans la zone II. La concentration du HCB dans le poisson se situait dans une gamme comprise entre 0,1 à 1,0 µg kg⁻¹ (tableau XIX).

La Marine Biological Association du Royaume-Uni (1988) fournit quelques valeurs pour l'aldrine, la dieldrine, le chlordane et l'heptachlore (ou 3-chlordane) dans le poisson:

Aldrine ou dieldrine

rouget barbet (<u>Mullus barbatus</u>), Israël	2,3 µg kg ⁻¹
" " golfe Saronique, Grèce	17,0 µg kg ⁻¹
brème (<u>Sargus vulgaris</u>), baie d'Abou Kir, Egypte	20 µg kg ⁻¹

Chlordane

sprat (<u>Sprattus sprattus</u>), Port Saïd, Egypte	108 µg kg ⁻¹
---	-------------------------

Heptachlore

pandora (<u>Pagellus erythrinus</u>), baie d'Abou Kir, Egypte	5,3 $\mu\text{g kg}^{-1}$
rouget barbet, golfe Saronique, Grèce	0,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$
" " golfe Pagasitique, Grèce	0,1 $\mu\text{g kg}^{-1}$

7.2.2 L'exploitation des données pour les estimations d'apport

Les données présentées dans les tableaux du présent document font ressortir d'importantes variations dans les teneurs en organochlorés des poissons, moules et crustacés d'une même zone. On relève, de façon caractéristique, que la valeur maximale est 2 à 4 fois plus élevée et la valeur minimale 3 à 10 fois plus faible que la moyenne. Bien que les moyennes par zone divergent, les variations entre zones ne sont pas plus accusées que les variations au sein d'une même zone. Ces variations peuvent avoir des causes diverses et s'expliquer par des différences dans la pollution et le choix des sites d'échantillonnage. Il est très probable que le poisson capturé près des estuaires de cours d'eau charriant des déchets agricoles et industriels contient davantage d'organochlorés que le poisson capturé à distance du principal apport local. Si l'on admet que le choix des sites est a priori orienté vers les zones polluées, les valeurs moyennes sont des surestimations des concentrations dans les produits de la mer. Un biais de cet ordre est vraisemblable, car une zone polluée sollicite davantage l'attention qu'une zone relativement propre. Ce point est illustré par l'exemple suivant: les sept sources de données retenues pour l'aldrine par les services Bibliothèque et Information de la Marine Biological Association du Royaume-Uni (1988) portent sur les sites suivants: baie de Valparaiso (Chili), baie de Conception (Chili), Port-Saïd (Egypte), baie d'Abou Kir (Egypte), mer Caspienne, estuaire de la Tamise (Royaume-Uni) et littoral méditerranéen d'Israël. Il y a de grandes chances pour que les données présentées dans le rapport en question soient biaisées en faveur des zones fortement polluées et que, partant, les moyennes réelles (non biaisées) soient plus faibles que les moyennes relevées. Toutefois, même si cette hypothèse s'avère exacte, la gamme des variations relevées peut couvrir tout l'éventail des concentrations.

7.2.3 Estimations de l'apport quotidien

Aux fins d'évaluation du risque, on fixera les valeurs suivantes faible, moyenne et élevée de concentration dans le poisson et les mollusques: 8, 50 et 150 $\mu\text{g kg}^{-1}$ pour le DDT; 25, 150 et 450 pour les PCB; et 1,0, 6,0 et 18 pour le HCH. La valeur pour le HCH peut s'appliquer aux drines (aldrine, dieldrine), tandis que pour le HCB et l'heptachlore on retiendra les valeurs correspondantes de 0,1, 1,0 et 10,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$. Le risque sera calculé pour trois profils de consommation de produits de la mer: un seul repas à base de produits de la mer par semaine (20 g jour⁻¹), trois repas par semaine (60 g jour⁻¹) et un repas par jour (150g jour⁻¹). Ainsi, étant donné les variations dans les concentrations et la consommation alimentaire, l'évaluation du risque accusera des différences d'exposition allant jusqu'à 120 fois.

7.2.4 Risque en rapport avec les apports quotidiens admissibles

L'apport quotidien admissible exprime la dose, exprimée en fonction du poids corporel, d'une substance qui peut être tolérée sur une durée de vie sans risque appréciable pour la santé. La dose de départ est habituellement le "niveau dénué de tout effet adverse" estimé lors d'études toxicologiques à 90 jours chez l'animal et extrapolées à l'homme avec une certaine marge de sécurité (WHO, 1987a). Les apports quotidiens admissibles recommandés par la FAO/OMS pour un poids corporel de 70 kg sont les suivants: dieldrine + aldrine, 7 µg; heptachlore, 350 µg (FAO/OMS, 1971); DDT, 350 µg; HCH, 700 µg (FAO/OMS, 1979). Comme l'apport de 420 µg retenu pour le HCB a été jugé trop élevé et abrogé (FAO/OMS, 1979), le tableau XXXIII indique le dixième de cette valeur abandonnée, mais au titre de valeur arbitraire. Pour les PCB, aucun apport quotidien n'a été proposé par la FAO/OMS. La valeur indiquée pour les PCB sur le tableau XXXIII correspond à l'apport quotidien admissible calculé sur la base de l'accident de Yusho au Japon (Kolbye, 1983).

Le tableau XXXIII indique comment la consommation de poisson contenant plusieurs fois les concentrations moyennes des organochlorés recensés contribue à l'apport quotidien admissible de gros consommateurs de poisson. Le taux de contribution varie de 0,4 à 38,5%. La contribution des aldrine + dieldrine et PCB à leur apport quotidien admissible est la plus forte, alors que celle du HCH et de l'heptachlore n'atteint pas le taux de 1%. Comme des études de consommation alimentaire indiquent que l'apport quotidien d'aldrine et de dieldrine peut atteindre la valeur de l'apport admissible (IARC, 1974), la consommation d'un repas à base de poisson contenant 18 µg "drines" peut élever l'apport au-dessus du niveau admissible. Dans la plupart des pays industrialisés, l'apport quotidien de PCB dans l'alimentation n'est habituellement pas inférieur à 5 µg et supérieur à 100 µg, le poisson étant inclus dans cette évaluation (WHO, 1976). Mais indépendamment de tout autre source de "drines" ou de PCB, la consommation quotidienne de 500 g de poisson contenant 18 µg drines kg⁻¹ ou 450 µg PCB kg⁻¹ entraîne un apport dépassant le niveau admissible. En revanche, la consommation trois fois par semaine de poisson moyennement contaminé n'entraîne que 10 à 15% des apports quotidiens admissibles de drines et de PCB.

7.3 Apport quotidien et niveau admissible de risque cancérigène

Bien qu'aucun des organochlorés recensés sur le tableau XXXIII n'ait fourni des indices suffisants d'un pouvoir cancérigène chez l'homme (Groupe I), ce pouvoir est bien établi chez l'animal pour l'ensemble d'entre eux. On dispose d'un nombre suffisant de données de cancérogénicité animale expérimentale pour les DDT, HCB, HCH et PCB, et d'un nombre restreint pour l'aldrine, la dieldrine et l'heptachlore. Il est généralement admis que, en l'absence de données suffisantes concernant l'homme, il est biologiquement plausible et prudent de considérer que les produits pour lesquels on possède des preuves suffisantes de cancérogénicité en expérimentation animale sont susceptibles de présenter un risque cancérigène pour l'homme (IARC, 1987). Ainsi, bien que les données établissant une cancérogénicité pour l'homme soient restreintes pour les PCB et insuffisantes pour le DDH, le HCB et le HCH, ces quatre organohalogénés doivent être traités comme des cancérigènes potentiels pour l'homme. Néanmoins, comme les

Tableau XXXIII

Comparaison des valeurs de l'apport quotidien admissible avec
l'apport quotidien de gros consommateurs de poisson
(150 g de produits de la mer j^{-1}).

Apport quotidien admissible $\mu\text{g } 70 \text{ kg}^{-1}$	Concent. dans le poisson $\mu\text{g kg}^{-1}$	Apport quotidien de gros consommateurs $\mu\text{g kg}^{-1}$ en % de l'A.Q.A.		
aldrine				
+				
dieldrine	7	18	2,7	38,5
DDT	350	150	22,5	6,4
HCB	42	10	1,5	3,6
HCH	700	18	2,7	0,4
heptachlore	350	10	1,5	0,4
PCB	200	450	67,5	33,8

Les A.Q.A. pour le HCH et les PCB ne sont pas des recommandations
FAO/OMS. Se reporter au texte.

données d'expérimentation animale concernant l'aldrine, la dieldrine et
l'heptachlore ne peuvent être interprétées comme démontrant l'existence
ou l'absence d'une cancérogénicité, l'évaluation du risque ci-après
incluera également ces trois organochlorés.

Il existe un écart très important entre les valeurs fixées par la
FAO/OMS pour l'apport quotidien admissible et l'apport quotidien
garantissant que le risque sur la durée de vie imputable à un
organochloré cancérigène ne dépasse pas le niveau admissible. Selon
l'OMS (1987b), le risque est admissible s'il n'y a pas plus d'un
habitant sur 100.000 (risque 10^{-5}) contractant un cancer à la suite de
l'exposition sur la durée de vie à un cancérigène. Le choix de 10^{-5}
comme niveau de risque admissible ou de référence a reposé sur un
postulat arbitraire ou "par défaut".

Comme les expérimentations chez l'animal sont menées avec des
doses beaucoup plus importantes que celles auxquelles devrait être
exposée une population humaine, l'évaluation du risque sur la base de
ces expérimentations nécessite une extrapolation non seulement d'une
espèce à l'autre mais aussi des fortes doses aux faibles doses. Aux
fins de cette extrapolation, l'OMS a adapté le modèle séquentiel
linéarisé. Ce modèle utilise assez de constantes arbitraires pour être
en mesure de s'ajuster à presque toutes les données dose-effet à
accroissement monotone, et il comporte une procédure d'estimation de la
plus importante pente linéaire possible (au sens de limites de
confiance de 95%) aux faibles doses extrapolées (Anderson, 1985). Une
pente de $1 \text{ mg kg}^{-1} \text{ j}^{-1}$ indique un risque sur la durée de vie de 1:1
(100%) à ce niveau de dose; une pente inférieure à cette valeur indique
que seul un pourcentage des personnes exposées à cette dose devraient
contracter un cancer, alors qu'une pente plus abrupte indique un risque
de 1:1 à un certain niveau de dose inférieur.

Les pentes de l'extrémité supérieure servent à calculer l'apport quotidien qui est équivalent à la limite de confiance de 95% de l'extrémité supérieure unilatérale du risque 10^{-5} sur la durée de vie. La limite de confiance de 95% de l'extrémité supérieure signifie que la valeur réelle (qui est inconnue) n'excède vraisemblablement pas le risque de l'extrémité supérieure et qu'elle peut être plus faible, l'extrémité inférieure approchant du zéro. D'après la pente de l'extrémité supérieure (BH) (cf. liste in Anderson, 1985) l'apport quotidien (AQ) associé à un risque 10^{-5} de cancer est calculé pour un poids corporel de 70 kg grâce à l'équation:

$$70: (BH) \times 100.000 = AQ \text{ en mg j}^{-1}$$

et AQ en mg j^{-1} multiplié par 1.000 donne l'AQ en $\mu\text{g j}^{-1}$ pour le risque 10^{-5} .

Il ressort du tableau XXXIV que les écarts entre les AQ admissibles et les AQ associés à des risques 10^{-5} sur la durée de vie correspondent à 2 à 3 ordres de grandeur. Le tableau indique également les concentrations maximales d'organohalogénés qui, dans le cas où il n'existe pas d'autres sources d'exposition (à partir de l'atmosphère, de la boisson, d'autres denrées alimentaires), seraient susceptibles de maintenir l'apport au niveau de risque admissible pour une consommation faible, modérée ou élevée de poisson.

Le tableau XXXV présente le risque associé à la consommation de poisson aux niveaux faible, moyen et élevé de contamination. A l'heure actuelle, le HCB, le HCH et l'heptachlore sont inoffensifs au niveau faible, et le restent le plus souvent au niveau moyen de consommation, alors que l'apport de DDT ou de PCB dû à un repas de poisson par semaine élève le risque sur la durée de vie au-dessus de 10^{-5} . Le risque chiffré présenté par l'aldrine et la dieldrine est inférieur à celui présenté par le DDT ou les PCB, et il est supérieur au risque présenté par le HCB, le HCH et l'heptachlore. Pour l'aldrine, la dieldrine et l'heptachlore, la présomption de cancérogénicité est fragile, même en expérimentation animale.

Bien que ces chiffres soient alarmants, ils doivent être envisagés dans leur contexte. En premier lieu, des indices de cancérogénicité chez l'animal ne constituent pas une preuve de cancérogénicité chez l'homme, mais, sur la base des expérimentations menées chez l'animal, il est prudent de considérer les PCB et le DDT, comme des cancérogènes potentiels pour l'homme. Dans le cas des PCB, ce point de vue est corroboré par des éléments restreints plaidant en faveur d'une cancérogénicité pour l'homme. En second lieu, tout modèle, y compris le modèle séquentiel linéaire, comporte des incertitudes qui lui sont inhérentes. Il convient également de souligner que dans les estimations de risque, les décimales qui suivent la virgule ne reflètent pas l'exactitude ou la précision mais qu'elles aident à retrouver la manière dont ces chiffres ont été obtenus par les diverses extrapolations et opérations mathématiques. Quelque imprécis que soit le modèle séquentiel linéarisé, cette méthode de quantification constitue actuellement le meilleur moyen scientifique dont on dispose pour estimer le risque (Anderson, 1985).

Tableau XXXIV

Apport quotidien admissible, apport quotidien associé à un risque 10^{-5} sur la durée de vie et concentrations d'organochlorés présentant le même risque admissible aux trois niveaux différents de consommation de poisson.

	Apport quotidien admissible mg kg ⁻¹ j ⁻¹	Pente de l'extrémité supérieure mg Kg ⁻¹ j ⁻¹	Apport quotidien en traitant un risque avec un risque 10^{-5} µg j ⁻¹	Concentrations (µg kg ⁻¹) dans les produits de la mer		
				1 repas semaine	3 repas semaine	1 repas par jour
aldrine	7	11,44	0,0612	3,1	1,0	0,4
dieldrine	7	30,37	0,023	1,2	0,4	0,15
DDT	350	8,42	0,083	4,2	1,4	0,55
HCB	42	1,68	0,417	21	7	2,8
HCH (gamma)	700	1,33	0,526	26	9	3,5
heptachlore	350	3,37	0,208	10	3,5	1,4
PCB	200	4,43	0,158	8	2,6	1,0

L'apport quotidien admissible pour l'aldrine + la dieldrine est de 7 µg. Les AQA pour le HCB et les PCB ne sont pas des recommandations FAO/OMS. Se reporter au texte.

Tableau XXXV

L'association entre la contamination des produits de la mer par les organochlorés et le risque de cancer sur la durée de vie.

	Concentr. en µg kg ⁻¹	Risque de cancer		
		1 repas/ semaine	3 repas/ semaine	1 repas/ jour
aldrine	1	<10 ⁻⁵	10 ⁻⁵	2,4x10 ⁻⁵
	6	2x10 ⁻⁵	5,9x10 ⁻⁵	1,5x10 ⁻⁴
	18	5,9x10 ⁻⁵	1,8x10 ⁻⁴	4,4x10 ⁻⁴
dieldrine	1	<10 ⁻⁵	2,6x10 ⁻⁵	6,5x10 ⁻⁵
	6	5,2x10 ⁻⁵	1,5x10 ⁻⁴	3,9x10 ⁻⁴
	18	1,6x10 ⁻⁴	4,7x10 ⁻⁴	1,2x10 ⁻³
DDT	8	1,9x10 ⁻⁵	5,8x10 ⁻⁵	1,4x10 ⁻⁴
	50	1,2x10 ⁻⁴	3,6x10 ⁻⁵	9,0x10 ⁻⁵
	150	3,6x10 ⁻⁴	1,1x10 ⁻³	2,7x10 ⁻³

Tableau XXXV (suite)

	Concentr. en $\mu\text{g kg}^{-1}$	Risque de cancer		
		1 repas/ semaine	3 repas/ semaine	1 repas/ jour
HCB	0,1	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$
	1	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$
	10	$<10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-5}$	$3,6 \times 10^{-5}$
HCH	1	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$
	6	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-5}$
	18	$<10^{-5}$	2×10^{-5}	$5,1 \times 10^{-5}$
heptachlore	0,1	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$
	1,0	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$
	10,0	10^{-5}	$2,9 \times 10^{-5}$	$7,2 \times 10^{-5}$
PCB	25	$3,2 \times 10^{-5}$	$9,5 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-4}$
	150	$1,9 \times 10^{-4}$	$5,6 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-3}$
	450	$5,7 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-3}$	$4,3 \times 10^{-3}$

8. MESURES ANTIPOLLUTION

8.1 Dispositions actuelles aux niveaux national et international et recommandations

Le DDT a été le premier composé organique chlorés dont il a été reconnu, en raison de sa persistance, de son potentiel toxique et de son ubiquité tant dans l'environnement que dans l'alimentation, qu'il constituait un risque global pour l'écosystème et la santé de l'homme. En 1972, cette prise de conscience a conduit à son interdiction presque complète dans de nombreux pays. Les dispositions légales actuellement en vigueur dans les pays méditerranéens sont indiquées sur le tableau XXXVI.

A un niveau régional, la Communauté économique européenne a pris les mesures ci-après. En vertu de la directive du Conseil 76/769/CEE du 27 juillet 1976, l'emploi des PCB et des PCT a été restreint aux appareils électriques, fluides hydrauliques, condensateurs, etc. à système fermé. La même année, une autre directive (76/403/CEE du 6 avril 1976) a été émise pour réglementer l'élimination de ces substances. Cette directive sera prochainement suivie d'une nouvelle directive plus détaillée qui comportera des instructions pour la collecte, le stockage, l'élimination, le transport, l'étiquetage, etc.

Jusqu'ici, la politique de la Communauté a consisté à fixer des limites pour les rejets des installations industrielles. On trouvera sur le tableau XXXVII les limites fixées pour certains organohalogénés. Des objectifs de qualité ont également été prescrits par les pays souhaitant retenir cette option. Le tableau XXXVIII présente les objectifs de qualité pour les divers organohalogénés.

Tableau XXXVI

Dispositions légales concernant les composés organohalogénés
dans les pays méditerranéens.

Pays	Dispositions
Algérie	Interdiction totale des PCB, du DDT et du lindane
Chypre	Utilisation contrôlée des pesticides, interdiction de l'utilisation de l'aldrine/dieldrine, du DDT, du chlordane et des PCB. Le lindane n'est utilisé que comme agent de préservation du bois. Le DDT dans le poisson ne devrait pas dépasser 5 mg kg ⁻¹
Egypte	*
Espagne	Les directives de la CEE sont en vigueur
France	Les directives de la CEE sont en vigueur. Contrôle de la production. Interdiction de l'emploi des drines, du DDT, du HCH, du HCB, du toxaphène et du DBCP dans l'agriculture
Grèce	Les directives de la CEE sont en vigueur
Israël	Norme d'effluent industriel de 0,02 mg l ⁻¹ pour les réseaux d'égouts
Italie	Les normes de la CEE sont en vigueur. Pour les PCB dans le poisson, chiffre indicatif de 5 mg kg ⁻¹ . Pour les pesticides halogénés, la norme d'effluent est de 0,05 mg l ⁻¹
Liban	*
Libye	Contrôle de l'importation et de la fabrication de tous les composés organohalogénés
Malte	Les PCB, PCT et pesticides chlorés ne sont pas fabriqués et leurs importation et utilisation sont interdites
Maroc	*
Monaco	Les directives de la CEE sont en vigueur
Syrie	*
Tunisie	*
Turquie	*
Yugoslavie	Objectif de qualité du milieu pour tous les organohalogénés variant de 0,001 à 0,1 mg l ⁻¹ selon la catégorie des eaux. Pour les produits de la mer: PCB, 3 mg kg ⁻¹ ; DDT, 1,0 mg kg ⁻¹ ; HCH (alpha, bêta, gamma), 0,1 mg kg ⁻¹ ; HCH gamma, 0,5 mg kg ⁻¹ (pesticides sur la base du poids de matières grasses)

* Pas de renseignements communiqués

Tableau XXXVII

Limites CEE fixées pour les rejets industriels
(mg l⁻¹, moyennes mensuelles).

Secteur industriel	Limite	Date d'entrée en vigueur	Directive
1) Production du HCH	2	1.10.88	84/491/EEC
2) Extraction du lindane	2	"	"
3) Production de HCH et extraction du lindane	2	"	"
4) Production de CCl ₄	1,5	1.1.88	86/280/EEC
5) Production de chlorométhanes	1,5	1.1.88	"
6) Production des CFC	Pas de limite fixée		
7) Production de DDT	0,7	1.1.88	"
	0,2	1.1.91	"
8) Production de PCP	1	1.1.88	"
9) Production de drines	2	1.1.89	88/347/EEC
10) Production et traitement du HCB	1	1.1.90	"

Tableau XXXVIII

Objectifs de qualité CEE pour certains organohalogénés.

Composé	Objectifs de qualité
HCH (total)	20 ng l ⁻¹ dans les eaux territoriales proches des points de rejet. 100 ng l ⁻¹ dans les eaux de surface intérieures affectées par des rejets
CCl ₄	12 µg l ⁻¹ dans tous les types d'eaux
DDT	10 µg l ⁻¹ pour le DDT pp et 25 µg l ⁻¹ pour le DDT total en vigueur à partir du 1.1.88 pour tous les types d'eaux
PCP	2 µg l ⁻¹ à partir du 1.1.88 pour tous les types d'eaux
Drines	30 ng l ⁻¹ pour toutes les drines, avec un maximum de 5 ng pour l'endrine
HCB	0,03 µg l ⁻¹ à partir du 1.1.90 pour toutes les eaux

Remarque: la phrase "La concentration de (l'organohalogéné) dans les sédiments et/ou les mollusques et/ou les coquillages et/ou le poisson ne doit pas croître significativement avec le temps" accompagne les objectifs.

D'autres organisations se sont également vivement intéressées à la réduction de l'émission des organohalogénés dans le milieu marin. En 1983, la Cinquième réunion de la Commission de Paris (1984) a décidé d'encourager les Parties contractantes à effectuer le rattrapage industriel des transformateurs contenant des PCB par des substituts et à accélérer le retrait progressif des PCB dans les fluides caloporteurs. La Huitième réunion de la Commission de Paris (1986) est convenue de supprimer progressivement les usages existants des PCB et des PCT (polychloroterphényles). La Commission d'Helsinki (Protection de l'environnement de la mer Baltique) (1982) a recommandé l'interdiction de nouveaux articles et appareils contenant des PCB, la réduction des rejets à partir des sources existantes de PCB, l'identification des sources diffuses de PCB, l'adoption de réglementations internationales pour le traitement et la destruction sans danger des PCB, l'interdiction de la production et de la commercialisation du DDT et de ses dérivés, la prise de mesures pour la prévention de leur introduction accidentelle dans la zone de la mer Baltique et enfin la surveillance continue du DDT dans les sédiments et les organismes. Ultérieurement, la Commission d'Helsinki a recommandé des restrictions plus rigoureuses des émissions de PCB et de PCT (1985) et, en 1988, elle a recommandé la réduction des rejets d'organochlorés par l'industrie de la pâte à papier et du papier (1988).

8.2 Justification scientifique de l'instauration de mesure antipollution communes dans la région méditerranéenne

La justification scientifique de la lutte antipollution dépend de la question de savoir (i) si les niveaux effectivement rencontrés dans un environnement particulier sont voisins de ceux qui sont susceptibles de s'avérer nocifs pour les écosystèmes ou qui présentent des risques pour la santé humaine, ou (ii) si, les apports restant non contrôlés, les niveaux nocifs seront atteints.

Les données citées dans la présente étude sont quelque peu disparates et d'une qualité variable. Toutefois, en ce qui concerne le DDT, le HCH et les PCB, on dispose vraisemblablement de données suffisantes pour établir, avec un certain degré de fiabilité, si l'équilibre écologique en Méditerranée, ou même dans n'importe quelle espèce, est susceptible d'être à risque. Les données disponibles donnent à penser que seuls les PCB peuvent être nocifs, aux concentrations les plus fortes communiquées, pour les mammifères et oiseaux marins, et le DDT l'être pareillement pour des espèces particulièrement sensibles de crustacés. Mais ce point de vue deviendra insoutenable si, à l'avenir, les études ne confirment pas la présence de ces concentrations élevées ou bien il demandera à être étendu si les recherches établissent que les organochlorés ont un effet additif ou même synergique sur les organismes marins.

Dans l'évaluation du risque pour la santé humaine, il convient de considérer que les organochlorés présents dans les produits de la mer ne représentent qu'une partie de l'exposition totale. Si l'apport quotidien dû à d'autres sources est proche du niveau dangereux, les organochlorés des produits de la mer peuvent élever l'apport quotidien au-dessus du niveau tolérable. En outre, la plupart des organochlorés contenus dans les produits de la mer sont cancérigènes. Si l'on admet que les agents initiant le cancer ne présentent pas de dose seuil et que leurs effets sont irréversibles et additifs, il se peut que la

combinaison de plusieurs substances cancérigènes dans les produits de la mer soit plus cancérigène que la plus puissante de ces substances à elle seule. Cependant, la concentration de certains organohalogénés dans les produits de la mer est si élevée que la seule consommation de poisson, sans aucun autre apport, et qu'un seul cancérigène, sans aucun effet additif, peuvent accroître le risque de cancer sur la durée de vie au-delà du niveau admissible. Les PCB et le DDT sont les deux organochlorés qui peuvent influencer de cette manière sur le risque de cancer. Ils accroissent le risque de cancer même dans la gamme inférieure des concentrations observées dans le poisson méditerranéen, et pas seulement le risque des gros consommateurs mais aussi celui des petits consommateurs (un repas par semaine) de poisson.

En matière de viabilité de l'écosystème et de santé humaine, les perspectives ne dépendent pas seulement de la situation actuelle mais aussi des tendances, lesquelles ne peuvent être dégagées que grâce à la surveillance continue. L'intérêt que portent les organisations maritimes à la réduction de la pollution par les organochlorés se reflète dans les investigations de surveillance continue. L'annexe 12 du Douzième rapport annuel de la Commission d'Oslo (1987) expose une étude de base à laquelle ont participé 16 pays. Outre les métaux, l'étude abordait les composés organochlorés dans la morue, la plie, le flet, la limande et la moule commune (*Mytilus edulis*). Les réunions annuelles du Groupe mixte de surveillance des Commissions de Paris et d'Oslo a communiqué des études sur le DDT, les PCB et d'autres organochlorés dans le poisson provenant des eaux côtières de Suède (1984), du Royaume-Uni (1984), de RFA (1985) et du Danemark (1988). Le présent rapport est une nouvelle illustration de cet intérêt, tandis que le problème du risque cancérigène pour l'homme est souligné par la publication de "Levels of Carcinogens in the Marine Biota" ("Niveaux de cancérigènes dans les biotes marins") par les services Bibliothèque et Information de la Marine Biological Association du Royaume-Uni (1988).

La deuxième justification scientifique concerne l'efficacité des mesures antipollution. Bien que l'apport dans la mer provienne de sources locales et de précipitations atmosphériques, on trouve les plus forts niveaux tissulaires de résidus organochlorés dans les organismes de zones d'apport direct élevé et les faibles niveaux dans les zones éloignées d'un apport direct. Les concentrations de pesticides organochlorés ont été les plus élevées dans le rouget barbet (*Mullus barbatus*) près du principal émissaire du réseau d'égoûts dans le golfe Saronique, et ces concentrations décroissaient en fonction de la distance (tableau X). Les concentrations d'organochlorés (lindane, par exemple) dans les sédiments étaient également les plus fortes dans l'embouchure des cours d'eau (Rhône, Pô, Danube, Ebre, etc.) drainant des zones agricoles importantes ou des zones agricoles voisines de zones importantes de l'Italie du Nord, de la Sicile et de l'Afrique du Nord (section 5.2.2). Ainsi, toute restriction imposée à l'apport direct doit exercer un effet marqué sur les niveaux de la pollution locale.

L'influence de l'apport sur la pollution des eaux voisines est également démontrée par les effets des interdictions ou restrictions imposées à l'utilisation des organochlorés. L'interdiction de l'emploi de l'hexachlorobenzène et de l'hexachlorocyclohexane au Japon n'a pas modifié les concentrations au large de l'océan environnant le Japon, mais elle a entraîné une diminution des concentrations dans le milieu

marin côtier (GESAMP WG.26, 1988). De même, de 1962 à 1982, l'interdiction du DDT et les restrictions imposées à l'emploi des PCB ont entraîné pour ces deux produits une réduction respective de 90 et 50% dans le poisson de la mer Baltique et du bras de mer du Kattégat (Olson et Reutergard, 1984). L'interdiction de la production et les restrictions imposées à l'utilisation des PCB en Amérique du Nord ont été suivies d'une baisse des niveaux de PCB chez les phoques du littoral est et ouest du Canada. L'interdiction du DDT a eu le même effet sur les concentrations de ce produit chez les phoques de la côte est, mais l'effet chez les phoques de la côte ouest a été neutralisé par un emploi accru du DDT en Asie du Sud-Est (GESAMP WG.26, 1988). Ce dernier exemple démontre la nécessité d'une politique concertée de réglementation.

8.3 Conditions requises pour la maîtrise et la réduction de la pollution par les organochlorés

On dispose d'informations sur les niveaux d'un petit nombre d'organochlorés importants dans la région de la mer Méditerranée. Bien que seuls les niveaux maximum de DDT et PCB observés puissent affecter les espèces les plus sensibles, les concentrations de l'un et l'autre composés sont suffisamment élevées pour accroître le risque de cancer chez tous les consommateurs prenant au moins un repas de poisson par semaine, tandis que le risque sur la durée de vie pour les individus prenant un repas par jour de poisson provenant de réserves halieutiques hautement contaminées est augmenté par les PCB et le DDT de 1 sur 100.000 habitants à 2,4 sur 1.000. Le risque de cancer imputable à l'aldrine et à la dieldrine n'est pas seulement plus faible mais sujet à caution, alors que le niveau de HCB, de HCH et d'heptachlore ne peut accroître le risque que dans des cas exceptionnels. Ainsi, sur la base des informations actuellement disponibles, il importe de maîtriser et de réduire l'apport de DDT et de PCB, et de maintenir les autres organochlorés sous surveillance continue.

- (a) Par conséquent, les programmes de surveillance continue, grâce auxquels on est en mesure de suivre les tendances de la pollution, doivent être activement encouragés.
- (b) Depuis 1970, l'emploi du DDT a été interdit ou sévèrement restreint dans de nombreux pays. Ainsi, les Etats-Unis ont proscrit l'emploi du DDT pour le traitement des arbres de couvert, du tabac, pour les applications domestiques ainsi que pour les milieux aquatiques, les marécages, etc., excepté dans les cas spécialement autorisés par les fonctionnaires de la santé publique pour la lutte contre les vecteurs d'agents infectieux. Une restriction similaire adoptée par tous les pays méditerranéens entraînerait une baisse importante de l'apport de DDT dans le milieu marin.
- (c) La CEE, la Commission de Paris et la Commission d'Helsinki ont pris des mesures en vue de l'élimination des PCB et des PCT (polychloroterphényles) des transformateurs, des condensateurs de volume important ou réduit, des fluides caloporteurs, des appareils hydrauliques d'extraction minière, comme produits intermédiaires dans les processus de synthèse, comme produits utilisés dans l'outillage au cours de la fabrication des aubes de turboréacteurs aéronautiques, dans les semi-conducteurs et les appareils optiques. Les premières mesures consistent à:

- (i) interdire l'utilisation des PCB et des PCT dans tous les nouveaux appareils;
 - (ii) promouvoir une politique de rattrapage industriel des transformateurs contenant des PCB par des substituts;
 - (iii) d'assurer une bonne gestion des unités existantes contenant des PCB, les opérations de rattrapage industriel et l'élimination de tous les fuides et appareils contenant des PCB, comme par exemple les noyaux de transformateur qui peuvent être contaminés par les PCB;
 - (iv) d'instaurer des programmes nationaux afin de découvrir et de définir les sources diffuses de rejets de PCB et de PCT.
- (d) Des mesures antipollution spécifiques peuvent être proposées sur la base des directives de la CEE limitant les rejets d'organochlorés par les installations industrielles. Le rejet est restreint à une valeur limite pour chaque tonne produite (ou traitée) et à une valeur limite pour la concentration dans les effluents.
- (e) Il conviendrait d'encourager l'utilisation écologiquement rationnelle des pesticides en vue de prévenir le ruissellement jusqu'aux eaux grâce à l'aménagement de zones de protection entre les zones d'application et les masses d'eau. L'application des pesticides au moyen d'avions devrait être rigoureusement contrôlée.

9. REFERENCES

- Addison, R.F. (1976), Organochlorine compounds in aquatic organisms: their distribution, transport, and physiological significance. In Effects of pollutants on aquatic organisms, ed. by A.P.M. Lockwood. London, Cambridge Univ. Press, pp.127-143.
- Alzieu, C. et R. Duguy (1979), Contamination du dauphin bleu et blanc de Méditerranée Stenella coeruleoalba par les composés organochlorés. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):331-334.
- Amico, V., G. Oriente, M. Piatelli and C. Tringali (1979a), Concentrations of PCBs, BHCs and DDTs residues in seaweeds of the east coast of Sicily. Mar.Pollut.Bull., 10:177-179.
- Amico, V., G. Impellizzeri, G. Oriente, M. Piatelli, S. Sciuto and C. Tringali (1979b), Levels of chlorinated hydrocarbons in marine animals from the central Mediterranean. Mar.Pollut.Bull., 10:282-284.
- Amico, V., R. Chillemi, G. Impellizzeri, G. Oriente, M. Piatelli, S. Sciuto and C. Tringali (1982), Levels of chlorinated hydrocarbons in sediments from the central Mediterranean. Sci.Total Environ., 24:91-99.

- Anderson, E.L. (1985), Quantitative approaches in use in the United States to assess cancer risk. In Vouk V.B., Butler G.C., Hoel D.G. & Peakal D.B. (eds.), *Methods of estimating risk of chemical injury: Human and non-human biota and ecosystem*, John Wiley and Sons, Chichester, 405-436.
- Andryuschenko, V.V. (1972), Effect of DDT on respiration and survival rate of black sea shrimp. Hydrobiol.J., 8:39-44.
- Anonymous (1977), Indagine sulla qualità della acqua del fiume Po.
- Arnoux, A., D. Bellan-Santini, J.L. Monod et J. Tatossian (1981a), Polluants minéraux et organiques dans les sédiments prélevés entre la Provence et la Corse (Mission BIOMEDE I). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):423-432.
- Arnoux, A., A. Blanc, A. Jurajuria, J.L. Monod et J. Tatossian (1981b), Etat actuel de la pollution sur les fonds du secteur de Cortiou (Marseille) (1980), Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):459-470.
- Arnoux, A., J.L. Monod, J. Tatossian, A. Blanc, et F. Oppetit (1981c), La pollution chimique des fonds du Golfe de Fos. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):447-458.
- Arnoux, A., J. Tatossian, J.L. Monod et A. Blanc (1981d), Etude des teneurs en métaux lourds et composés organochlorés dans des organismes marins prélevés dans le secteur de Cortiou (Marseille), Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):471-482.
- Baird, R.C., N.P. Thompson, T.L. Hopkins and W.R. Weiss (1975), Chlorinated hydrocarbons in mesopelagic fishes of the eastern Gulf of Mexico, Bull.Mar.Sci., 25:473-481.
- Baldi, F., R. Bargagli, S. Focardi and C. Fossi (1983), Mercury and chlorinated hydrocarbons in sediments from the Bay of Naples and adjacent marine areas, Mar.Pollut.Bull., 14:108-111.
- Balkas, T.I., I. Salihoglu, G. Tuncel, S. Tugrul and G. Ramelow (1979), Trace metals and organochlorine residue content of Mullidae family fishes and sediments in the vicinity of Erdemli(Icel), Turkey, Journ.Etud. Pollut.CIESM, 4(1978):159-163.
- Ballester, A., J. Sanchez-Pardo, J.A. Garcia-Regueiro, X. Modamio and A. Julia (1982), Heavy metals, aliphatic hydrocarbons and organochlorinated pesticides in mussels from a pillar of the drilling platform "Amposta" (The Ebro river delta), Thalassia Jugosl., 18:393-409.
- Bastürk, O., M. Dogan, I. Salihoglu and T.I. Balkas (1980), DDT, DDE and PCB residues in fish, crustaceans and sediments from the eastern Mediterranean coast of Turkey, Mar.Pollut.Bull., 11:191-195.
- Bengtsson, B.E. (1978). Use of a harpacticoid copepod in toxicity tests, Mar.Pollut.Bull., 9:238-241.

- Bidleman, T.F. and C.E. Olney (1974), Chlorinated hydrocarbons in the Sargasso sea atmosphere and surface water, Science (Wash.), 183:516-518.
- Bidleman, T.F. and C.E. Olney (1975), Long range transport of toxaphene insecticide in the atmosphere of the western North Atlantic, Nature (Lond.), 257:475-477.
- Bijleveld, M.F.I.J., P. Goeldin and J. Mayol (1979), Persistent pollutants in audouin's gull (Larus audouinii) in the western Mediterranean: A case study with wide implications?, Environ.Conserv., 6:139-142.
- Bolognari, A., R. Ferro, V.U. Fossato, M. Piatelli, A. Renzoni et R. Viviani (1979), Monitorage de l'état de la pollution marine le long des côtes italiennes avec l'emploi des indicateurs biologiques, Journ.Etud. Pollut.CIESM, 4(1978):667-669.
- Bopp, R.F. (1979), The geochemistry of PCB's in the Hudson River, Ph. D. Thesis, Columbia University, New York, 191 p.
- Bourcart, C., P. Lubet and H. Ranc (1964), Métabolisme des lipides des réserves chez Mytilus galloprovincialis Lmk(mollusque, bivalve), Compt.Rend.Soc.Biol., 158:1638-40.
- Bourne, W.R.P. and J.A. Bogan (1976), Estimation of chlorinated hydrocarbons in marine birds. In "Marine pollution", edited by R. Johnston, London, Academic Press pp.482-502.
- Bourne, W.R.P. and J.A. Bogan (1980), Organochlorines in Mediterranean seabirds. Environ.Conserv., 7:277-278.
- Bousch, G.M. and F. Matsumura (1975), Pesticide degradation by marine algae. U.S. Nat.Tech.Inf. Service Doc AD A008 275p.
- Burns, K.A. and J.P. Villeneuve (1982), Dissolved and particulate hydrocarbons in water from a spring sampling off the Var river estuary (S.France), Toxicol.Environ.Chem., 5:195-203.
- Burns, K.A. and J.P. Villeneuve (1983), Biogeochemical processes affecting the distribution and vertical transport of hydrocarbon residues in the coastal Mediterranean, Geochim.Cosmochim.Acta., 47:995-1006.
- Burns, K.A. and J.P. Villeneuve (1984), Evidence for rapid in situ oxidation rate of pollutant hydrocarbons in the open Mediterranean, ICES, Contaminant fluxes through the coastal zone, p.31.
- Burns, K.A., J-P. Villeneuve and S.W. Fowler (1985), Fluxes and residence times of hydrocarbons in the coastal Mediterranean: How important are the biota?, Estuar.Coast.Shelf.Sci., 20:313-330.
- Butler, P.A. (1963), Commercial fishery investigations. U.S. Dept. Int. Fish and Wildlife Serv. Circ., 167.
- Butler, P.A. (1971), Influence of pesticides on marine ecosystems, Proc.Roy.Soc.Lond., B 177:321-329.

- Butijn, G.D. and J.H. Koeman (1977), Evaluation of the possible impact of aldrin, dieldrin and endrin on the aquatic environment. Prepared for the CEC - Environment and Consumer Protection Service.
- Canton, J.H., R.C.C. Wegman, T.J.A. Vulto, C.H. Verhoff and G.J. Van Esch (1978), Toxicity, accumulation and elimination studies of a hexachlorocyclohexane (HCH) with saltwater organisms of different trophic levels, Wat.Res., 12(9):687-690.
- Cattani, O., M.G. Corni, G. Crisetig and G.P. Serrazanetti (1981), Chlorinated hydrocarbon residues in zooplankton from the northern Adriatic sea, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):353-359.
- Chabert, D. et N. Vicente (1981), Pollution chimique par les métaux lourds et les composés organochlores d'un milieu lagunaire, (Lagune du Brus, France). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):323-334.
- Clayton, J.R., S.P. Pavlou and N.F. Breitner (1977), Polychlorinated biphenyls in coastal marine zooplankton: Biaccumulation by equilibrium partitioning, Environ.Sci.Technol., 11:676-682.
- Contardi, V., R. Capelli, T. Pellacani and G. Zanicchi (1979), PCBs and chlorinated pesticides in organisms from the Ligurian sea, Mar.Pollut.Bull., 10:307-311.
- Contardi, V., G. Zanicchi, D. Mazzone et B. Magro Cosma (1981), Fluctuations saisonnières de DPC, DDT et métabolites dans les organismes de la mer Ligure, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):335-340.
- Contardi, V., R. Capelli, G. Zanicchi, M. Mattace Raso and G. Di Tanna (1983), Accumulation of some chlorinated hydrocarbons in various organs of fish from the Ligurian sea, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):475-477.
- Cousteau, J.Y. (1979), Rapport préliminaire de l'expédition CIESM -Cousteau Society effectuée par le navire Calypso pour contribuer à l'établissement d'un "bulletin de santé" de la Méditerranée, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):21-31.
- Craig, N.C.D. (1977), A summary of the data on the toxicity of various materials to aquatic life (iii) Dieldrin, Aldrin and Endrin. ICI Brixham Laboratory Report BL/A.1828.
- Crisetig, G., P. Cortesi and E. Carpena (1973), Residui di pesticidi clorurati e bifenili policlorurati in gonadi di clupeiformi adriatici, La Nova Veterinaria, 49:144-149.
- Dalla Venezia, L. and V.U. Fossato (1986), Effects of PCBs on Leander adspersus: Toxicity, bioaccumulation, oxygen consumption, osmoregulation. In Papers presented at the FAO/UNEP Meeting on the toxicity and bioaccumulation of selected substances in marine organisms. Rovinj, Yugoslavia, 5-9 November 1984. FAO Fish.Rep., (334) Suppl.:39-49.

- Dalla Venezia, L. V.U. Fossato and S. Scarfi (1981), Characteristics of suspensions of PCB Aroclor 1254 and Corexit 7664 and their short- and long-term effects on Tisbe bulbisetosa, Journ.Etud. Pollut.CIESM, 5(1980):613-620.
- Dalla Venezia, L., V.U. Fossato and S. Scarfi (1983), First observations on physiological and behavioural response of Mytilus galloprovincialis to PCB Aroclor 1254 pollution, Journ.Etud. Pollut.CIESM, 6(1982):669-675.
- De Foe, D.L. G.D. Vieth and R.W. Carlson (1978), Effects of Aroclor 1248 and 1260 on the fathead minnow (Pimephales promelas) J.Fish.B.Canada, 35:997-1002.
- De Lappe, B.W., R.W. Risebrough, J.T. Mendola, G.W. Bowes and J.L. Monod (1973), Distribution of polychlorinated biphenyls on the Mediterranean coast of France Journ.Etud.Pollut.CIESM, 1(1972):43-45.
- Dexter, R.N. and S.P. Pavlou (1973), Chlorinated hydrocarbons in sediments from southern Greece, Mar.Pollut.Bull., 4:188-190.
- Duce, R.A., J.G. Quinn, C.E. Onley, S.R. Piotrowicz, B.J. Ray and T.L. Wade (1972), Enrichment of heavy metals and organic compounds in the surface microlayer of Narrangansett Bay, Rhode Island, Science,(Wash.), 176:161-163.
- Duinker, J.C. and J.P. Boon (1985), PCB congeners in the marine environment - A review. In "Proceedings of the fourth European symposium" Organic micropollutants in the aquatic environment", Vienna, October 22-24, 1985, A. Bjorseth and G. Angelettin (eds.), D. Reidel Pub. Co., Dordrecht, 1986, 187-206.
- Dujmov, J., T. Vucetic, M. Picer and N. Picer (1979), Some results of the monitoring of chlorinated hydrocarbons in organisms from the central Adriatic. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):137-142.
- Dzuik, L.J. and F.W. Plapp (1973), Insecticide resistance in mosquito fish from Texas, Bull.Environ.Contam.Toxicol., 9:15-19.
- Edwards, C.A. (1975), Persistent pesticides in the environment, CRC Press, Cleveland, 2nd Edition, 1975.
- Eisler, R. (1970a), Latent effects of insecticide intoxication to marine molluscs, Hydrobiologia, 36:345-352.
- Eisler, R. (1970b), Factors affecting pesticide induced toxicity in an estuarine fish, U.S. Dept. Int. Fish. and Wildlife, Tech. Paper 45, 20 p.
- Elder, D.L. (1976), PCBs in N.W., Mediterranean coastal waters. Mar.Pollut.Bull., 7:63-64.
- Elder, D.L. and S.W. Fowler (1977), Polychlorinated biphenyls : penetration into the deep ocean by zooplankton fecal pellet transport. Science,(Wash.), 197:459-461.

- Elder, D.L. and J.P. Villeneuve (1977), Polychlorinated biphenyls in the Mediteranean sea, Mar.Pollut.Bull., 8:19-22.
- Elder, D.L., J.P. Villeneuve, P. Parsi and G.R. Harvey (1976), Polychlorinated biphenyls in seawater, sediment and over-ocean air of the Mediterranean, In Activities of the International Laboratory of Marine Radioactivity, 1976 Report, Vienna IAEA, pp.136-151.
- Elezovic, I., R. Kljajic and C. Gojnic (1980), A survey of a five-year study of pollution by persistent pesticides of the Adriatic seawater of the Montenegro coast, Symposium "The state, protection and development of environment", Herceg-Novi, 6-8, october, 1976. (in serbian)
- Engel, R.H., M.J. Neat and R.E. Hillman (1972), Sublethal, chronic effects of DDT and Lindane on glycolytic and glyconergenic enzymes of the Quahog (Mercenaria mercenaria), In Marine Pollution and Sea Life, Ed by M. Ruivo, Fishing News Books for FAO pp.257-260.
- El-Sebae, A.H. and M. Abo Elamayem (1979), A survey to determine potential pollution of the Mediterranean by pesticides from the Egyptian region, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1978):149-153.
- El-Sebae, A.H., M. Abo Elamayem, I. Sharaf and M. Massod (1986), Factors affecting acute and chronic toxicity of chlorinated pesticides and their biomagnification in Alexandria region. In Papers presented at the FAO/UNEP Meeting on the toxicity and bioaccumulation of selected substances in marine organisms. Rovinj, Yugoslavia, 5-9 November 1984. FAO Fish.Rep., (334) Suppl.:73-79.
- FAO/WHO (1971), Evaluation of some pesticides residues in food. WHO/Food add. Geneva.
- FAO/WHO (1979), Pesticide residues in food: 1978 Evaluation. 15. Sup. FAO, Rome.
- Ferro, R., R. Capelli and V. Contardi (1979), Relazione sull'attività svolta nel monitoraggio dei metalli pesanti e degli idrocarburi clorurati in organismi del mar Ligure. Convegno scientifico nazionale P.F. oceanografia e fondi marini, Roma, 5-7 Marzo, 1979, pp.855-862.
- Fisher, N.S. and C.F. Würster (1973), Individual and combined effects of temperature and polychlorinated biphenyls on the growth of three species of phytoplankton, Environ.Pollut., 5:205-212.
- Focardi, S., E. Bacci, C. Leonzio and G. Crisetig (1984), Chlorinated hydrocarbons in marine animals from the northern Tyrrhenian sea (N.W. Mediterranean), Thalassia Jugosl., 20:37-43.
- Fossato, V.U. (1983), Etude des hydrocarbures chlorés dans l'environnement de la lagune de Venise. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):465-468.

- Fossato, V.U. and L. Craboledda (1979), Chlorinated hydrocarbons in mussels, Mytilus sp., from the Laguna Veneta, Arch.Oceanogr.Limnol., 19:169-178.
- Fossato, V.U. and L. Craboledda (1981), Chlorinated hydrocarbons in organisms from the Italian coast of the northern Adriatic sea, Journ.Etud. Pollut.CIESM, 5(1980):169-174.
- Fossato, V.U. and F. Dolci (1985), Polychlorobiphenyles dans l'eau et le materiel particulaire en suspension de la mer Adriatique en face du delta du Po. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 29:97-98.
- Fossato, V.U., C. Nasci and L. Craboledda (1982), Idrocarburi clorurati nell'acqua, nel materiale sospeso e nello zooplancton dell'area antistante il Delta del Po. Estratto dagli Atti del Convegno delle Unità Operative afferenti ai sottoprogetti Risorse Biologiche e Inquinamento Marino, Roma, 10-11 Novembre 1981, Arti Grafiche E. Cossidente & F.lli, Roma, 1982, :829-841.
- Fossato, V.U. G. Perin, A. Carniel, L. Craboledda and F. Dolci (1986), Chlorinated hydrocarbons and atrazine in the waters of Tagliamento estuary, North-East Italy, Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 30(2):111.
- Fowler, S.W. and D.L. Elder (1978), PCB and DDT residues in a Mediterranean pelagic food chain, Bull.Environ.Contam.Toxicol., 19:244-248.
- Fowler S.W. and D.L. Elder (1980), Chlorinated hydrocarbons in pelagic organisms from the open Mediterranean sea, Mar.Environ.Res., 4:87-96.
- Fowler, S.W., L.F. Small, D.L. Elder, Y. Unlü and J. La Rosa (1979), The role of zooplankton fecal pellets in transporting PCBs from the upper mixed layer to the benthos, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):289-291.
- Franco Soler, J.M. (1973), Pesticides organochlorés et PCB dans trois espèces marines sur le littoral espagnol, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 1(1972):55-57.
- Fukai, R., D.L. Elder, B. Oregoini, D. Vas and J.P. Villeneuve (1979), Mediteranean intercalibration on trace element and chlorinated hydrocarbon measurements, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):595-598.
- Fytianos, K., G. Vasilikiotis and L. Weil (1985), Identification and determination of some trace organic compounds in coastal seawater of northern Greece, Bull.Environ.Contam.Toxicol., 34:390-395.
- GESAMP (1980), Interchange of pollutants between the atmosphere and the oceans. Rep.Stud.GESAMP, (13):55 p.
- GESAMP WG.26 (1988), Draft report of the review of the marine environment, UNEP, Geneva.
- GESAMP (1989), The atmospheric input of trace species to the World Ocean. Rep.Stud.GESAMP (in press).

- Geyer, H., D. Freitag and F. Korte (1984), Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the marine environment, particularly in the Mediterranean, Ecotox. Environ. Saf., 8:129-151.
- Hansen, D.J., S.C. Schimmel and J.M. Keltner (1973), Avoidance of pesticides by grass shrimp (Palaemonetes pugio), Bull. Environ. Contam. Toxicol., 9:129-133.
- Hansen, D.J. P.R. Parrish and J. Forester (1974), Aroclor 1016: toxicity to and uptake by estuarine animals. Environ. Res., 7:363-373.
- Helsinki Commission (1982), Recommendation regarding the limitation on the use of PCB's. Helcom recommendation 3/1.
- Helsinki Commission (1982), Recommendation regarding the elimination of discharges of DDT. Helcom recommendation 3/2.
- Helsinki Commission (1985), Recommendation regarding the elimination of the use of PCBs and PCTs. Helcom recommendation 6/1.
- Helsinki Commission (1988), Recommendation concerning restrictions of discharges from pulp and paper industry. Helcom recommendation 9/6.
- Heseltine, S.D., G.H. Heinz, W.L. Reichel and J.F. Moore (1981), Organochlorine and metal residues in eggs of waterfowl nesting on islands in Lake Michigan off Door County, Wisconsin, 1977-78. Pest. Mon. J., 15:90-97.
- IARC (1974), Evaluation of the carcinogenic risk to man: some organochlorine pesticides. IARC, Lyon.
- IARC (1987), Overall evaluations of carcinogenicity; An updating of IARC monographs volumes 1-42. Supplement 7. WHO/IARC.
- Jan, J., S. Malnersic and J. Faganeli (1978), Chlorinated hydrocarbons (pesticides and polychlorinated biphenyls-PCBs) in the atmosphere of Ljubljana, Arh. Hig. Rada. Toksikol., 29:16-20.
- Jowett, P.I., M.M. Rhead and B.L. Bayne (1978), In vitro changes in the activity of ATPases in the gills of Carcinus maenas exposed to various concentrations of pp DDT, Environ. Pollut., 17:1-6.
- Kljajic, R., I. Elezovic, V. Vojinovic, S. Vitorovic and C. Gojnic (1976), Residues of persistent pesticides in fish of the south Adriatic sea and surfaces waters of Montenegro. In Proceedings of symposium "State, protection and development of environment" Herceg-Novci, October 1976, pp.125-134, (in serbian).
- Kilikidis, S.D., J.E. Psomas, A.P. Kamarianos and A.G. Panetsos (1981), Monitoring of DDT, PCBs and other chlorinated hydrocarbons in marine organisms from the north Aegean sea, Journ. Etud. Pollut. CIESM, 5(1980):301-306.

- Kolby, Jr., A.C. (1983), Regulatory considerations regarding limiting human exposures to PCBs. In D'Itri, F.M. & Kamrin, M.A. (eds.) PCBs: Human and environmental hazards. Butherworth Publ., Boston, 77-89.
- Konar, S.K. (1970), Toxicity of heptachlor to aquatic life. J.Wat.Pollut.Contr.Fed., 42(8) Pt. 2 R 299-303.
- Kooley, N.R. and J.M. Keltner (1970), Effect of pesticides on estuarine ciliates. U.S. Dept.Int.Fish.Wildlife Serv.Circ. 335:16-18.
- Krsinic, F., D. Vilicic, M. Picer and N. Picer (1979), Noxious effects of Diesel oil D-2 and the synergistic effect of polychlorinated biphenyls (Aroclor 1242) on zooplankton species Eurydice truncata. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):307-312.
- Laseter, J.L., C.K. Bartell, A.L. Laska, D.G. Holmquist, D.B. Condie, J.W. Brown and R.L. Evans (1976), An ecological study of hexachlorobenzene (HCB). US EPA report No. 560/6-76-009, 62 p.
- Leoni, V. and S.U. D'Arca (1976), Experimental data and critical review of the occurrence of hexachlorobenzene in the Italian environment, Sci.Total.Environ., 5:235.
- Leoni, V., G. Puccetti, R.J. Colombo and A.M. D'Ovidio (1976), The use of tenax for the extraction of pesticides and polychlorinated biphenyls from water, J.Chromat., 125:399-407.
- Marchand, M. (1983), Signification de la mesure des hydrocarbures halogènes dans les sédiments marins, Bull.RNO., 18:113-123.
- Marchand, M., D. Vas and E.K. Duursma (1976), Levels of PCBs and DDTs in mussels from the N.W. Mediterranean. Mar.Pollut.Bull., 7:65-69.
- Marchand, M., J.C. Caprais, M.A. Cosson-Mannevy and P. Moriniere (1983), Inputs and distribution of high molecular weight chlorinated hydrocarbons in the Rade de Brest (semi-closed marine environment), Oceanol.Acta, 6:269-282.
- Marchand, M., J.C. Caprais et P. Pignet (1985), Hydrocarbures et hydrocarbures halogènes dans les eaux marines côtières de la Méditerranée occidentale (France) "Intersite 2" (Septembre 1984). IFREMER, Centre de Brest, DERO/EL, Mai 1985.
- Marine Biological Association of the United Kingdom (1988), Levels of carcinogens in the marine environment. The Laboratory, Plymouth, England.
- Meith-Avcin, N. (1974), DDT and rugophilia response of settling barnacles Balanus improvisus, J.Fish.Res.Board.Can., 31:1960-1963.
- Mendola, J.I., R.W. Risebrough et J. Blondel (1977), Contamination de l'avifaune camarguaise par des résidues organochlorés. Environ.Pollut., 13:21-31.

- Menzel, D.W., J. Anderson and A. Randtke (1970), Marine phytoplankton vary in their response to chlorinated hydrocarbons, Science,(Wash.), 167:1724-1726.
- Monod, J.L. et A. Arnoux (1979), Etude des composés organochlorés (PCB-DDT) dans l'environnement marin de l'île des Embiez (Var, France), Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):147-148.
- Mosser, J.L., N.S. Fisher and C.F. Wurster (1972), Polychlorinated biphenyls and DDT alter species composition in mixed cultures of algae, Science,(Wash.), 176:533-535.
- Muzinic, R., G. Sinovicic and M. Tudor (1986), UNEP/FAO: Research on the Effects of Pollutants on Marine Organisms and their Populations (MED POL IV), MAP Technical Reports Series, No. 4. UNEP, Athens, pp. 109-116.
- Nasci, C. and V.U. Fossato (1979), Studio sulla fisiologia dei mitili e sulla loro capacità di accumulare idrocarburi e idrocarburi clorurati. In Atti della Società Toscana di Scienze Naturali, Memories, ser. B, no.86, suppl:216-218.
- Nazansky, B., N. Picer, M. Picer and M. Ahel (1979), Monitoring of chlorinated hydrocarbons in biota of the north and middle Adriatic coastal waters, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):129-132.
- Nebeker, A.V. and F.A. Puglishi (1974), Effect of polychlorinated biphenyls (PCB's) on survival and reproduction of Daphnia, Gammarus and Tanytarsus, T.Am.Fish.Soc., 103:722-728.
- Nebeker, A.V. R.A. Puglisi and D.L. De Foe (1974), Effect of polychlorinated biphenyl compounds on survival and reproduction of the fathead minnow and flagfish. T.Am.Fish.Soc., 103:562-568.
- Neuville, D., P. Daste and R. Longchamp (1974), Toxicity of different pesticides compared to two species of diatoms used in oyster culture, C.R.Acad.Sci.Paris., no.279, Serie D, pp.675-678.
- Nimmo, D.R., R.J. Hanson, J.A. Couch, N.R. Cooley, P.R. Parrish and J.I. Lowe (1975), Toxicity of Aroclor 1254 and its physiological activity in several estuarine organisms. Arch.Environ.Cont.Toxicol., 3:22-39.
- Ohlendorf, H.M., R.W. Risebrough and K. Vermeer (1978), Exposure of marine birds to environmental pollutants, U.S.Dept.Int.Fish and Wildlife Serv.Res.Rep., 9:40.
- Olsen, C.R., N.H. Cutshall and I.L. Larsen (1982), Pollutant: particle association and dynamics in coastal marine environment: A review, Mar.Chem., 11:501-533.
- Olson, M. and L. Reutergardh (1984), Monitory studies of sDDT and PCB levels in fish from the Swedish west coast and a comparison of the monitory trends in the Kaattegat and the Baltic proper area. Ninth Meeting of the Joint Monitoring Group, JMG 9/5/INFO. 2-E.

- Oslo Commission (1987), 12th Annual report on the activities of the Oslo Commission.
- OSPARCOM Joint Monitoring Group (1984), Monitoring of PCBs in biota in the UK. JMG 9/5/1-E.
- OSPARCOM Joint Monitoring Group (1985), Data on PCBs and other organic compounds in sediments, relevant to the marine environment. JMG 10/11/1/E.
- OSPARCOM Joint Monitoring Group (1988), Danish coastal water levels of 2,3,4,6-tetrachlorophenol, pentachlorophenol, and total organohalogens in blue mussels (Mytilus edulis). JMG 13/7/2-E.
- Paris Commission (1984), Sixth annual report of the Paris Commission.
- Paris Commission (1986), Proposed legal instrument on PCBs and PCTs. Eight meeting of the Paris Commission. PARCOM/8/4/1-E.
- Parish, P.R., G.H. Cook and J.M. Patrick (1974), Hexachlorobenzene: effects on several estuarine animals. Proc. 28th Ann.Conf.SE Assoc.Gamefish Commissioners, pp. 179-187.
- Persoone, G. and G. Uyttersprot (1975), Influence of inorganic and organic pollutants on the rate of reproduction of a marine hypotrichous ciliate Eupletes vannus Muller, Rev.Intern. Océanogr.Méd., 37/38:125-151.
- Picer, N. and M. Picer (1979), Monitoring of chlorinated hydrocarbons in water and sediments of the north Adriatic coastal waters, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):133-136.
- Picer, M. and N. Picer (1982), The Rijeka bay - Ecological study, Chapter: specific organic pollutants, pp.154-201, (in croatian).
- Picer, M. and N. Picer (1985), Unpublished results.
- Picer, M., N. Picer and M. Ahel (1976), Discussion of international intercalibration results of organochlorine compound measurements in marine environment samples, In Proceedings of the second Yugoslav symposium -Standardization 76, Opatija, 1976, G2, p.1-9, (in croatian).
- Picer, M., N. Picer and P. Strohal (1977), Evidence on behaviour of low concentration DDT in laboratory experiments, Sci.Total Environ., 8:159-164.
- Picer, N., M. Picer and P. Strohal (1977a), The interaction of DDT with suspended particles in sea water, Water, Air and Soil Pollut., 8:429-440.
- Picer, M., N. Picer and M. Ahel (1978a), Chlorinated insecticide and PCB residues in fish and mussels of east coastal waters of the middle and north Adriatic sea, 1974-1975, Pest.Monit.J., 12:102-112.

- Picer, M., N. Picer and B. Nazansky (1978b), Chlorinated hydrocarbons in the sea, (a review), Pomorski zbornik, 16:451-483 (in croatian).
- Picer, M., N. Picer, F. Krsinic and V. Sipos (1979a), Investigation of the fate of some chlorinated hydrocarbons in laboratory grown phytoplankton culture, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):453-456.
- Picer, M., N. Picer, F. Krsinic and V. Sipos (1979b), Investigation on the distribution of DDT and aroclor 1254 in laboratory-grown marine phytoplankton, Bull.Environ.Contam.Toxicol., 21:743-748.
- Picer, M., N. Picer and B. Nazansky (1981), Persistent chlorinated hydrocarbons in the Rijeka Bay, Thalassia Yugosl., 17:225-236.
- Picer, N., M. Picer and N. Mikac (1985), Chlorinated insecticides and polychlorinated biphenyls in water, sediment and mussels of the Rovinj coastal waters, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):483-487.
- Pierce, R.H.jr., C.E. Olney and G.T. Felbeck Jr. (1974), DDT absorption to suspended particulate matter in sea water, Geochim.Cosmochim.Acta., 38:1061-1073.
- Polikarpov, G.G., D.L. Elder, S.W. Fowler, G. Benayoun, P. Parsi and J.P. Villeneuve (1979), Sediments, water and food chains as sources of chlorinated hydrocarbons for benthic organisms in the Mediterranean sea, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):281-284.
- Portmann, J.E. (1979), Evaluation of the impact on the aquatic environment of hexachlorocyclohexane (HCH isomers), hexachlorobenzene(HCB), DDT + DDE + DDD, Heptachlor (+ heptachlor epoxide) and chlordane. Prepared for the Commission of the European Communities, Environment and Consumer Protection Service, 337 p.
- Portmann, J.E. and K.W. Wilson (1971), The toxicity of 140 substances to the brown shrimp and other marine animals, MAFF Shellfish Inf., Leaflet No.22.
- Pritchard, J.B, A.M. Guarino and W.B. Kinter (1973), Distribution, metabolism and excretion of DDT and mirex by a marine teleost, the witner flounder, Environ.Hlth.Perspec., June, pp.45-54.
- Puccetti, G. and V. Leoni (1980), PCB and HCB in the sediments and waters of the Tiber estuary, Mar.Pollut.Bull., 11:22-25.
- Ravid, R., J.Ben-Yosef and H. Hornung (1985), PCBs, DDTs and other chlorinated hydrocarbons in marine organisms from the Mediterranean coast of Israel, Mar.Pollut.Bull., 16:35-38.
- Renzone, A., S. Focardi, C. Leonzio, C. Fossi, A. Mocci Demartis (1982), Contaminants of resident and migratory birds of the Mediterranean sea, Thalassia Yugosl., 18:245-52.
- Revelante, N. and M. Gilmartin (1975), DDT, related compounds and PCB in tissues of 19 species of northern Adriatic commercial fishes, Inv.Pesq., 39:491-507.

- Rhead, M.M. (1975), Fate of DDT and PCBs (polychlorinated biphenyls) in the marine environment In Environmental Chemistry, vol.1, p.137, edited by G. Eglinton, London, The Chemical Society 1095, Chapter 6, p.137.
- Risebrough, R.W., R.J. Hugget, J.J. Griffin and E.D. Goldberg (1968), Pesticides: transatlantic movements in the northeast trades, Science, (Wash.), 159:1233-1236.
- Risebrough, R.W., B.W. De Lappe and T.T. Schmidt (1976), Bioaccumulation factors of chlorinated hydrocarbons between mussels and seawater, Mar.Pollut.Bull., 7:225-228.
- Risebrough, R.W., B.W. De Lappe, W. Walker II, B.R.T. Simoneit, J. Grimalt, J. Albaigés, J. Antonio, A. Ballester and M. Marino (1983), Application of the mussel watch concept in studies of the distribution of hydrocarbons in the coastal zone of the Ebro delta. Mar.Pollut.Bull., 14:181-187.
- Roberts, D. (1975), The effect of pesticides on byssus formation in the common mussel (Mytilus edulis). Environ.Pollut., 8:241-254.
- Robinson, J., A. Richardson, A.N. Crabtree, J.C. Coulson and G.R. Potts (1967), Organochlorine residues in marine organisms, Nature, (Lond.), 214:1307-1311.
- Ruiz, X., G.A. Llorente and J. Nadal (1982), Incidence des composés organochlorés sur la viabilité de l'oeuf du Bubulcus ibis dans le Delta de l'Ebre, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):807-811.
- Saleh, H.H. (1981), Absorption of $^{45}\text{CaCl}_2$, $^{203}\text{HgCl}_2$, and ^{14}C -labelled DDT by Tilapia zillii Gerv. in fresh and salt water, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):621-626.
- Saliba, L.J. and V. Axiak (1986), UNEP/FAO: Research on the Effects of Pollutants on Marine Organisms and their Populations (MED POL IV), MAP Technical Reports Series, No. 4. UNEP, Athens 1986, pp.63-71.
- Salihoglu, I., J. Faganeli and J. Stirn (1980), Chlorinated hydrocarbons (pesticides and PCBs) in some marine organisms and sediments in an experimentally polluted ecosystem in the lagoon of Strunjan (north Adriatic) and its surroundings, Rev.Int.Océanogr.Méd., 58:3-9.
- Salihoglu, I., T.I. Balkas, A.F. Gaines, S. Tugrul, O. Bastürk and F.F. Uysal (1981), Distribution of trace elements and chlorinated hydrocarbons in Mugil auratus (grey mullet), Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):235-242.
- Satsmadjis, J. and G.P. Gabrielides (1979), Observations on the concentration levels of chlorinated hydrocarbons in a Mediterranean fish, Mar.Pollut.Bull., 10:109-111.
- Satsmadjis, J. and G.P. Gabrielides (1983), Organochlorines in mussel and shrimp from the Saronikos Gulf, (Greece), Mar.Pollut.Bull., 14:356-358.

- Schaefer, R.G., W. Ernst, H. Goerke and G. Eder (1976), Residues of chlorinated hydrocarbons in North sea animals in relation to biological parameters, Ber.dt.wiss.Komm.Meeresforsch., 24:225-233.
- Schimmel, S.C., J.M. Patrick and J. Forester (1976), Heptachlor: uptake, depuration, retention and metabolism by spat (Leiostomus xanthurus) J.Toxicol.Environ.Hlth., 2(1):169-178.
- Shannon, L.R. (1977), Accumulation and elimination of dieldrin in muscle tissue of channel catfish, Bull.Environ.Contamin.Toxicol., 17(6):637.
- Smith, R.M. and C.F. Cole (1973), Effects of egg concentrations of DDT and dieldrin on development of winter flounder (Pseudopleuronectes americanus), J.Fish.Res.Bd.Canada, 30:1894-1898.
- Stahl, Jr. R.G. (1979), Effect of a PCB (Aroclor 1254) on the striped hermit crab, Clibanarius vittatus (Anomura:Diogenidae) in static biassays, Bull.Environ.Cont.Toxicol., 23:91-94.
- Stirn, J., A. Avcin, J. Cencelj, M. Dorer, S. Gomiscek, S. Kveder, A. Malej, D. Meischner, I. Nozina, J. Paul and P. Tusnik (1974), Pollution problems of the Adriatic sea, an interdisciplinary approach, Rev.Int. Océanogr.Méd., 35-36:21-77.
- Tudor, M. and J.V. Bannister (1979), On the effects of DDT on enzyme activities in Mugil cephalus L. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):445-447.
- UNEP/ECE/UNEDO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA (1984), Pollutants from land-based sources in the Mediterranean, UNEP Regional Seas Reports and Studies, no. 32, p.97.
- Valentine, D.W. and M. Soulé (1973), Effect of pp' DDT on developmental stability of pectoral fin rays in the grunion Leuresthes tennes, Fish.Bull., 71:921-926.
- Vicente, N. et D. Chabert (1978), Recherches de polluants chimiques dans le tissu graisseux d'un dauphin échoué sur la côte méditerranéenne, Oceanol.Acta., 1:331-334.
- Vicente, N. and D. Chabert (1982), Analyses de micropollutants (métaux lourds, pesticides, PCB) chez une tortue-luth (Dermochelys coriacea) échoué sur le littoral méditerranéen, Vie.Mar., 4:75-79.
- Vilicic, D., N. Picer, M. Picer and B. Nazansky (1979), Monitoring of chlorinated hydrocarbons in biota and sediments of south Adriatic coastal waters, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):143-146.
- Villeneuve, J.P. (1985), Polychlorinated biphenyls in near sea atmospheric samples from the Mediterranean in 1975 to 1977. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):489-493.
- Villeneuve, J.P. and K.A. Burns (1983), Transport of lindane in the Mediterranean sea, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):455-460.

- Villeneuve, J.P. and C. Cattini (1986), Input of chlorinated hydrocarbons through dry and wet disposition to the western Mediterranean, Chemosphere, 15(2):115-120.
- Villeneuve, J.P., D.L. Elder and R. Fukai (1981), Distribution of polychlorinated biphenyls in seawater and sediments from the open Mediterranean sea, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):251-256.
- Viviani, R., A.R. Borgatti, D. Cancellieri, G. Crisetig and P. Cortesi (1969), Residui di DDT e di suoi metaboliti nei tessuti de clupeiformi adriatici. Atti della Società Italiana di Scienze Veterinarie, 23:299-303.
- Viviani, R., G. Crisetig, V. Petruzzi and P. Cortesi (1973), Residui di pesticidi clorurati e di bifenili policlorurati nei clupeiformi Adriatici, In Atti del 5° colloquio internazionale di oceanografia medica, Messina (1973), pp.607-621.
- Viviani, R., G. Crisetig, P. Cortesi and E. Carpane (1974), Résidus de polychlorobiphenyls (PCB) et de pesticides chlorés dans les poissons et les oiseaux du delta du Po, Rev.Intern.Océanogr.Méd., 35-36:79-89.
- Voutsinou-Taliadouri, F. and J. Satsmadjis (1982), Influence of metropolitan waste on the concentration of chlorinated hydrocarbons and metals in striped mullet, Mar.Pollut.Bull., 13:266-269.
- Wells, D.E. and S.J. Johnstone (1978), The occurrence of organochlorine residues in rainwater. Water,Air and Soil Pollut., 9:271-280.
- Wheatley, G.A. and J.A.S. Hardman (1965), Indications of the presence of organochlorine insecticides in rainwater in central England, Nature,(Wash.), 159:1474-1475.
- WHO (1976), Polychlorinated biphenyls and terphenyls, Environmental Criteria 2. WHO, Geneva.
- WHO (1987a), Principles for the safety assessment of food additives and contaminants in food. Environmental Health Criteria 70. WHO, Geneva.
- WHO (1987b), Potentially toxic microorganic substances in drinking-water, Eur/ICP/CWS 013.
- Würster, C.F. (1968), DDT reduces photosynthesis by marine phytoplankton. Science (Wash.), 159:1474-1475.
- Yaron, Z. (1986), UNEP/FAO: Research on the Effects of Pollutants on Marine Organisms and their Populations (MED POL IV), MAP Technical Reports Series, No. 4. UNEP, Athens, pp.37-43.
- Zell, M. and K. Ballschmiter (1980), Baseline studies of the global pollution II. Global occurrence of hexachlorobenzene (HCB) and polychlorocamphenes (toxaphene) (PCC) in biological samples, Fresenius Z.Anal.Chem., 300:387-402.
- Zitko, V. (1976), Levels of chlorinated hydrocarbons in eggs of double crested cormorants from 1971-1975. Bull.Environ.Contam.Toxicol., 16:399-405.