



MEDITERRANEAN ACTION PLAN
MED POL

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME



FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS

BIOGEOCHEMICAL CYCLES OF SPECIFIC POLLUTANTS (ACTIVITY K)

CYCLES BIOGEOCHIMIQUES DE POLLUANTS SPECIFIQUES (ACTIVITE K)

MAP Technical Reports Series No. 32

UNEP
Athens, 1989

This volume is the thirty-second issue of the Mediterranean Action Plan Technical Report Series.

This series contains selected reports resulting from the various activities performed within the framework of the components of the Mediterranean Action Plan: Pollution Monitoring and Research Programme (MED POL), Blue Plan, Priority Actions Programme, Specially Protected Areas and Regional Oil Combating Centre.

Ce volume constitue le trente-deuxième numéro de la série des Rapports techniques du Plan d'action pour la Méditerranée.

Cette série comprend certains rapports élaborés au cours de diverses activités menées dans le cadre des composantes du Plan d'action pour la Méditerranée: Programme de surveillance continue et de recherche en matière de pollution (MED POL), Plan Bleu, Programme d'actions prioritaires, Aires spécialement protégées et Centre régional de lutte contre la pollution par les hydrocarbures.

INTRODUCTION

The United Nations Environment Programme (UNEP) convened an Intergovernmental Meeting on the Protection of the Mediterranean (Barcelona, 28 January - 4 February 1975), which was attended by representatives of 16 States bordering the Mediterranean Sea. The meeting discussed the various measures necessary for the prevention and control of pollution of the Mediterranean Sea, and concluded by adopting an Action Plan consisting of three substantive components:

- Integrated planning of the development and management of the resources of the Mediterranean Basin (management component);
- Co-ordinated programme for research, monitoring, exchange of information, assessment of the state of pollution and protection measures (assessment component);
- Framework convention and related protocols with their technical annexes for the protection of the Mediterranean environment (legal component).

All components of the Action Plan are inter-dependent and provide a framework for comprehensive action to promote both the protection and the continued development of the Mediterranean ecoregion. No component is an end in itself. The Action Plan is intended to assist the Mediterranean Governments in formulating their national policies related to the continuous development and protection of the Mediterranean area and to improve their ability to identify various options for alternative patterns of development and to make choices for appropriate allocations of resources.

MED POL - Phase I (1976-1980)

The Co-ordinated Mediterranean Research and Monitoring Programme (MED POL) was approved as the assessment (scientific/technical) component of the Action Plan.

The general objectives of its pilot phase (MED POL - Phase I), which evolved through a series of expert and intergovernmental meetings, were:

- to formulate and carry out a co-ordinated pollution monitoring and research programme taking into account the goals of the Mediterranean Action Plan and the capabilities of the Mediterranean research centres to participate in it;
- to assist national research centres in developing their capabilities to participate in the programme;
- to analyse the sources, amounts, levels, pathways, trends and effects of pollutants relevant to the Mediterranean Sea;
- to provide the scientific/technical information needed by the Governments of the Mediterranean States and the EEC for the negotiation and implementation of the Convention for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution and its related protocols.
- to build up consistent time-series of data on the sources, pathways, levels and effects of pollutants in the Mediterranean Sea and thus to contribute to the scientific knowledge of the Mediterranean Sea.

MED POL - Phase I initially consisted of seven pilot projects (MED POL I - VII), which were later expanded by additional six pilot projects (MED POL VIII - XIII), some of which remained in a conceptual stage only.

MED POL - Phase I was implemented in the period from 1975 to 1980. The large number of national research centres designated by their Governments to participate in MED POL (83 research centres from 15 Mediterranean States and the EEC), the diversity of the programme and its geographical coverage, the impressive number of Mediterranean scientists and technicians (about 200) and the number of co-operating agencies and supporting organizations involved in it, qualifies MED POL as certainly one of the largest and most complex co-operative scientific programmes with a specific and well-defined aim ever undertaken in the Mediterranean basin.

The overall co-ordination and guidance for MED POL - Phase I was provided by UNEP, acting as the secretariat of the Mediterranean Action Plan (MAP). Co-operating specialized United Nations Agencies (ECE, UNIDO, FAO, UNESCO, WHO, WMO, IAEA, IOC) were responsible for the technical implementation and day-to-day co-ordination of the work of national research centres participating in the pilot projects.

MED POL - Phase II (1981-1990)

The Intergovernmental Review Meeting of Mediterranean Coastal States and First Meeting of the Contracting Parties to the Convention for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution, and its related protocols (Geneva, 5-10 February 1979), having examined the status of MED POL - Phase I, recommended that during the 1979/80 biennium a Long-term pollution monitoring and research programme should be formulated.

Based on the recommendations made at various expert and intergovernmental meetings, a draft Long-term (1981-1990) Programme for Pollution Monitoring and Research in the Mediterranean (MED POL - Phase II) was formulated by the Secretariat of the Barcelona Convention (UNEP), in co-operation with the United Nations Agencies which were responsible for the technical implementation of MED POL - Phase I, and it was formally approved by the Second Meeting of the Contracting Parties of the Mediterranean Sea against pollution and its related protocols and Intergovernmental Review Meeting of Mediterranean Coastal States of the Action Plan held in Cannes, 2-7 March 1981.

The general long-term objectives of MED POL - Phase II were to further the goals of the Barcelona Convention by assisting the Parties to prevent, abate and combat pollution of the Mediterranean Sea Area and to protect and enhance the marine environment of the Area. The specific objectives were designed to provide, on a continuous basis, the Parties to the Barcelona Convention and its related protocols with:

- information required for the implementation of the Convention and the protocols;
- indicators and evaluation of the effectiveness of the pollution prevention measures taken under the Convention and the protocols;
- scientific information which may lead to eventual revisions and amendments of the relevant provisions of the Convention and the protocols and for the formulation of additional protocols;

- information which could be used in formulating environmentally sound national, bilateral and multilateral management decisions essential for the continuous socio-economic development of the Mediterranean region on a sustainable basis;
- periodic assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea.

The monitoring of, and research on, pollutants affecting the Mediterranean marine environment reflects primarily the immediate and long-term requirements of the Barcelona Convention and its protocols, but also takes into account factors needed for the understanding of the relationship between the socio-economic development of the region and the pollution of the Mediterranean Sea.

For this purpose, monitoring was organized on several levels:

- monitoring of sources of pollution providing information on the type and amount of pollutants released directly into the environment;
- monitoring of nearshore areas, including estuaries, under the direct influence of pollutants from identifiable primary (outfalls, discharge and coastal dumping points) or secondary (rivers) sources;
- monitoring of offshore areas (reference areas) providing information on the general trends in the level of pollution in the Mediterranean;
- monitoring of the transport of pollutants to the Mediterranean through the atmosphere, providing additional information on the pollution load reaching the Mediterranean Sea.

Research and study topics included initially in the MED POL - Phase II were:

- development of sampling and analytical techniques for monitoring the sources and levels of pollutants. Testing and harmonization of these methods at the Mediterranean scale and their formulation as reference methods. Priority will be given to the substance listed in the annexes of the Protocol for the prevention of pollution of the Mediterranean Sea by dumping from ship and aircraft and the Protocol for the protection of the Mediterranean Sea against pollution from land-based sources (activity A);
- development of reporting formats required according to the Dumping, Emergency and Land-Based Sources Protocols (activity B);
- formulation of the scientific rationale for the environmental quality criteria to be used in the development of emission standards, standards of use or guidelines for substances listed in annexes I and II of the Land-Based Sources Protocol in accordance with Articles 5, 6 and 7 of that Protocol (activity C);
- epidemiological studies related to the confirmation (or eventual revision) of the proposed environmental quality criteria (standards of use) for bathing waters, shellfish-growing waters and edible marine organisms (activity D);

- development of proposals for guidelines and criteria governing the application of the Land-Based Sources Protocol, as requested in Article 7 of that Protocol (activity E);
- research on oceanographic processes, with particular emphasis on surface circulation and vertical transport. Needed for the understanding of the distribution of pollutants through the Mediterranean and for the development of contingency plans for cases of emergency (activity F);
- research on the toxicity, persistence, bioaccumulation, carcinogenicity and mutagenicity of selected substances listed in annexes of the Land-Based Sources Protocol and the Dumping Protocol (activity G);
- research on eutrophication and concomitant plankton blooms. Needed to assess the feasibility of alleviating the consequences and damage from such recurring blooms (activity H);
- study of ecosystem modifications in areas influenced by pollutants, and in areas where ecosystem modifications are caused by large-scale coastal or inland engineering activity (activity I);
- effects of thermal discharges on marine and coastal ecosystems, including the study of associated effects (activity J);
- biogeochemical cycle of specific pollutants, particularly those relevant to human health (mercury, lead, survival of pathogens in the Mediterranean Sea, etc.) (activity K);
- study of pollutant-transfer processes (i) at river/sea and air/sea interface, (ii) by sedimentation and (iii) through the straits linking the Mediterranean with other seas (activity L);

As in MED POL - Phase I, the overall co-ordination and guidance for MED POL - Phase II is provided by UNEP as the secretariat of the Mediterranean Action Plan (MAP). Co-operating specialized United Nations Agencies (FAO, UNESCO, WHO, WMO, IAEA, IOC) are responsible for the technical implementation and day-to-day co-ordination of the work of national centres participating in monitoring and research.

The first eight volumes of the MAP Technical Reports Series present the collection of final reports of the Principal Investigators who participated in the relevant pilot projects (MED POL I - MED POL VIII). The ninth volume of the MAP Technical Reports Series is the final report on the implementation of MED POL - Phase I, prepared, primarily, on the basis of individual final reports of the principal investigators with the co-operation of relevant United Nations Agencies (FAO, UNESCO, WHO, WMO, IAEA, IOC).

The tenth volume of the MAP Technical Reports Series was the first one to include final reports on projects implemented within the framework of the research component of MED POL - Phase II. It specifically included final reports on projects dealing with toxicity (1983-85). This thirty-second volume of the Series is the first one to include final reports on projects dealing with biogeochemical cycles of specific pollutants (activity K).

INTRODUCTION

Le Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE) a convoqué une réunion intergouvernementale sur la protection de la Méditerranée (Barcelone, 28 janvier - 4 février 1975) à laquelle ont pris part des représentants de 16 Etats riverains de la mer Méditerranée. La réunion a examiné les diverses mesures nécessaires à la prévention et à la lutte antipollution en mer Méditerranée, et elle s'est conclue sur l'adoption d'un Plan d'action comportant trois éléments fondamentaux:

- Planification intégrée du développement et de la gestion des ressources du bassin méditerranéen (élément "gestion");
- Programme coordonné de surveillance continue, de recherche, d'échange de renseignements et d'évaluation de l'état de la pollution et des mesures de protection (élément "évaluation");
- Convention cadre et protocoles y relatifs avec leurs annexes techniques pour la protection du milieu méditerranéen (élément juridique).

Tous les éléments du Plan d'action étaient interdépendants et fournissaient le cadre d'une action d'ensemble en vue de promouvoir, tant la protection que le développement continu de l'écorégion méditerranéenne. Aucun élément ne constituait une fin à lui seul. Le Plan d'action était destiné à aider les gouvernements méditerranéens à formuler leurs politiques nationales en matière de développement continu et de protection de zone de la Méditerranée et à accroître leur faculté d'identifier les diverses options s'offrant pour les schémas de développement, d'arrêter leurs choix et d'y affecter les ressources appropriées.

MED POL - Phase I (1976 - 1980)

Le programme coordonné de surveillance continue et de recherche en matière de pollution de la Méditerranée (MED POL) a été approuvé au titre de l'élément "évaluation" (scientifique/technique) du Plan d'action.

Sa phase pilote (MED POL - Phase I) avait les objectifs généraux ci-dessous, élaborés au cours d'une série de réunions d'experts et de réunions intergouvernementales:

- formuler et exécuter un programme coordonné de surveillance continue et de recherche en matière de pollution en tenant compte des buts du Plan d'action pour la Méditerranée et de l'aptitude des centres de recherche méditerranéens à y participer;
- aider les centres de recherche nationaux à se rendre plus aptes à cette participation;
- étudier les sources, l'étendue, le degré, les parcours, les tendances et les effets des polluants affectant la mer Méditerranée;
- fournir l'information scientifique et technique nécessaire aux gouvernements des pays méditerranéens et à la Communauté économique européenne pour négocier et mettre en oeuvre la Convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution et les protocoles y relatifs;

- constituer des séries chronologiques cohérentes de données sur les sources, les cheminements, les degrés et les effets des polluants de la mer Méditerranée et contribuer par là à la connaissance scientifique de cette mer.

La Phase I du MED POL comportait à l'origine sept projets pilotes (MED POL I - VII) auxquels sont venus ultérieurement s'ajouter six autres (MED POL VIII - XIII) dont certains n'en sont restés qu'au stade de la conception.

La Phase I du MED POL a été mise en oeuvre au cours de la période 1975 - 1980. Le grand nombre de centres de recherche nationaux désignés par leurs gouvernements pour participer au MED POL (83 centres de recherche de 15 Etats méditerranéens et de la CEE), la diversité du programme et sa couverture géographique, l'effectif impressionnant de scientifiques et techniciens méditerranéens (environ 200) ainsi que la quantité d'organismes coopérants et d'organisations d'appui qui y étaient engagés permettent sans conteste de caractériser le MED POL comme l'un des programmes de coopération scientifique les plus vastes et les plus complexes, comportant un objectif spécifique et bien défini, qui ai jamais été entrepris dans le bassin méditerranéen.

La coordination et la direction générales de MED POL - Phase I ont été assurées par le PNUE, faisant fonction de secrétariat du Plan d'action pour la Méditerranée (PAM). Les organismes spécialisés coopérants des Nations Unies (CEE - Commission économique pour l'Europe, ONUDI, FAO, UNESCO, OMS, OMM, AIEA, COI) étaient chargés de l'exécution technique et de la coordination quotidienne des travaux des centres de recherche nationaux participant aux projets pilotes.

MED POL - Phase II (1981 - 1990)

La réunion intergouvernementale des Etats riverains de la Méditerranée chargés d'évaluer l'état d'avancement du Plan d'action et première réunion des Parties contractantes à la Convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution et aux protocoles y relatifs (Genève, 5-10 février 1979), ayant examiné la situation de la Phase I du MED POL, a recommandé que, durant la période biennale 1979 - 80, soit formulé un programme à long terme de surveillance continue et de recherche en matière de pollution.

Sur la base des recommandations énoncées lors des diverses réunions d'experts et réunions intergouvernementales, un projet de programme à long terme (1981 - 1990) de surveillance continue et de recherche en matière de pollution (MED POL - Phase II) a été formulé par le secrétariat de la Convention de Barcelone (PNUE), en coopération avec les organismes des Nations Unies chargés de l'exécution technique de MED POL - Phase I, et il a été officiellement approuvé lors de la deuxième réunion des Parties contractantes à la Convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution et aux Protocoles y relatifs et réunion intergouvernementale des Etats riverains de la mer Méditerranée chargée d'évaluer l'état d'avancement du Plan d'action, qui s'est tenue à Cannes du 2 au 7 mars 1981.

L'objectif général à long terme de la Phase II du MED POL était de concourir à la réalisation des objectifs de la Convention de Barcelone en aidant les Parties contractantes à prévenir, réduire et combattre la pollution dans la zone de la mer Méditerranée ainsi qu'à protéger et améliorer le milieu marin dans cette zone. Les objectifs particuliers étaient de fournir constamment aux Parties contractantes à la Convention de Barcelone et aux Protocoles y relatifs:

- les renseignements dont elles avaient besoin pour appliquer la Convention et les protocoles;
- des indications et une évaluation de l'efficacité des mesures prises pour prévenir la pollution en application de la Convention et des protocoles;
- des renseignements scientifiques qui pourraient servir à réviser et modifier les dispositions pertinentes de la Convention et des protocoles et à rédiger des protocoles additionnels;
- des informations qui pourraient servir à formuler sur les plans national, bilatéral et multilatéral, les décisions de gestion, respectueuses de l'environnement, qui seraient indispensables à la poursuite du développement socio-économique de la région méditerranéenne;
- une évaluation périodique de l'état de pollution de la mer Méditerranée.

La surveillance continue des polluants affectant le milieu marin de la Méditerranée ainsi que la recherche menée à leur sujet répondent en premier lieu aux prescriptions immédiates et à long terme de la Convention de Barcelona et des protocoles y relatifs, mais elles tiennent également compte des facteurs requis pour la compréhension des relations existant entre le développement socio-économique de la région et la pollution de la mer Méditerranée.

A cette fin, la surveillance continue était organisée à plusieurs niveaux:

- surveillance continue des sources de pollution fournissant des renseignements sur la nature et la quantité des polluants directement libérés dans l'environnement;
- surveillance continue des zones situées à proximité du littoral, y compris les estuaires, et qui sont sous l'influence directe de polluants émis par des sources identifiables primaires (émissaires, rejets et sites côtiers d'immersion) ou secondaires (cours d'eau);
- surveillance continue des zones du large (zones de référence) fournissant des renseignements sur les tendances générales du niveau de pollution en Méditerranée;
- surveillance continue du transfert des polluants à la Méditerranée par voie atmosphérique, fournissant des renseignements supplémentaires sur la charge polluante qui atteint la Méditerranée.

Les sujets de recherche et d'étude inclus initialement dans MED POL - Phase II étaient les suivants:

- mise au point de techniques d'échantillonnage et d'analyse pour la surveillance des sources et des niveaux de pollution. Essai et harmonisation de ces méthodes à l'échelle méditerranéenne, et formulation de méthodes de référence. Substances figurant sur les listes de priorité des protocoles sur les opérations d'immersion et sur la pollution d'origine tellurique (activité A);

- mise au point de la présentation type des rapports à soumettre en application des protocoles relatifs à l'immersion, à la pollution résultant de situations critiques et à la pollution d'origine tellurique, (activité B);
- élaboration des fondements scientifiques des critères de qualité de l'environnement qui serviront à définir des normes d'émission, des normes d'usage ou des directives concernant les substances énumérées dans les annexes I et II du protocole relatif à la pollution d'origine tellurique, conformément aux articles 5, 6 et 7 de ce protocole (activité C);
- études épidémiologiques relatives à la confirmation (ou révision éventuelle) des critères de la qualité de l'environnement (normes d'usage) proposés pour les eaux servant à la baignade, à la culture de coquillages et à l'élevage d'autres organismes marins comestibles (activité D);
- mise au point de projets de directives et de critères régissant l'application du protocole relatif à la pollution d'origine tellurique, conformément à l'article 7 de ce protocole (activité E);
- recherches sur les processus océaniques, et particulièrement sur la circulation en surface et les déplacements verticaux. Cette information est nécessaire à la connaissance de la répartition des polluants en Méditerranée et à la mise au point de plans pour parer aux situations critiques (activité F);
- recherches sur la toxicité, la persistance, la bioaccumulation et le caractère cancérigène et mutagène de certaines substances énumérées dans les annexes du protocole relatif à la pollution d'origine tellurique et du protocole relatif aux opérations d'immersion (activité G);
- recherches sur l'eutrophisation et les floraisons de plancton qui l'accompagnent. Cette information est nécessaire pour évaluer la possibilité de prévenir les effets et les dégâts causés par ces floraisons périodiques (activité H);
- étude des modifications de l'écosystème dans les zones soumises à l'influence des polluants et dans celles où ces modifications sont dues à d'importantes activités industrielles sur la côte ou à l'intérieur des terres (activité I);
- effets des pollutions thermiques sur les écosystèmes marins et côtiers, y compris l'étude des effets connexes (activité J);
- cycle biogéochimique de certains polluants intéressant particulièrement la santé (mercure, plomb, survie des organismes pathogènes dans la mer Méditerranée, etc.) (activité K);
- étude des processus de transfert des polluants (i) aux points de contact entre les cours d'eau et la mer et entre l'air et la mer, (ii) par sédimentation et (iii) à travers les détroits qui relient la Méditerranée aux mers voisines (activité L).

Comme lors de la Phase I du MED POL, la coordination et la direction générales de la Phase II étaient assurées par le PNUE, par l'intermédiaire du secrétariat du Plan d'action pour la Méditerranée (PAM). Les organismes spécialisés coopérants des Nations Unies (FAO, UNESCO, OMS, OMM, AIEA, COI) étaient chargés de l'exécution technique et de la coordination quotidienne des travaux des centres de recherche nationaux participant au programme de surveillance continue et de recherche.

Les huit premiers volumes de la Série des rapports techniques du PAM rassemblent les rapports finaux de chercheurs responsables qui ont participé aux projets pilotes correspondants (MED POL I - MED POL VIII). Le neuvième volume de cette même Série se compose du rapport final sur la mise en oeuvre de la Phase I du programme MED POL, établi essentiellement sur la base des rapports finaux individuels des chercheurs responsables avec la coopération des organismes compétents des Nations Unies (FAO, UNESCO, OMS, OMM, AIEA, COI).

Le dixième volume de la Série des rapports techniques du PAM, était le premier à comprendre les rapports finaux sur les projets mises en oeuvre dans le cadre de la composante "recherche" du MED POL - Phase II. Il comprenait spécifiquement les rapports finaux sur les projets traitant de la toxicité (1983-85). Ce trente-deuxième volume de la Série est le premier à comporter les rapports finaux consacrés aux cycles biogéochimiques de polluants spécifiques (activité K).

CONTENTS/TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
Some aspects of the biogeochemical cycle of mercury in a polluted area off the Israel Mediterranean coast by Hava Hornung	1
Biogeochemical cycles of specific pollutants: mercury by I.H. Elsokkary	23
Biogeochemical cycle of mercury in the northeastern Mediterranean southern coast of Turkey by I. Salihoglu, C. Saydam and S. Yemenicioglu	37
Contaminants in resident and migratory water birds of the Mediterranean area by S. Focardi, C. Fossi, C. Leonzio and A. Renzoni	59
Contrôle de métaux lourds dans les écosystèmes littoraux et dans les chaînes alimentaires marines: Expériences de contamination par un élément métallique; le cadmium par Denise Chabert, Monique Henry et N. Vicente	83

SOME ASPECTS OF THE BIOGEOCHEMICAL CYCLE OF MERCURY IN A POLLUTED
AREA OFF THE ISRAEL MEDITERRANEAN COAST

by

Hava HORNING

Israel Oceanographic and Limnological Research
National Institute of Oceanography
P.O. Box 8030, Haifa 31080, Israel

A B S T R A C T

Total mercury concentrations were determined in surface sediments and marine organisms from Haifa Bay, an area affected by inputs of anthropogenic mercury. In the surface sediments, mercury was enriched by a factor of 7 to 192 in the bay, relative to background levels measured at control areas.

Mercury appears to be distributed in the surface sediments in a direct relationship to the distance from the pollution outlets. Our results show that the levels of mercury in the sediments did not change with time (1980-1987). The results also indicate that long after reductions in the principal input source (the chlor-alkali plant) have been made, the concentrations have not decreased. The highest levels (0.628-0.987 $\mu\text{g g}^{-1}$ dry wt) of mercury in the surface sediments were detected in the vicinity of the chlor-alkali plant. In the control areas, mercury ranged from undetectable to 0.011 $\mu\text{g g}^{-1}$ dry wt.

Concentrations in organisms are in this paper expressed as $\mu\text{g g}^{-1}$ wet wt. Total mercury in algae ranged from undetectable to 0.04 in the bay to undetectable in the control areas; in polychaetes of the bay mercury ranged from 0.22 to 0.42, and at control stations, 0.006. Bivalve molluscs in the bay contained mercury from undetectable to 0.20, and the range in the control area varied from 0.004 to 0.064. Gastropods had higher mercury levels, ranging from undetectable to 3.31 in the bay and undetectable to 0.06 in the control areas. Values in crustaceans from the bay ranged from undetectable to 0.28, with undetectable to 0.08 in the control areas.

Our data show that mercury is retained by the sediments being potentially available to the resident benthic animals.

1. INTRODUCTION

Since July 1980 there has been a surveillance twice a year on the assessment of mercury levels in the surface sediments and benthic fauna of Haifa Bay. Sampling sites around the outflow from a chlor-alkali plant, situated in the northern part of the bay, revealed enhanced mercury levels in surface sediments and in the resident benthic animals (Hornung *et al.*, 1981, 1984a; Hornung, 1986).

The sea floor serves as the ultimate depository for most of the material that enters the marine environment. The nature of the sediment is affected by the rate and composition of arriving material (Solomons and Forstner, 1984). Benthic organisms are instrumental in various biogeochemical processes occurring at the sediment-water interface. Their health depends on an

adequate supply of uncontaminated food material. Benthic animals, as accumulators, are involved in pathways transferring contaminants (Nriagu, 1984). They were examined in detail and in large numbers to try to gain a better understanding of the cycling of mercury in the bay.

The purpose of this study was to determine the magnitude of changes in mercury concentration for the years 1980-1987 in sediments and marine biota of Haifa Bay and its biogeochemical cycle. The studies were extended, and substantial progress was made toward the understanding of the route of mercury into marine organisms, as well as identifying areas where elevated concentrations occur.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Sampling area

Haifa Bay can be divided into three distinct sedimentological regions (Nir, 1980): a shallow water zone consisting of fine-grained quartz sand sediments which follows the curve of the shore and extends to depths of 10 to 12 m; a central region of rocky reefs and ridges extending to a depth of about 25 m; and a deeper, smooth bottom region of fine-grained sand and silt. This study was carried out entirely in the shallow water zone (Fig. 1).

2.2 Sampling and Sample Treatment

2.2.1 Water

Sea water samples were collected by SCUBA divers from the sediment-water interface, using a special sampler at each sampling site. The samples for dissolved oxygen were treated on board ship and analyzed the same day as those for pH. For the determination of nutrients (phosphate, nitrite, nitrate and silica), samples were kept in 100 ml plastic bottles and stored in a deep freeze until processed. Samples for salinity measurements were kept in dark glass bottles until the determination. The treatment of the samples followed the procedure of Grasshoff et al. (1983).

2.2.2 Sediments

The surface sediments were collected by divers, using a frame and plastic bag from approximately 1 m² of the sea floor area and 10 cm top layer. The sample from each site was mixed, lyophilized, and then sieved. Only the fraction smaller than 250 μ m was taken for analysis, being the most dominant in the bay (>75% by weight) and control areas.

The sediment cores were collected by divers using 50 cm long perspex tubes, 3.5 cm in diameter with a wall thickness of 0.3 cm. The tube was capped to maintain suction, withdrawn, sealed and frozen within hours. After slight thawing of the core tubes, the contents were slipped out and sectioned into 2 cm depth intervals down the length of the core. The samples were lyophilized and treated like those of the surface sediments.

2.2.3 Algae

The samples of algae were collected at the shallow water zone, well rinsed, frozen and then lyophilized for 48 hours. The dried samples were ground in a centrifugal ball mill into a fine powder and stored in nalgene bottles for analysis.

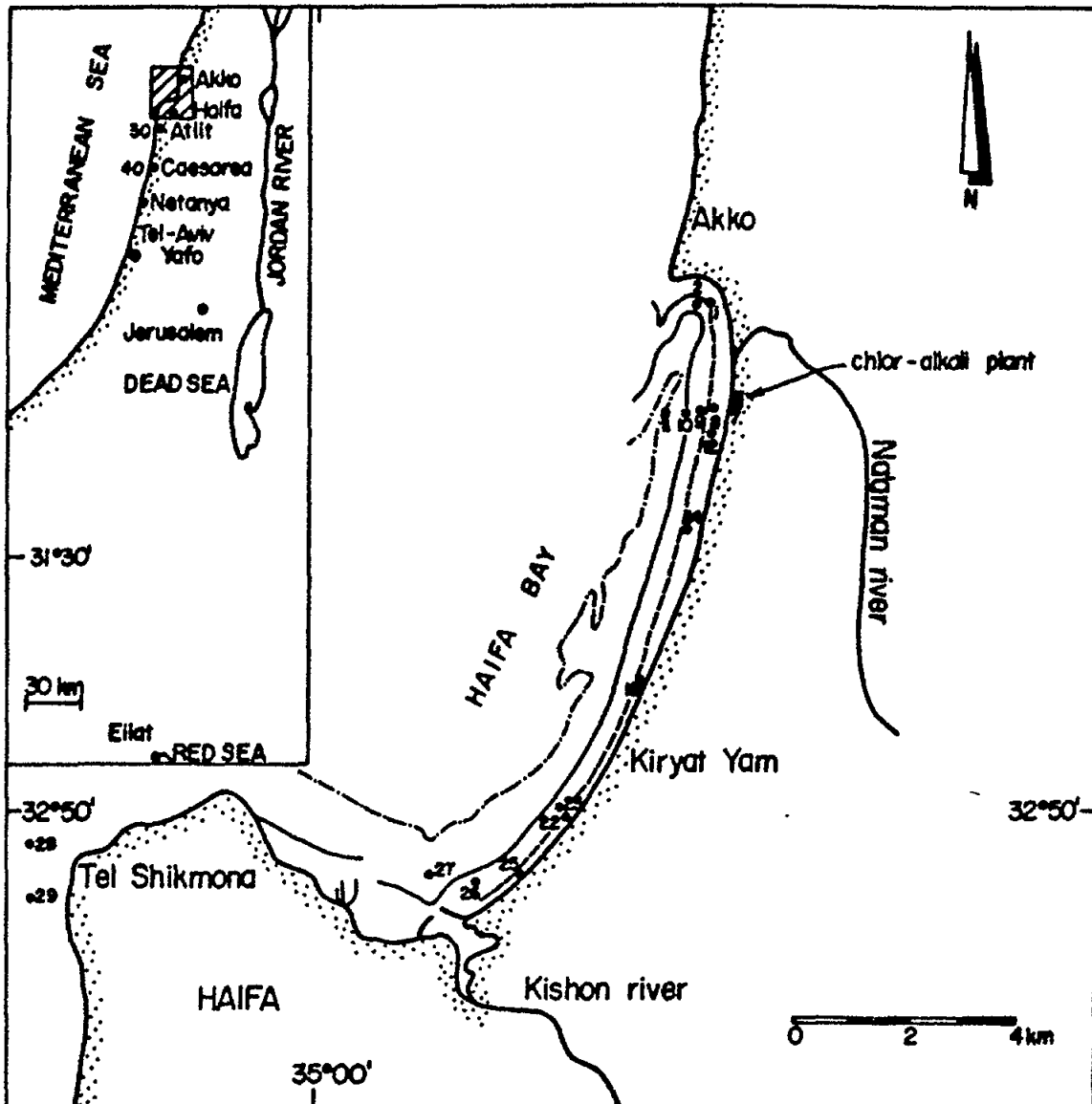


Fig. 1 Map of the study area showing locations of the sampling stations.
Depth contours: ----- 5 m _____ 10 m -.-.-.- 15 m

2.2.4 Benthic fauna

The benthic fauna was also collected by divers, from the same sampling point as the sediments; then they were grouped into species in the laboratory. They were measured, weighed and lyophilized for 48 hours. The lyophilized samples were kept in nalgene bottles until analysis. The samples of the tiger prawn Penaeus semisulcatus were collected by trammel nets and treated in the laboratory in the same way as those of benthic fauna (above).

2.3 Chemical Analysis

2.3.1 Water

The pH of the water samples was measured directly on a Metrohm E603 pH meter. Salinity was determined on an Autosal Model 8400 salinometer, standardized with standard sea water. The dissolved oxygen content was determined by the classical Winkler method (Grasshoff et al., 1983). The determination of phosphate, nitrite, nitrate and silicate was performed on the Technicon Autoanalyzer II system following the procedure described in Technicon's manual with slight modifications. The precisions were: (SiO₂) \pm 0.4, (PO₄³⁻) \pm 0.02, (NO₃) \pm 0.4, and (NO₂) \pm 0.02 ug-at l⁻¹.

2.3.2 Sediment

Approximately 1 g of dry sediment was digested for 3 hours at 140 °C with concentrated nitric acid (65% wt.) in Uniseal, teflon-lined, high pressure decomposition vessels. The digested samples were cooled, transferred to aerating flasks for Hg analysis and diluted to volume with deionized distilled water. Each sample was analyzed at least in duplicate. Accuracy was determined by the analysis of several sediment reference standards in the same analytical run with the samples (Table I).

Table I

Mean, standard deviation and coefficient of variance of replicate analyses of mercury in reference standards (values expressed as ug g⁻¹ dry wt.).

Hg	River sediment (NBS)	MESS-1, sediment
Reported value	1.1 \pm 0.5	0.171 \pm 0.014
Present study	1.04 \pm 0.04	0.180 \pm 0.011

The estimated precision (CV) based on replicate analyses ranged between 3.8-6.1%.

2.3.3 Benthic fauna

The lyophilized samples of algae, Mollusca and Crustacea were digested in the same manner as the sediments but sample weight did not exceed 0.3 g in the small decomposition vessels and 0.5 g in the larger ones. If larger samples were to be used, dissolution might be incomplete (Ramelow and Hornung, 1978). Each sample was analyzed at least in duplicate, if sufficient material was available. With each batch of samples, reference standard material obtained from the National Bureau of Standards (NBS) was analyzed. Our results were in good agreement with those of NBS (Albacore tuna, reported NBS value = 0.95 \pm 0.1, the value on replicate analyses obtained in this study = 0.96 \pm 0.05 ug Hg g⁻¹).

The concentration of total mercury in the sediments and biota samples was measured by cold vapour atomic absorption spectrophotometry on a Coleman Mercury Analyzer, MAS-50A, with a detection limit of 0.005 ug g⁻¹ Hg.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Water Samples

The chemical parameters of the water samples along the sampling sites are presented in Tables II and III. The pH value in the control area is similar to that obtained for the bay; the same can be seen for the salinity range. The low oxygen concentrations of the water samples during January 1986 (Table II) could be the result of the high oxygen demand for the decomposition of organic material in the shallow water strip. The lowest value was found at the Kishon River estuary (Fig. 1, Station 27), where polluted waters enter the sea. The visibility of the water at this site is very poor, and no benthic animals were ever found there. The nutrients are highest at this pollution source (Table II), because of the same reason mentioned above. The sea during the sampling survey in August (Table III) was very rough, and this explains the complete mixing of the water body, which shows similar values of T°C, pH, dissolved oxygen and salinity in the surface and bottom water samples. The values in the control area correspond to those of the bay, and are typical for the month of August along the shore (Oren *et al.*, 1973; Hornung *et al.*, 1984b).

3.2 Sediment (values are expressed as $\mu\text{g g}^{-1}$ dry wt.)

3.2.1 Surface sediment

The locations of the sampling sites are shown in Fig. 1. Since the majority of samples were taken from depths ranging between 3-9 m, fine sand sediment was expected to predominate at the sampling sites (Nir, 1980). The grain size distribution of the sediment samples was quite similar at all sampling sites. Fine sand was the dominant fraction with 50-79% (by weight), while the medium and very fine sands were subordinate. The very coarse, coarse sand and silt fractions did not exceed 8% of the total distribution in the area studied.

The colour of the sediment was in the yellow-grey category, with the exception of the samples from Station 27 (Fig. 1), which were dark, with a strong odour, related to the organic material discharged from the Kishon River.

Organic matter (defined for loss on ignition at 450 °C) in the surface sediment samples ranged between 0.7-4.1%. The high degree of correlation between ignition loss of organic matter and percent organic carbon (Fig. 2), determined according to El-Wakeel and Riley (1956), shows that the ignition loss method is an acceptable measure of the amount of organic matter in a sample. Loss of ignition at 1050 °C, including carbon dioxide derived from carbonates, varied between 3.5-26.2%.

Ranges and mean values of total mercury concentrations in the surficial sediments of Haifa Bay and control areas, including concentration factors (CF), are given in Table IV.

The highest values of total mercury in the surface sediments during the surveys of 1980-1987 (Table IV) were detected along the sampling sites in the vicinity of the chlor-alkali plant (Fig. 1, Station 8). Stations to the north and to the south of the plant are also influenced by the discharge and show elevated levels of mercury (Table IV).

Table II

The hydrography of Haifa Bay waters during January 22, 1986.

Stn no.	Depth m	Temp °C	pH	O ₂ ml l ⁻¹	Oxygen saturation %	S ‰	ug-at l ⁻¹			
							NO ₂ -N	NO ₃ -N	SiO ₂ -Si	PO ₄ -P
1	3	16.0	8.11	3.08	55	39.040	0.12	1.16	1.400	0.265
8	3	16.0	8.09	2.96	53	39.024	0.09	1.09	1.342	0.279
9	6	16.0	8.12	3.13	56	39.031	0.11	2.37	2.28	0.170
10	9	15.9	8.12	3.24	58	39.099	0.05	0.65	0.755	0.035
12	3	16.0	8.16	3.13	56	38.928	0.11	1.03	2.34	0.238
14	3	16.0	8.12	3.24	58	39.066	0.11	3.95	0.873	0.225
18	3	16.0	8.13	4.59	82	39.043	0.11	2.93	2.575	0.062
22	3	16.0	8.10	3.55	63	39.010	0.58	5.11	2.633	2.369
23	6	15.9	8.12	4.53	81	39.024	0.48	3.85	1.900	1.610
27	12	16.0	8.07	2.35	42	38.961	0.82	8.04	17.095	5.709
30	3	16.2	8.18	5.02	90	39.028	0.05	0.30	4.336	0.062

A well-defined seaward decrease of mercury concentrations at sites closest to the chlor-alkali plant (Stations 7-10) was observed, as in previous years (Hornung *et al.*, 1984a); Station 7, on the sea shore (Fig. 1), was sampled for the first time in 1980 and again during the last two surveys. The trend did not change (Fig. 3). Mercury decreased from 1.30 at the outfall source to 0.935 on the shore (Station 7), to 0.755 (Station 8), 0.686 (Station 9), and 0.566 (Station 10). There is a slight increase in mercury at Stations 1 and 2 (Fig. 1) in the vicinity of the Na'aman River estuary in the February 1987 samples. The discharges from the chlor-alkali industry are observed as a persistent contributor to the elevated values at stations closest to the discharge. There does not appear to be any evidence of an additional source of supply of mercury to the bay sediments, except small inputs from the Kishon, Station 27 (0.189-0.378), which acts as a secondary source. In the control areas at Tel-Shikmona (Stations 28 and 29), Atlit (Station 30) and Caesarea (Station 40) (Fig. 1), mercury levels ranged from undetectable to 0.011 ug g⁻¹. The distribution and concentration of mercury in the surface sediments does not seem to change with time (Fig. 3). Mercury was enriched by factors of 7 to 192 in the surface sediments (Table IV) during the study period of 1980-1987. The results indicate that long after reductions in the principal input source (the chlor-alkali plant) have been made (106 g of mercury per ton chlorine in 1975 compared to 0.79 g in 1982; Hornung *et al.*, 1984a), the concentrations have not decreased. Mercury in sediments near chlor-alkali plant outfalls have been studied by Rae and Aston (1981), Baldi and Bargagli (1984), Mikac *et al.* (1985), El-Rayis *et al.* (1986) and others.

3.2.2 Sediment cores

The sampling sites of the cores are indicated in Fig. 1. The distribution of mercury in the cores is presented in Table V and in Figs. 4 and 5.

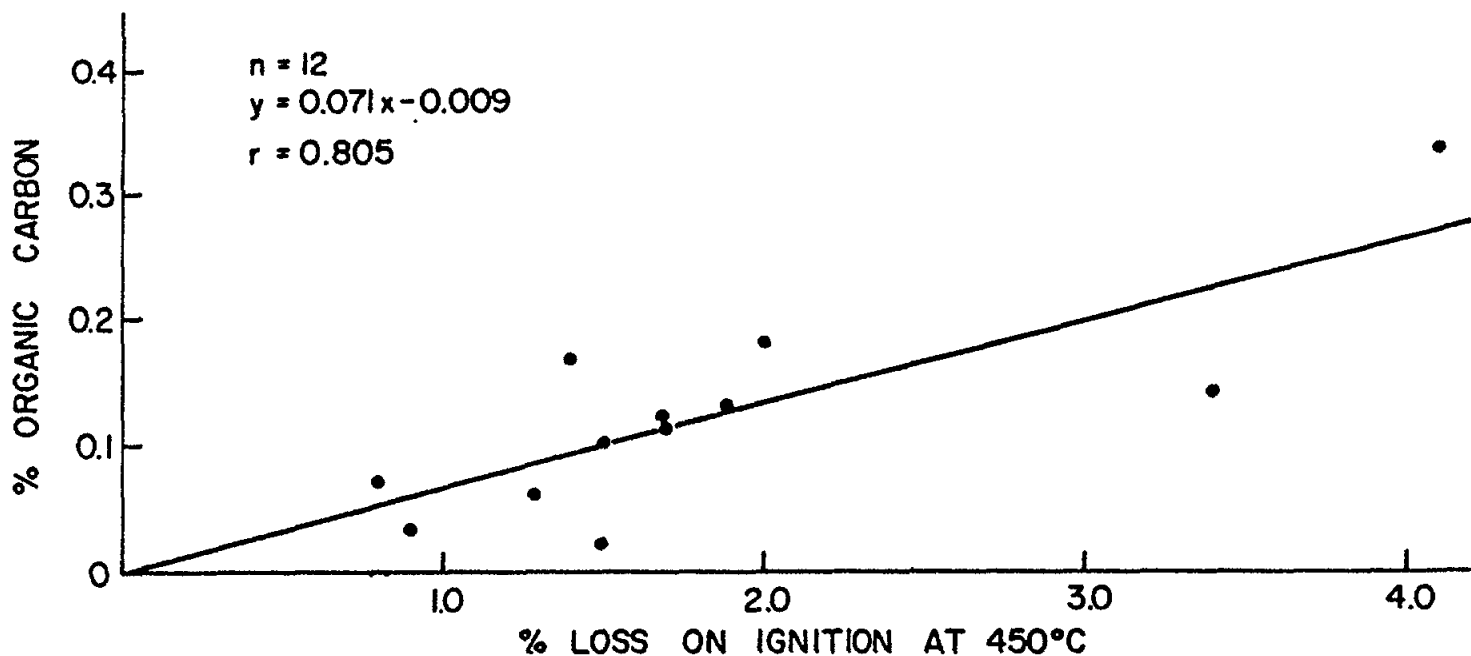


Fig. 2 Scatter diagram of percent ignition loss at 450 °C and percent organic carbon in surficial sediments

There is enrichment of mercury in the core of Station 8, the station closest to the chlor-alkali plant. This enrichment is relatively constant down the entire length of the core (40 cm). The cores from stations seaward of Station 8 show similar surface values of mercury as Station 8, but then there is a decrease in concentration from 30 cm down at Station 9 (6 m depth) and in the core of Station 10 (9 m depth) from 16 cm depthwise. Mercury concentrations were distinctly lower in cores further from the influence of the chlor-alkali plant (Stations 14-25, Fig. 1). Mercury was almost undetectable in the core of Station 28 depthwise.

The mean values of mercury for the entire core were ($\mu\text{g g}^{-1}$): 0.707 - Station 8; 0.685 - Station 9; 0.451 - Station 10 (seaward direction); 0.565 - Station 12; 0.189 - Station 14; 0.125 - Station 18; 0.030 - Station 22; 0.031 - Station 25; and undetectable at Station 28, the control area.

The almost uniform distribution of mercury in the nearshore sediment cores of the 3 m depth zone can be attributed to the intense activity of the waves. Two sediment cores sampled in 1980 (Fig. 6) show the same trend. The mean value of mercury in the core from Station 8 was 0.667 and from Station 9, 0.670 $\mu\text{g g}^{-1}$, suggesting that a significant portion of Hg is tightly bound in the sediments (Agemian *et al.*, 1975), as almost no change had occurred since 1980 at these stations. It therefore appears that most mercury sediment contamination is restricted to the area closest to the chlor-alkali plant. More cores are needed for the estimation of the sedimentation rate and calculation of fluxes (Bruland *et al.*, 1974; Goldberg *et al.*, 1977; Oldfield and Scoullos, 1984; Breder, 1987). Mercury in sediment cores near a chlor-alkali plant was investigated by Baldi and D'Amato (1986), who found a sedimentation rate of 0.82 cm year^{-1} in the studied area.

Table III

The hydrography of Haifa Bay waters during 5 August 1986 (the sea was rough with strong currents) along all sampling sites.

Stn no.	Depth m	Temp. °C	pH	Diss. O ₂ ml l ⁻¹	Oxygen saturation %	S ‰
1	surface	29.5	7.96	4.10	95.6	39.619
	3		8.00	3.45	80.4	39.601
8	surface	29.0	7.96	3.88	89.8	39.627
	3		8.00	4.31	99.6	39.489
9	surface	29.5	8.05	3.72	86.7	39.606
	6		8.00	4.42	103.0	39.516
10	surface	29.0	8.05	4.49	103.8	39.536
	9		8.05	5.17	119.5	39.518
12	surface	29.5	8.09	4.42	103.1	39.633
	3		8.10	4.63	107.9	39.551
14	surface	29.5	8.18	4.09	95.4	39.553
	3		8.18	4.38	102.0	39.537
18	surface	29.5	8.20	6.41	149.0	39.537
	3		8.20	6.35	148.0	39.518
22	surface	29.5	8.11	5.38	125.4	39.494
	3		8.11	5.60	130.6	39.471
23	surface	29.5	8.05	4.31	100.4	39.494
	6		8.02	4.74	110.5	39.491
27	surface	29.5	8.03	5.60	130.6	39.491
	12		-	-	-	-
30*	surface	29.0	7.95	4.15	96.0	39.336
	4		7.95	4.42	106.9	39.289

* Control Area

3.3 Algae (values expressed as ug g⁻¹ dry wt. unless indicated otherwise)

Comparatively few studies have examined the mercury content of marine algae. Among the earlier reports, Jones *et al.* (1972) measured mercury in 10 species of algae from the Tay estuary in the U.K. The highest value recorded was 25.5 (6.26 wet wt.) for the green algae Ulva lactuca, which still stands as one of the highest ever recorded for marine macroalgae. Exceptionally high values include 14.0 in Ulva pertussa from the severely contaminated Minamata Bay in Japan (Matida and Kumada, 1969) and levels of up to 20.0 in the brown alga Ascophyllum nodosum from a polluted Norwegian fjord (Haug *et al.*, 1974).

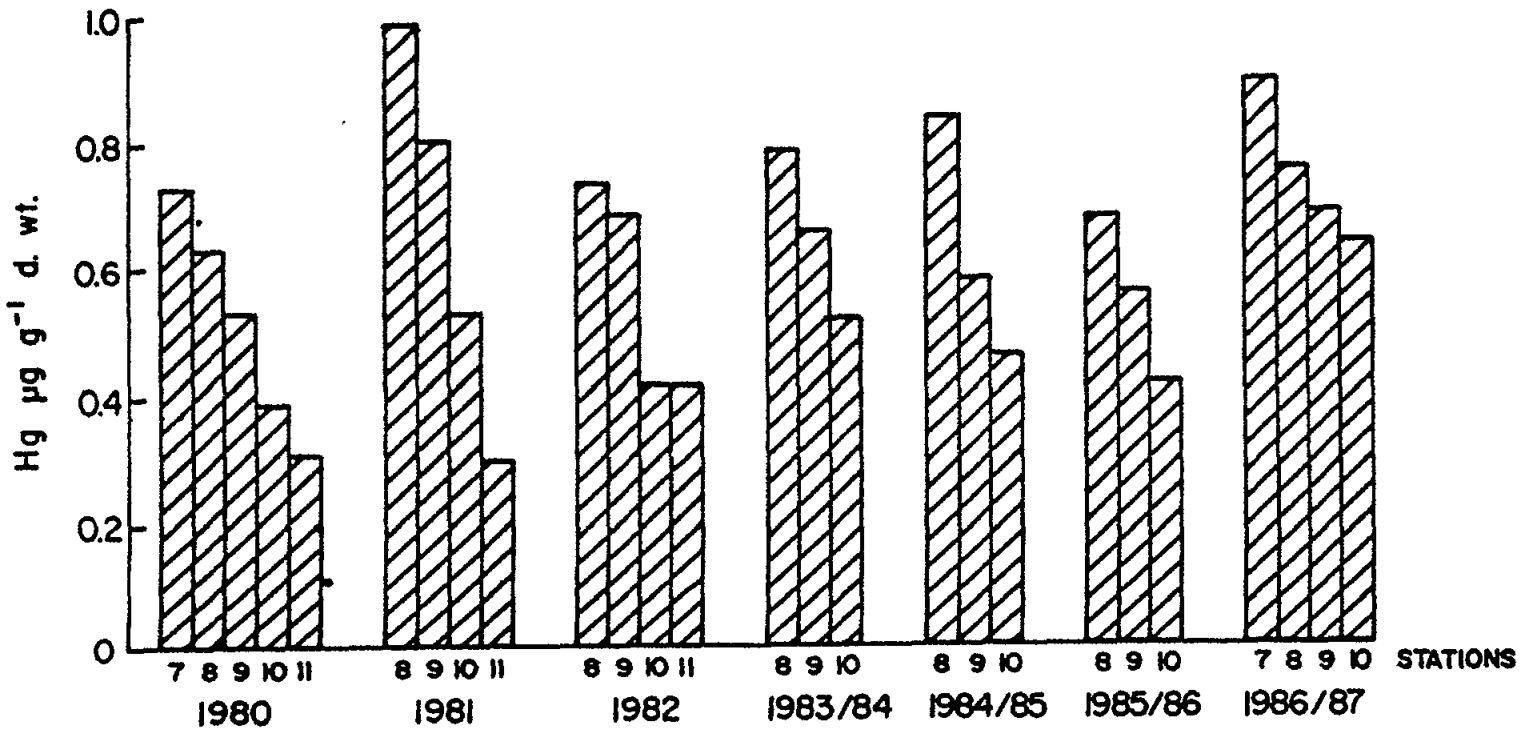


Fig. 3 Mean annual values of total mercury in surface sediments at stations 7-11 during 1980-1987

Our values for mercury range from undetected to 0.513. In a previous study by Hornung et al. (1981), the mean value of mercury in Ulva lactuca along the shore of Akko was 0.128. Shiber and Washburn (1978) found values of mercury in the same species from Ras Beirut, Lebanon, ranging from undetected to 8.00.

3.4 Polychaeta (values expressed as $\mu\text{g g}^{-1}$ wet wt.)

The values of total mercury found in the polychaetes in the bay ranged from 0.218 to 0.420 (Table VI) sediment 0.468-0.714 $\mu\text{g g}^{-1}$ dry wt.). The same polychaetes collected at Tel-Shikmona had a value of 0.006 (sediment 0.002 $\mu\text{g g}^{-1}$ dry wt.). It is evident from these data that the high levels of mercury in the polychaetes reflect the concentrations found in the sediments.

3.5 Mollusca

3.5.1 Bivalvia

The three bivalves investigated in this report (Rudicardium tuberculatum, Macra corallina corallina and Macra corallina stultorum) show highly significant correlation coefficients between mercury concentrations in their whole soft body and in the sediments of the study area ($r = 0.708$ R. tuberculatum, $r = 0.960$ M. c. corallina, and $r = 0.933$ M. c. stultorum). The results indicate that mercury levels in the sediments did not decrease in the vicinity of the chlor-alkali plant and through the food chain are taken up by the animals residing there (Fig. 7).

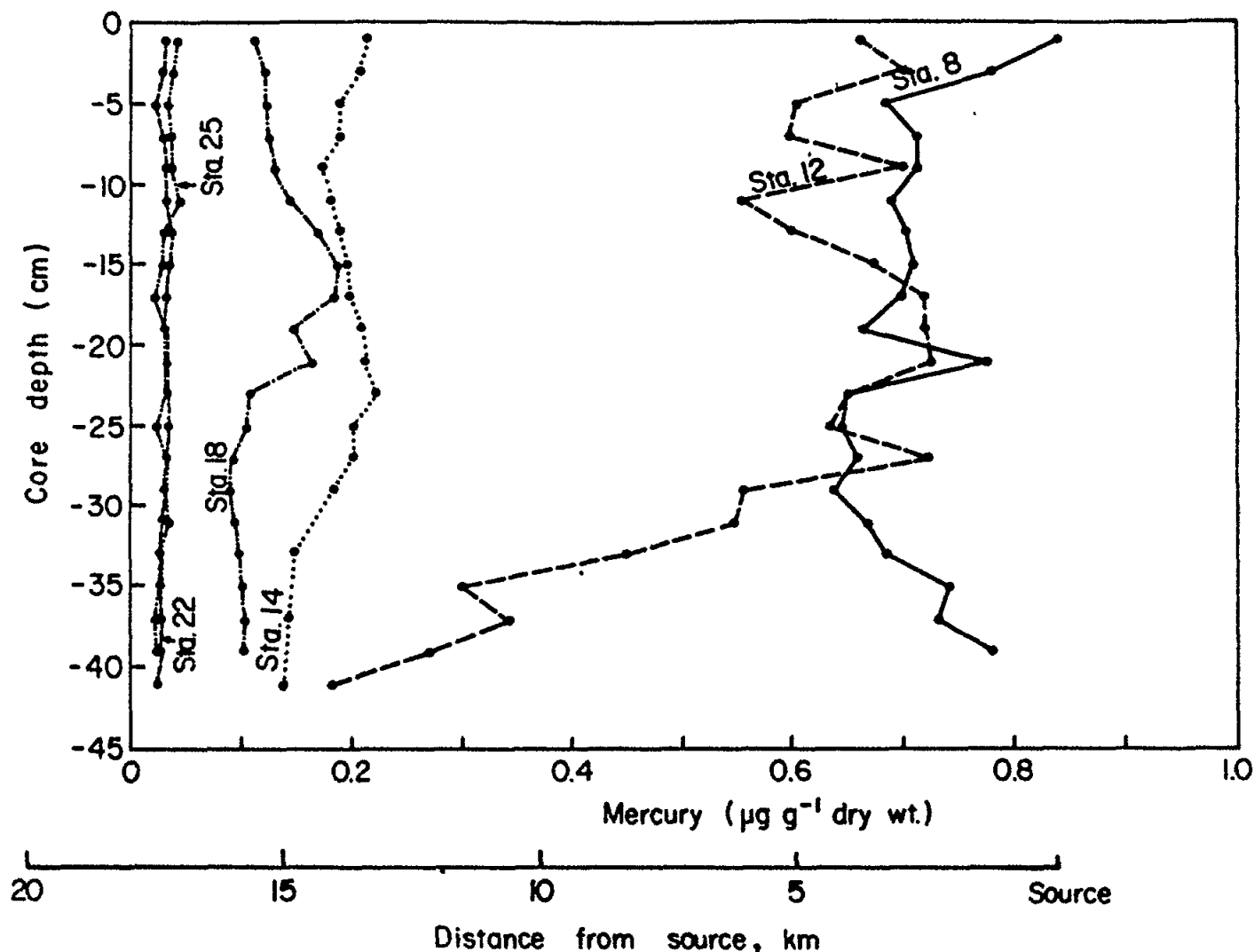


Fig. 4 Distribution of total mercury in sediment cores of Haifa Bay. (3 metres depth line)

From the areal distribution study of mercury concentration in the sediments and in two bivalves (*M. c. corallina* and *M. c. stultorum*) (Table VII, Fig. 8), around the sampling site closest to the chlor-alkali plant, we see that the distribution pattern in the bivalve molluscs follows that of the sediments. Small brachyura (Decapoda) found on some of the *M. c. corallina* and *M. c. stultorum* were analyzed for mercury content as well. The results show elevated mercury levels in these crustaceans which correlate with the concentrations found in the two bivalves.

3.5.2 Gastropoda

Ranges for mercury levels are presented in Table VI. The three gastropod molluscs (*Arcularia gibbosula*, *Neverita josephina* and *Sphaeronassa mutabilis*) show higher mercury concentrations than do the bivalves (Table VI). All three also show highly significant correlations between mercury in their tissues and in sediment (Fig. 9). The same significant correlations were found by Hornung et al. (1984a) for the same parameters in the same area. Similar observations were made by Ramelow (1984) and Barghigiani et al. (1986).

Table IV

Ranges, means of total mercury content ($\mu\text{g g}^{-1}$ dry wt.) and contamination factors (CF) for surficial sediments of Haifa Bay and control areas.

Stn	July 1980 - July 1983			January 1984 - February 1987		
	Range	Mean	CF	Range	Mean	CF
1	0.563-0.714	0.640	160	0.468-0.756	0.592	148
8	0.628-0.987	0.768	192	0.636-0.888	0.754	188
9	0.527-0.880	0.696	174	0.466-0.726	0.611	153
10	0.327-0.732	0.384	96	0.389-0.716	0.508	127
12	0.546-0.835	0.666	166	0.527-0.663	0.569	142
14	0.268-0.430	0.329	82	0.191-0.533	0.338	84
18	0.068-0.140	0.103	26	0.079-0.133	0.100	25
22	0.014-0.077	0.050	12	0.020-0.034	0.027	7
23	0.029-0.055	0.041	10	0.024-0.075	0.039	10
27	0.191-0.378	0.274	68	0.189-0.354	0.290	72
28*	BDL** -0.011	0.004	-	BDL -0.010	0.004	-
29*	BDL -0.008	0.004	-	-	-	-
30*	0.003	0.003	-	BDL -0.008	0.004	-
40*	BDL	BDL	-	0.005-0.008	0.006	-

* Control area

** Below detection limit

It is evident from these data that the tissue mercury content of the benthic animals is governed significantly by the levels of mercury in the sediments. The benthic community of animals living in the bottom of the sea floor probably gives the best indication of conditions prevailing there. These animals stay in the same location and respond rapidly to changes that may otherwise be undetectable.

3.6 Crustacea (values expressed as $\mu\text{g g}^{-1}$ wet wt.)

Mercury in the hermit crab (Diogenes pugilator) ranged from undetectable values to 0.158 (Table VI), with the higher concentrations in the vicinity of the mercury polluted sediments. The mercury in the crabs correlates significantly with mercury in the sediments (Fig. 7). Murray and Norton (1982) found mercury levels in the hermit crab from the Thames estuary ranging from 0.19-0.21 and from Liverpool Bay 0.20-0.50.

The mercury in the edible parts of the tiger prawn (Penaeus semisulcatus) collected in Haifa Bay ranged from 0.007 to 0.242. The values varied widely even though all the specimens were collected at the same site. Mercury levels in the pink shrimp (Penaeus longirostris) collected at the shore of Bardawil in 1978 (Table VI) ranged between 0.020-0.085. Medina *et al.* (1986) found mercury levels from 0.520 to 0.713 in the same species from Valencia-Castellon (Mediterranean, Spain), and the mercury range given in UNEP/FAI/WHO (1987) for P. longirostris from other Mediterranean regions is 0.27 to 0.35. In Penaeus japonicus, mercury ranged from 0.022-0.032 and in Calinectes sapidus from 0.098-0.278 (Table VI).

It can be seen that the mercury concentration levels in the species listed above are well below the maximum permissible level for human consumption established by the U.S. FDA guideline (U.S. National Marine Fisheries Service, 1978).

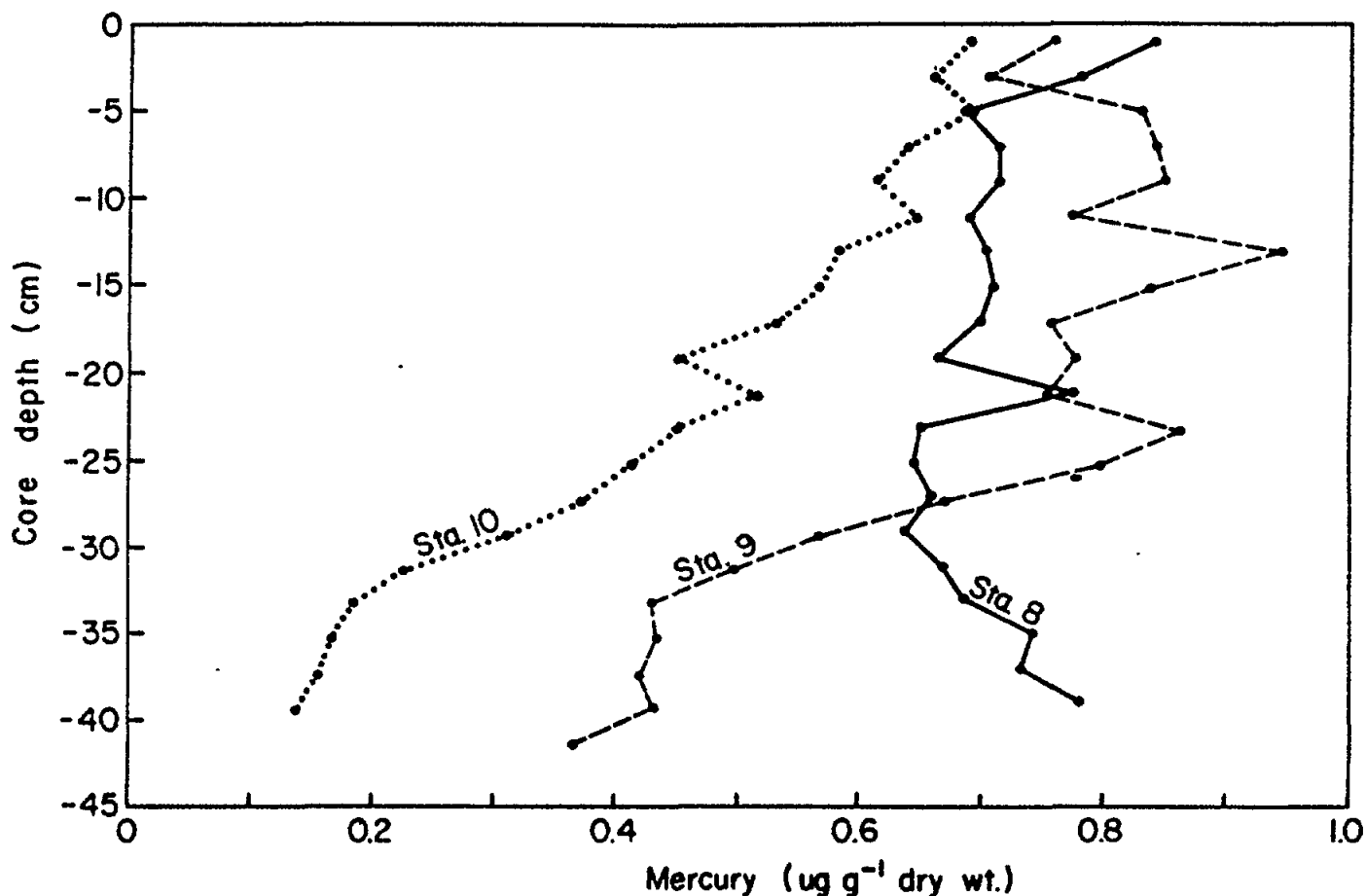


Fig. 5 Distribution of total mercury in sediment cores of Haifa Bay
(Station 8-300m distance from shore-3m depth
Station 9-600m distance from shore-6m depth
Station 10-900m distance from shore-9m depth)

4. SUMMARY AND CONCLUSIONS

The obtained data show no significant difference in mercury concentrations since 1980. No significant increase was seen even in the more heavily contaminated sites; i.e. where there is contamination, the degree has not changed. The distribution of mercury in the hermit crab and molluscs is well correlated to that of the sediment, which reflects the actual presence of mercury in this area. This study suggests that some of the mercury entering the sea with the industrial effluents are trapped in the sediments. The data suggest that the present levels of mercury near the known sources are matters of special concern in benthic organisms and bottom-dwelling shore fishes.

Table V

Mercury concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$ dry wt.) in sediment core samples collected in Haifa Bay in January 1985.

Depth line	9 m	6 m	3 m					6 m	
Station no.→	10	9	8	12	14	18	22	25	28*
Depth of core (cm)↓									
Surface-2	0.649	0.762	0.839	0.660	0.214	0.110	0.030	0.042	0.003
2-4	0.664	0.706	0.778	0.702	0.208	0.122	0.028	0.037	0.004
4-6	0.695	0.833	0.682	0.602	0.190	0.123	0.021	0.032	0.004
6-8	0.641	0.845	0.711	0.596	0.189	0.125	0.028	0.034	0.004
8-10	0.616	0.852	0.711	0.698	0.174	0.131	0.030	0.035	0.005
10-12	0.649	0.775	0.688	0.552	0.181	0.143	0.031	0.045	0.005
12-14	0.585	0.947	0.702	0.598	0.189	0.169	0.036	0.030	0.006
14-16	0.568	0.840	0.709	0.670	0.196	0.187	0.033	0.028	0.006
16-18	0.533	0.759	0.697	0.717	0.198	0.184	0.031	0.022	0.004
18-20	0.451	0.779	0.663	0.718	0.210	0.147	0.030	0.034	0.004
20-22	0.517	0.755	0.774	0.723	0.212	0.163	0.032	0.033	BDL**
22-24	0.452	0.863	0.648	0.648	0.221	0.108	0.033	0.030	BDL
24-26	0.414	0.799	0.644	0.631	0.201	0.103	0.033	0.023	BDL
26-28	0.373	0.672	0.658	0.720	0.201	0.092	0.032	0.033	BDL
28-30	0.310	0.568	0.636	0.554	0.184	0.088	0.030	0.030	BDL
30-32	0.225	0.497	0.666	0.546	-	0.094	0.029	0.034	BDL
32-34	0.183	0.428	0.684	0.448	0.149	0.098	0.027	0.029	BDL
34-36	0.165	0.434	0.741	0.298	-	0.100	0.027	0.027	BDL
36-38	0.154	0.418	0.731	0.342	0.144	0.104	0.028	0.024	BDL
38-40	0.136	0.432	0.780	0.269	-	0.101	0.026	0.024	BDL
40-42	-	0.363	-	0.182	0.139	-	0.025	-	BDL

* Control station

** Below Detection Limit

The area closest to the chlor-alkali plant is highest in mercury content. There does not appear to be any additional source of supply of this element to the bay sediments, except a small ($0.189-0.354 \mu\text{g g}^{-1}$) input from the Kishon River to Station 27. Although the actual contribution of the metals derived from natural and industrial sources is relatively small at the present time, the absolute quantity being supplied from such sources may lead to a continued accumulation in the seaward sediments in the future.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

This study was carried out within the framework of the MED POL Phase II program (UNEP) and supported by the Mediterranean Trust Fund. The author is grateful to G. Brokman and J. Bishop for their continuous professional collecting of samples by diving. Thanks are due to M. Krom for reviewing, to K. Diskin for editing and typing, and to H. Bernard for drawing the figures.

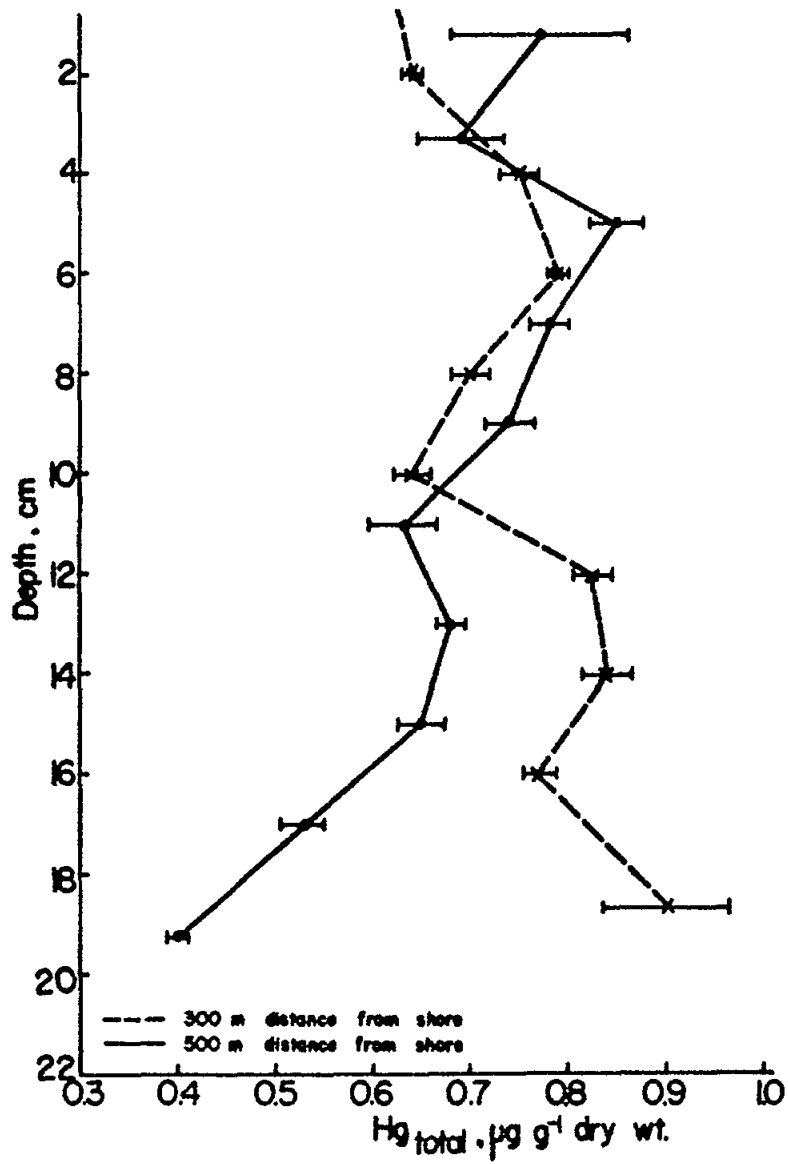


Fig. 6 Distribution of total mercury content ($\mu\text{g g}^{-1}$ dry wt.) in 2 core samples at two stations opposite a chlor-alkali plant. (July 1980)

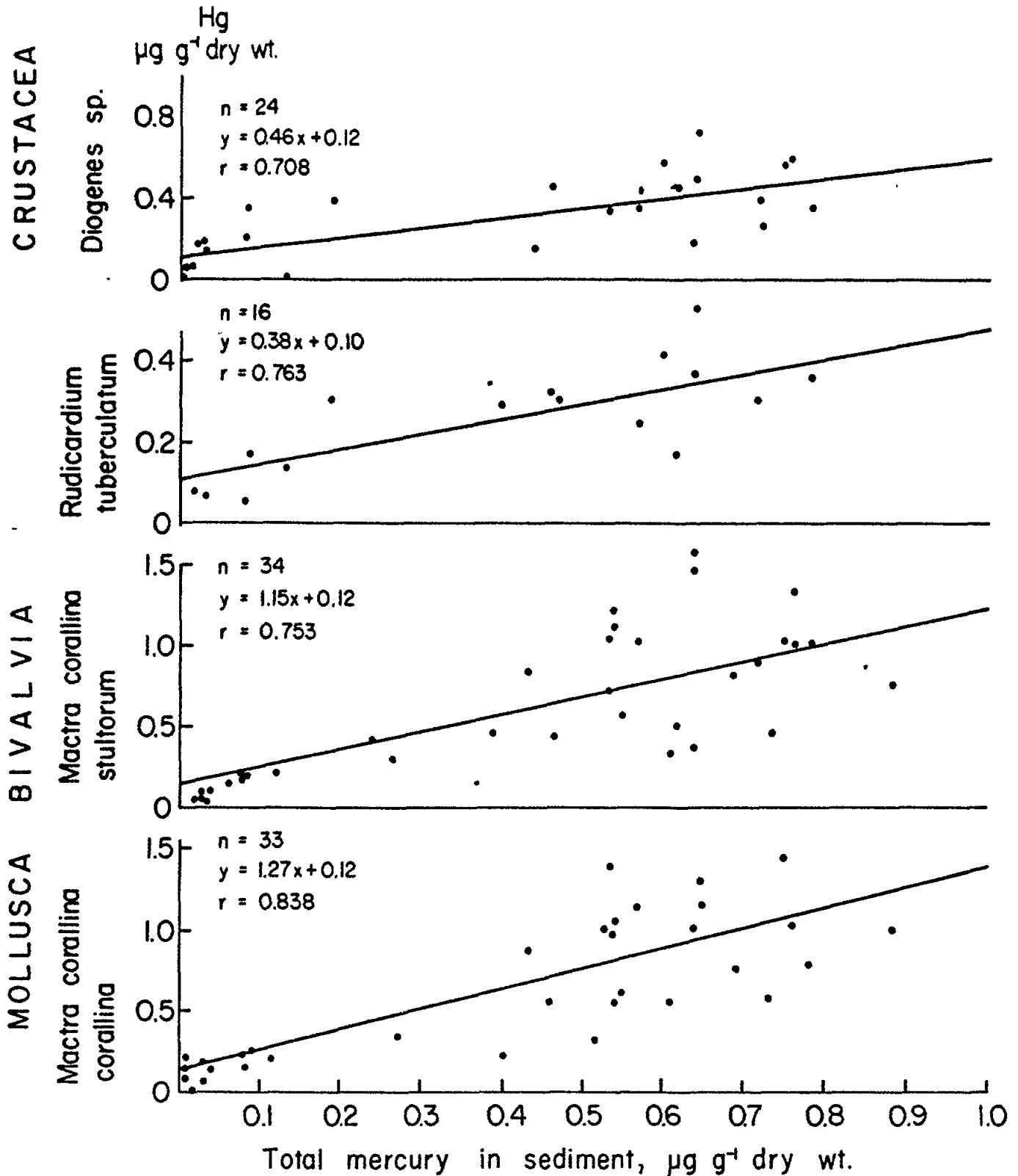


Fig. 7 Relationships between total mercury content ($\mu\text{g g}^{-1}$ dry wt.) in the hermit crab *Diogenes* sp., Mollusca, Bivalvia and surficial sediments of the study area

Table VI

Ranges of total mercury concentrations ($\mu\text{g g}^{-1}$ wet wt.) in marine algae and biota of the Mediterranean shoreline, Israel.

Species	Haifa Bay	Control area
Algae, Chlorophyta		
<u>Codium tomentosum</u>	0.020-0.040	BDL*
<u>Ulva lactuca</u>	0.017	-
Rhodophyta		
<u>Pterocladia capillacea</u>	-	<0.005
Phaeophyta		
<u>Sargassum sp.</u>	BDL -0.005	0.001
Polychaeta, Hesionidae		
<u>Syllis prolifera</u>	0.218-0.420	0.006
Mollusca, Gastropoda		
<u>Arcularia gibbosula</u>	0.056-3.31	BDL -0.057
<u>Neverita josephinia</u>	0.062-1.50	0.023-0.037
<u>Sphaeronassa mutabilis</u>	BDL -0.225	0.005
Bivalvia		
<u>Rudicardium tuberculatum</u>	0.004-0.092	-
<u>Macra corallina corallina</u>	BDL -0.158	0.004-0.064
<u>Macra corallina stultorum</u>	0.004-0.201	-
Crustacea		
<u>Diogenes pugilator</u>	BDL -0.158	BDL -0.011
<u>Penaeus japonicus</u>	0.022-0.032	-
<u>Penaeus semisulcatus</u>	0.007-0.242	-
<u>Parapenaeus longirostris</u>	-	0.020-0.085
<u>Calinectes sapidus</u>	0.098-0.278	-
Cephalopoda		
<u>Sepia officinalis</u>	-	0.104-0.150
Echinodermata, Asteroidea		
<u>Astropecten sp.</u>	0.026-0.154	0.016-0.020

* Below detection limit

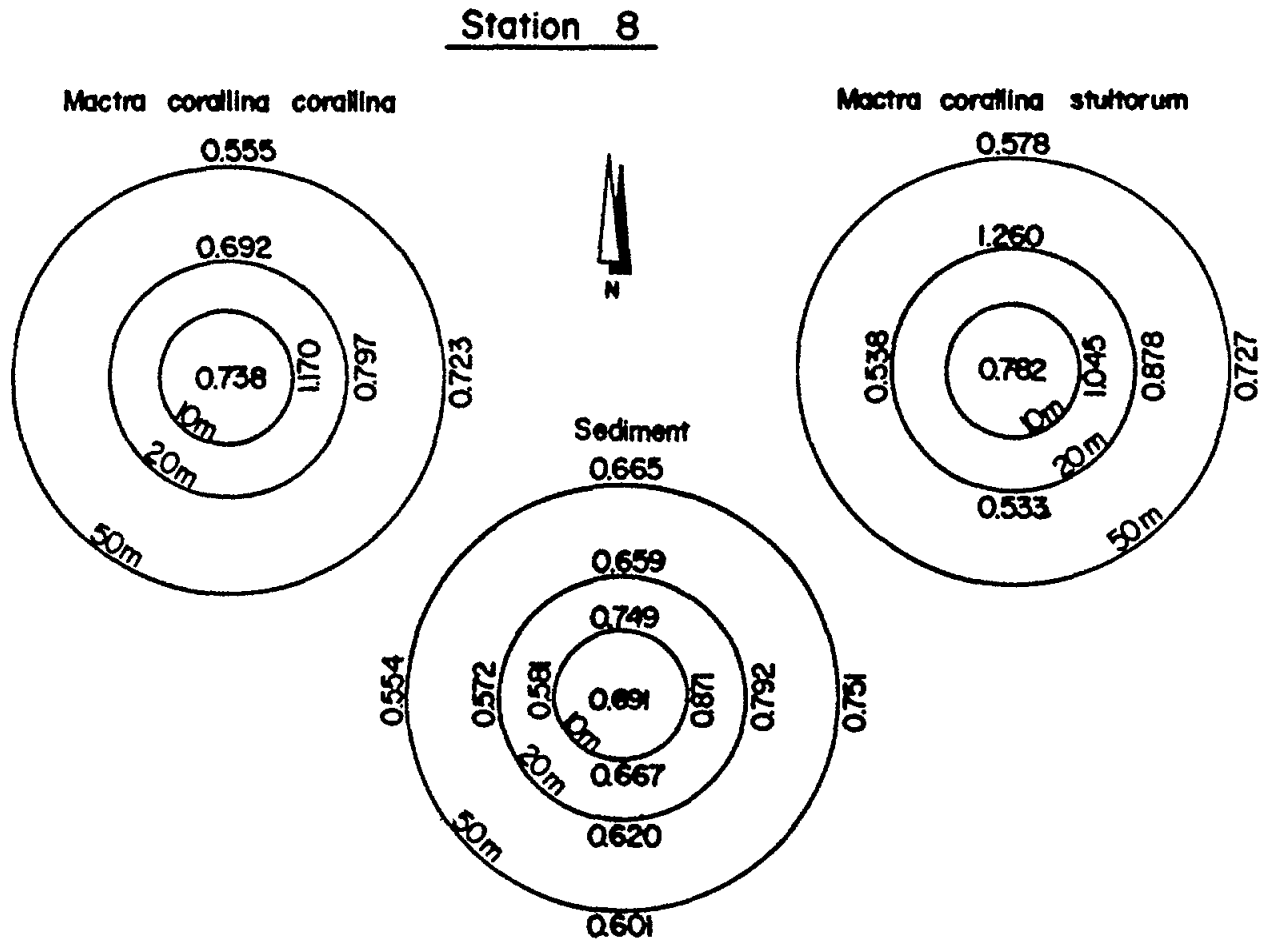


Fig. 8 Areal distribution of total mercury ($\mu\text{g g}^{-1}$ dry wt.) in sediments and bivalve molluscs

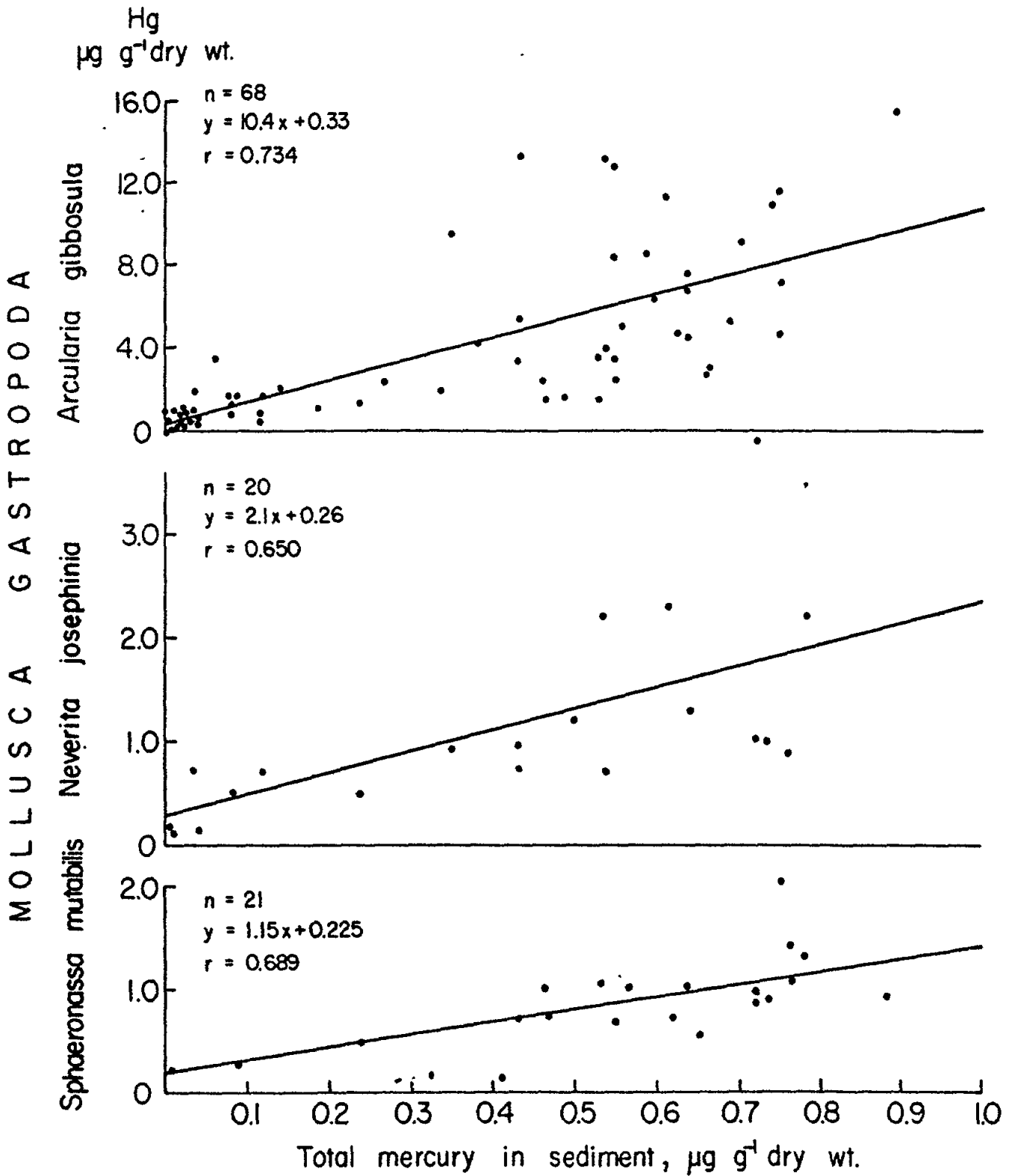


Fig. 9 Relationships between total mercury content ($\mu\text{g g}^{-1}$ dry wt.) in Gastropod Mollusca and surficial sediments of the study area

Table VII

Mercury concentration ($\mu\text{g g}^{-1}$ dry wt.) in sediments and bivalve molluscs, Mactra corallina corallina and Mactra corallina stultorum.

Station	Sediment	<u>Mactra corallina</u> <u>corallina</u>	<u>Mactra corallina</u> <u>stultorum</u>
8 centre	0.691 \pm 0.097	0.738 \pm 0.131 (4)	0.782 \pm 0.141 (5)
10 m east	0.871 \pm 0.049	1.17 \pm 0.127 (2)	1.045 (1)
20 m east	0.792 \pm 0.044	0.797 \pm 0.286 (2)	0.878 (1)
50 m east	0.751 \pm 0.001	0.723 \pm 0.073 (3)	0.727 \pm 0.024 (2)
20 m west	0.572 \pm 0.001	-	0.538 (1)
20 m north	0.659 \pm 0.037	0.692 (1)	0.760 \pm 0.235 (2)
50 m north	0.665 \pm 0.043	0.555 (1)	0.578 (1)
20 m south	0.620 \pm 0.015	-	0.533 (1)
9	0.608 \pm 0.030	0.558 \pm 0.133 (3)	0.378 (1)
12	0.510 \pm 0.012	0.540 \pm 0.066 (5)	0.549 \pm 0.056 (5)
14	0.274 \pm 0.011	0.353 \pm 0.078	0.323 \pm 0.113 (5)
18	0.116 \pm 0.003	0.197 \pm 0.018 (2)	0.222 \pm 0.097 (3)
23	0.037 \pm 0.006	0.173 \pm 0.007 (3)	0.154 \pm 0.029 (2)

Note: Each mercury value for the bivalves represents the mean of replicate samples (in parenthesis)

6. REFERENCES

- Agemian, H., K.I. Aspila and A.S.Y. Chan (1975), A comparison of the extraction of mercury from sediments by using hydrochloric-nitric acid, sulphuric-nitric acid and hydrofluoric acid - aqua regia mixtures. Analyst, 100:253-258.
- Baldi, F. and R. Bargagli (1984), Mercury pollution in marine sediments near a chlor-alkali plant: distribution and availability of the metal. Sci.Total Environ., 39:15-26.
- Baldi, F. and M.L. D'Amato (1986), Mercury pollution in marine sediment cores near cinnabar deposits and a chlor-alkali plant. Sci.Total Environ., 57:111-120.
- Barghigiani, C., D. Pellegrini, D. Gioffre, S. De Ranieri and R. Bargagli (1986), Preliminary results on the mercury content of Citharus linguatula (L.) in the northern Tyrrhenian Sea. Mar.Pollut.Bull., 17:424-427.
- Breder, R. (1987), Distribution of heavy metals in Ligurian and Tyrrhenian coastal waters. Sci.Total Environ., 60:197-212.

- Bruiland, K.W., K. Bertine, M. Koide and E.D. Goldberg (1974), History of metal pollution in southern California coastal zone. Environ.Sci.Technol., 8:425-432.
- El-Rayis, O.A., Y. Halim and O. Aboul-Dahab (1986), Total mercury in the coastal marine ecosystem west of Alexandria. In Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean, Siena, Italy 27-31 August 1984. FAO Fish.Rep., no. 325 (suppl.) pp.58-73.
- El-Wakeel, S.K. and J.P. Riley (1956), The determination of organic carbon in marine muds. J.Cons., 17:180-183.
- Goldberg, E.D., E. Gamble, F.F. Griffin and M. Koide (1977), Pollution history of Narragansett Bay as recorded in its sediments. Estuar.Coast.Mar.Sci., 5:549-561.
- Grasshoff, K., M. Ehrhardt and K. Kremling (1983), Methods of seawater analysis. Weinheim, Verlag Chemie. 419 p.
- Haug, A., S. Melsom and S. Omang (1974), Estimation of heavy metals pollution in two Norwegian fjord areas by analysis of the brown alga Ascophyllum nodosum. Environ.Pollut., 7:179-192.
- Hornung, H. (1986), Assessment of mercury pollution in coastal marine sediments and in benthic organisms. In Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean, Siena, Italy, 27-31 August 1984. FAO Fish.Rep., no. 325 (suppl.). pp.104-110.
- Hornung, H., D. Raviv and B. Krungalz (1981), The occurrence of mercury in marine algae and some gastropod molluscs of the Mediterranean shoreline of Israel. Mar.Pollut.Bull., 12:387-390.
- Hornung, H., B.S. Krungalz and Y. Cohen (1984a), Mercury pollution in sediments, benthic organisms and inshore fishes of Haifa Bay, Israel. Mar.Environ.Res., 12:191-208.
- Hornung, H., A. Barash and Z. Danin (1984b), Note on the ecology of Mollusca collected in Haifa Bay (Israel). Centro, 1:41-48.
- Jones, A.M., Y. Jones and W.D.P. Stewart (1972), Mercury in marine organisms of the Tay region. Nature, (Lond.), 238:164-165.
- Matida, Y. and H. Kumada (1969), Distribution of mercury in water, bottom mud and aquatic organisms of Minamata Bay, the River Agano and other water bodies in Japan. Bull.Freshwat.Fish.Res.Lab.Tokyo, 19:73-93.
- Medina, J., F. Hernandez, A. Pastor, J.B. Beferull and J.C. Barbera (1986), Determination of mercury, cadmium, chromium and lead in marine organisms by flameless atomic absorption spectrophotometry. Mar.Pollut.Bull., 17:41-44.
- Mikac, N., M. Picer, P. Stegnar and M. Tusek-Znidaric (1985), Mercury distribution in a polluted marine area; ratio of total mercury, methyl mercury and selenium in sediments, mussels and fish. Wat.Res., 19:1387-1392.

- Murray, A.F. and M.G. Norton (1982), The field assessment of effects of dumping wastes at sea: 10 Analysis of chemical residues in fish and shellfish from selected coastal regions around England and Wales. Fish.Res.Tech.Rep., (69) MAFF Direct.Fish.Res.Lowestoft, 42 p.
- Nir, Y. (1980), Recent sediments in Haifa Bay. Ministry of Energy and Infrastructure, Geol.Surv.Israel, Mar.Geol.Div.Rep., MG/11/80.
- Nriagu, J.O. (Ed.) (1984), Changing metal cycles and human health. Report on Dahlem Workshop, 1983. Berlin, Springer Verlag. 445 p.
- Oldfield, F. and M. Scoullios (1984), Particulate pollution monitoring in the Elefsis Gulf: the role of mineral magnetic studies. Mar.Pollut.Bull., 15:229-231.
- Oren, O.H., L. Zismann and H. Hornung (1973), The hydrography and distribution of fishes along the shore of Dor, Israel. I. The hydrography of the shore of Dor. Aquaculture, 22:343-357.
- Rae, J.E. and S.R. Aston (1981), Mercury in coastal and estuarine sediments of the northern Irish Sea. Mar.Pollut.Bull., 12:367-371.
- Ramelow, G.J. (1984), Levels of selected trace metals in mussels collected in the Izmir Bay area. Chim.Acta Turc., 12:195-202.
- Ramelow, G.J. and H. Hornung (1978), An investigation into possible mercury losses during lyophilization of marine biological samples. Atomic Absorpt.Newslett., 17:59-60.
- Shiber, J. and E. Washburn (1978), Lead, mercury and certain nutrient elements in Ulva lactuca (Linnaeus) from Ras Beirut, Lebanon. Hydrobiologia, 61:187-192.
- Solomons, W. and V. Forstner (1984), Metals in the hydrocycle. Berlin, Springer Verlag. 349 p.
- UNEP/FAO/WHO (1987), Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by mercury and mercury compounds. Mediterranean Action Plan. Technical Reports Series no. 18, UNEP, Athens, 354 p.
- U.S. National Marine Fisheries Service. Seafood Quality and Inspection Division (1978), Report on the chance of U.S. seafood consumers exceeding the current acceptable daily intake for mercury, and recommended regulatory controls. Washington, D.C., NOAA, 198 p..

BIOGEOCHEMICAL CYCLES OF SPECIFIC
POLLUTANTS: MERCURY

by

I.H. ELSOKKARY

University of Alexandria Research Centre (UNARC)
Alexandria - Egypt

A B S T R A C T

Samples of water, sediment and fish were collected from the coastal zone of the Mediterranean and from inland lakes at Alexandria, Egypt, during the period 1983-1986.

There were markedly high levels of Hg_D ($33 \pm 12 \text{ ng l}^{-1}$) and Hg_P ($101 \pm 39 \text{ ng l}^{-1}$) in waters of El Max Bay. These levels were found to be generally related to amounts of Hg discharging in the area in the effluents of the chloralkali plant of El Max ($Hg_D = 2215 \text{ ng l}^{-1}$ and $Hg_P = 1020 \text{ ng l}^{-1}$) and waters of El Umum drain ($Hg_D = 50 \text{ ng l}^{-1}$ and $Hg_P = 482 \text{ ng l}^{-1}$). The levels of Hg in waters of Abu Qir Bay were almost lower than those of El Max Bay. Also, relatively low amounts were found in waters of Maryut and Edko lakes. The levels of Hg in sediments ($<2 \text{ u fraction}$) of El Max were higher ($20.00 \pm 8.00 \text{ ppm}$) than those of Abu Qir ($1.31 \pm 0.48 \text{ ppm}$). As indicated from the calculated enrichment factor of Hg in sediment relative to the Hg_D , about 800000 in El Max and about 130000 in Abu Qir, it is clear that the highest portion of Hg discharging into the aquatic system was accumulated in sediments.

The levels of Hg in fish fillet varied according to fish species, fish size, site and season of sampling. For example, fish collected from El Max Bay: Scorpaena porcus contained the highest levels of Hg ($1950-2785 \text{ ug kg}^{-1} \text{ F.W.}$) relative to those of Mullus barbatus ($300-1380 \text{ ug kg}^{-1} \text{ F.W.}$), Mullus surmuletus ($250-950 \text{ ug kg}^{-1} \text{ F.W.}$), Solea vulgaris ($360-1150 \text{ ug kg}^{-1} \text{ F.W.}$) and Mugil cephalus ($350-1150 \text{ ug kg}^{-1} \text{ F.W.}$). Levels of Hg in fish species collected from El Max Bay were almost higher than those of Abu Qir Bay. Mercury levels in the flesh of bottom crustacea, Neptunus hastatus, were relatively high ($225-500 \text{ ug kg}^{-1} \text{ F.W.}$) and varied according to size, sex and season of sampling. Bioaccumulation of Hg by the different fish species, from the surrounding aquatic system, widely varied. The enrichment factor of Hg in fish fillet relative to the Hg_D were 100 000, 50 000, 40 000, 50 000 and 50 000 for S. porcus, M. surmuletus, M. barbatus, S. vulgaris and M. cephalus, respectively of El Max fish. These factors for the last four fish species of Abu Qir were 60 000, 40 000, 60 000 and 20 000, respectively.

The data generally revealed accumulation of high levels of Hg, in the aquatic system, by sediment and fish. The magnitude of accumulation was generally dependent on the level of Hg_D , type of sediment and fish species.

1. INTRODUCTION

Recently, several studies showed that the waters of the Mediterranean sea at the coastal zone of Alexandria in Egypt have been contaminated by a variety of substances introduced into the water from industrial wastes, agricultural chemicals, sewage, oil and domestic sewage. The existence of several sources of pollution along the coast, such as the outlets of the inland lakes, the river Nile, the canals and the waste-water-discharging systems, makes the coastal waters a ready recipient of these pollution sources and hence they have become sites for the accumulation of pollutants.

Studies carried out by El Sayed and Halim (1979) and Elsokkary (1979, 1981 and 1985) showed the high degree of contamination of the ecosystem of the El-Max and Abu Qir areas by mercury. The sources of mercury in El-Max area are the effluents discharged from the chlor-alkali plant and the agricultural drainage water of the El-Umum drain to El-Max. The Abu Qir area receives almost all types of pollutant from sources which include industrial wastes from different types of factories, i.e., food processing, canning, the paper industry, the fertilizer industry and textile manufacturing in addition to the agricultural chemicals in the waters of Edko lake and from Abu Qir drain.

Information on the concentrations as well as on the chemical forms of mercury in sea water, sediments and marine organisms constitute essential elements in understanding the behaviour and fate of mercury in the marine ecosystem. This will contribute significantly to understanding the biogeochemical cycle of mercury in the area. This can be achieved by gaining more knowledge and information about fluxes, exchanges and accumulation of mercury. Thus, the interfaces between these components play an important role in the biogeochemical cycle of the element. Therefore, the objective of the present work is to give more information on the distribution of mercury in the ecosystem of the coastal zone of the city of Alexandria and how it is influenced by the amount of mercury input in relation to different sampling sites and dates with reference to different species of marine organisms.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 The investigated area

The area under investigation extends for about 100 km along the coast and for a distance of about 35 km offshore. This area covers the west part of Alexandria city (El-Max) up to the eastern region at Abu Qir (Fig. 1). The area is characterized by the moderate climatic conditions characteristic of mild latitudes. The average daily wind speed varies from 1.6 to 12 knots, with higher wind speeds in winter and lower speeds in summer.

Along the coast, several land-based sources of pollution exist. The major sources of pollution are geographically distributed as follows:

- i) The agricultural drainage waters which are discharged into the sea through three openings: El-Max Pumping station (MPS), El-Nubariya canal and El-Mahmoudiya canal. The most significant of these is the water discharged into the sea by MPS, where the amount of water discharged into El-Max bay is about $6,000,000 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$.

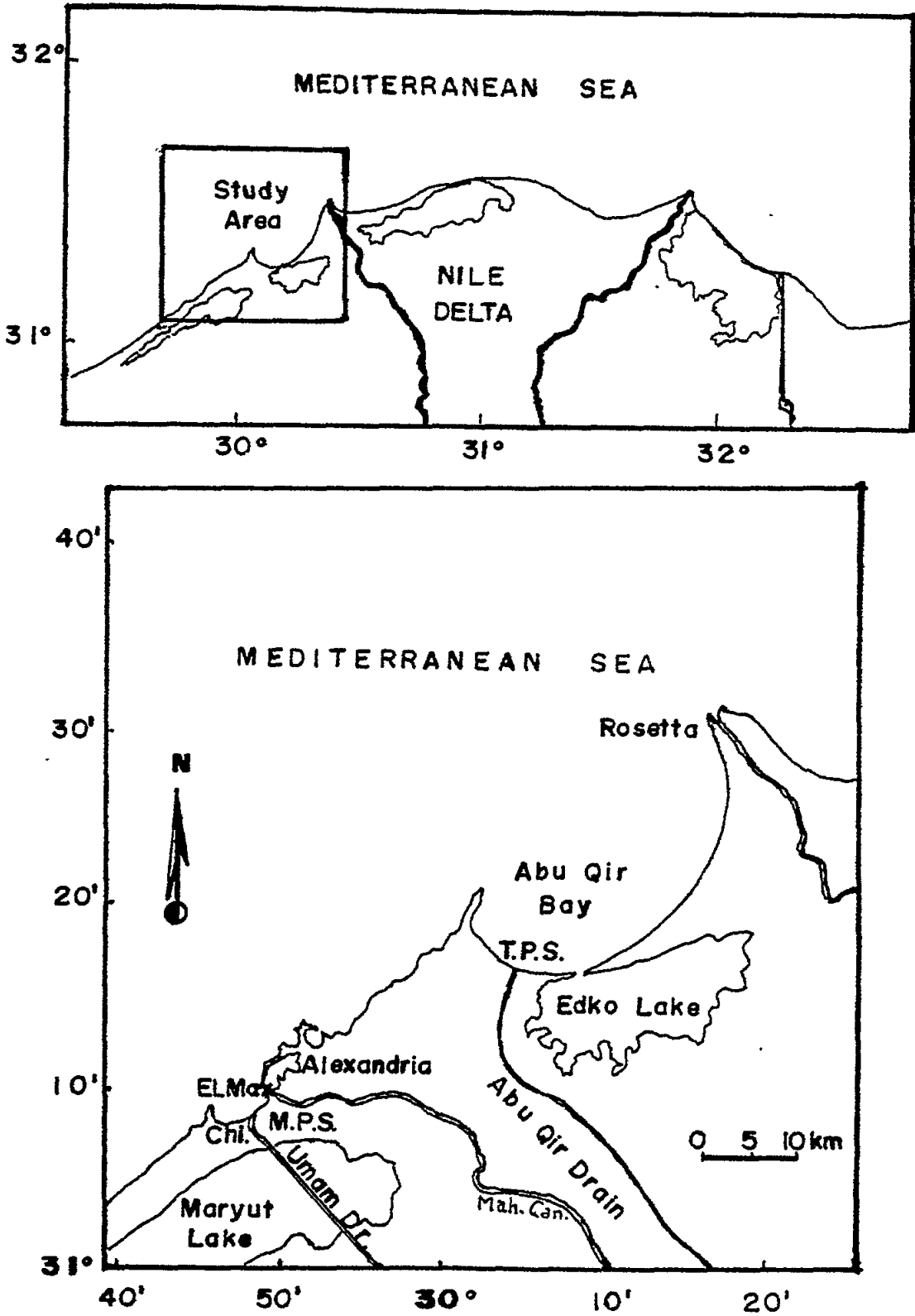


Fig. 1 Area of investigation

- ii) The industrial effluents from the chlor-alkali plant. The amount of the wastewater flow to El-Max bay is about $35,000 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$.
- iii) Industrial wastewater mixed with agricultural drainage water is discharged into Abu Qir bay through El-Tabia Pumping Station (TPS) which pumps out an average amount of $1.75 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$ ($1.5-2.0 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$).
- iv) Edko lake-Abu Qir bay connection which joins the brackish water of lake Edko with Abu Qir bay. The amount of water discharged into the bay through this connection is on the average $5.79 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$.
- v) The Rosetta Nile branch supplies Abu Qir bay with water reaching 3449 million $\text{m}^3 \text{ year}^{-1}$.

2.2 Materials Studied

2.2.1 Water

Surface water samples (0-10 cm) were collected from the coastal zone of El-Max and Abu Qir bays in addition to samples collected from sites 10 km away from the coast (Fig. 1). Samples of water were also taken from the outfalls of the chlor-alkali plant, MPS, TPS and the lake Edko-Abu Qir bay connection (Fig. 1). These samples were collected at different periods over the years 1983-1986.

The water samples were first passed through a 0.45 μm membrane filter. The filtrate and suspended or particulate matter was collected for the determination of the dissolved mercury (Hg_D) and the particulate mercury (Hg_P). A second water sample was collected and left without filtration for the determination of total mercury (Hg_T). The water samples were acidified by concentrated HNO_3 (pH2) then stored in a freezer for analysis.

Mercury was measured in the water samples according to the method described by US EPA (1971) and Paker (1972) using a flameless atomic absorption spectrophotometer Varian 175.

2.2.2 Sediments

Nearshore samples of sediments were collected from the surface layer (0-2 cm) from El-Max and Abu Qir bays. The samples were stored in a freezer for mercury analysis. These samples were collected during different periods over the years 1983-1986.

The total amount of mercury in the sediments was determined after digesting with the acid mixture $\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ in a teflon vessel using a high pressure decomposition unit. Mercury was then measured with a flameless atomic absorption spectrophotometer Varian 175.

The total amount of mercury in the particulate matter was measured by the same method used for sediments.

2.2.3 Marine organisms

Different species of marine organisms were collected from the coastal zone of the investigated sites. The total mercury content in fillet and flesh of these organisms was determined according to the method described by Bernhard (1976).

The species of fish used in this work were Scorpaena porcus, Mullus surmuletus, Mullus barbatus, Solea vulgaris, Mugil cephalus, Pomatomus saltator and Epinephelus alexandrinus. The invertebrates included parapenaeus longirostris, Neptunus hastatus and Tapes decussatus.

The total amount of mercury was determined by digesting the fillet or flesh material with concentrated HNO_3 in a teflon vessel using a high pressure decomposition unit (Bernhard, 1976). Mercury was measured with a flameless atomic absorption spectrophotometer Varian 175.

The technique used in the laboratory for measuring mercury was standardized with reference material (Orchard leaves NBS). The results obtained showed high accuracy and the relative standard deviation (Coefficient of variance) was 4.45%.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Water

3.1.1 El-Max area

The average values of the total amounts of dissolved, particulate and total Hg in El-Max water are given in Table I. These values vary widely according to the date of sampling and proximity from the outfall of the chlor-alkali plant. Samples collected from sites at the far west contained relatively lower levels of Hg. On average, the levels of Hg(D) are lower than those of the Hg(P). The values of Hg(T) are determined in order to give an estimate of the total amount of Hg in the water which has a significant impact on the ecosystem. It is clear from Table I that the level of Hg(D) is usually one-third of that of Hg(P).

The data in Table II showed the average values of Hg(D), Hg(P) and Hg(T) in the outfall waters of the chlor-alkali plant and El-Max Pumping Station (MPS). It is clear that the level of Hg(D) in the water discharged from the chlor-alkali plant is higher than that of Hg(P). This is the reverse of the case of the water pumped from MPS. Taking into account the average daily effluents discharged into El-Max bay, the total amount of Hg input can be calculated. Since the volume of water discharged into El-Max bay from the chlor-alkali plant is $35,000 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$ and that from MPS is $6,000,000 \text{ m}^3 \text{ day}^{-1}$ and the average amounts of Hg(T) of the water discharged from the chlor-alkali plant and MPS are 3.285 and 0.520 ug l^{-1} respectively, the total amounts of Hg discharged from the two sources are estimated to be 114.98 and 3120.00 gram day^{-1} . This means that the total amount of Hg discharged into the water of El-Max bay is 3234.98 gram day^{-1} , the highest portion (96.45%) being from the agricultural drainage water and the lowest (3.55%) from the chlor-alkali plant. It is also clear that about 90.5% of the total Hg input in El-Max is due to the particulate matter. This source is of geochemical importance since it plays a major role in the transport and distribution of Hg in the area.

Table I

The average* values of dissolved, particulate and total Hg (ng l⁻¹) in water samples collected from the El-Max bay.

Year	Hg** (Form)	Date of sampling		
		March	May	August
1983	Hg(D)	29+ 5	32+ 9	33+ 9
	Hg(P)	67+ 6	89+19	97+26
	Hg(T)	97+18	124+65	134+58
1984	Hg(D)	27+ 5	36+ 8	36+14
	Hg(P)	66+17	102+11	105+28
	Hg(T)	96+40	146+58	144+63
1985	Hg(D)	30+ 6	39+12	34+11
	Hg(P)	65+26	105+18	100+32
	Hg(T)	96+28	147+62	136+48
1986	Hg(D)	32+ 9	36+12	33+10
	Hg(P)	58+21	106+28	98+28
	Hg(T)	92+36	140+53	133+45
Average	Hg(D)	26+ 6	30+14	33+12
	Hg(P)	66+25	100+25	101+39
	Hg(T)	95+42	135+38	136+50

* The average value of 8 water samples

** Dissolved Hg: Hg(D), Particulate Hg: Hg(P), Total Hg: Hg(T)

Table II

The average* values of dissolved, particulate and total Hg (ng l⁻¹) in the water samples collected from the outfall of the chlor-alkali plant and the El-Max Pumping Station.

Date of sampling	Chlor-alkali Plant			El-Max Pumping Station		
	Hg(D)	Hg(P)	Hg(T)	Hg(D)	Hg(P)	Hg(T)
March 1984	1990	890	2950	50	460	490
Aug. 1984	2185	995	3350	60	490	560
March 1985	1980	1000	2960	40	450	480
Aug. 1985	2750	1100	3850	49	525	550
March 1986	2100	1000	3150	48	450	490
Aug. 1986	2280	1140	3450	50	515	560
Average	2215	1020	3285	50	482	520

* The average value of 3 water samples

3.1.2 Abu Qir bay

The average values of the total amounts of the different forms of Hg in the water samples collected from Abu Qir bay are given in Table III. The average value of Hg(P) is approximately 3 times that of Hg(D). The source of Hg in the water of Abu Qir bay is the water discharged into the bay from the El-Tabia Pumping Station (TPS) and the lake Edso-Abu Qir bay connection. The average values of the amount of the different forms of Hg in these effluents are given in Table IV. The total amount of Hg discharged from these two sources can be calculated by the same way as for El-Max bay. Since the average amounts of water discharged into Abu Qir bay from TPS and Lake-bay connection are 1.75×10^6 and 5.79×10^6 $\text{m}^3 \text{ day}^{-1}$ and the average amounts of Hg(T) 393 and 177 ng l^{-1} respectively, the amounts of Hg(T) discharged from the two sources are 687.75 and 1024.83 gram day^{-1} respectively. Thus the amount of the Hg(T) input into the bay is 1712.58 gram day^{-1} .

A comparison of the average levels of mercury in the waters of El-Max bay with those of Abu Qir bay reveals that El-Max water is highly contaminated by Hg in relation to that of Abu Qir bay. This is due mainly to the variations in Hg levels of the discharged waters reaching the two bays (Tables II and IV). Whereas the significant source of Hg contamination in El-Max bay is agricultural drainage water, mixed industrial waste and agriculture drainage waters (TPS) are the significant sources of Hg contamination in Abu Qir bay. However, the magnitude of contamination by Hg is variable.

The results obtained in the present work showed that the water samples collected from sites far away from the pollution sources contained the lowest level of Hg. This revealed by taking samples from sites about 10 km distant from the coast, between the El-Max and Abu Qir bays (Fig. 1). Six water samples (0-10 cm) were collected and the amounts of Hg(D) were measured and varied from 4 to 14 ng l^{-1} with an average of 8.8 ng l^{-1} . Also, the amounts of Hg(P) were extremely low.

It is clear that our results are close to those reported by other workers, i.e. Fukai and Huynh-Ngoc (1976) found values varying from 16 to 30 ng l^{-1} for membrane-filtered surface water (0-5 cm) collected from different sites in the Mediterranean. Bernhard (1978) reported values varying from 10 to 210 ng l^{-1} for total Hg concentration in water samples from the Adriatic sea. However, Huynh-Ngoc and Fukai (1983) reported levels of Hg varying from 2 to 17 ng l^{-1} in water samples collected from the open Mediterranean. The low amounts of Hg(P) in open sea water have been observed by many authors and the ratio between Hg(D) and Hg(P) generally increases with distance from the coast.

3.2 Sediments

3.2.1 El-Max area

The average values of the total amounts of Hg-sediments collected from the El-Max coastal zone are given in Table V. The levels of Hg varied widely according to sampling site. Sites close to the outfall of the chlor-alkali plant contained the highest levels. The lowest amounts were found in samples collected from sites far to the west and northwest of the outfalls. The analytical data obtained in this study showed higher levels of Hg than those reported by Bernhard and Renzoni (1977), El-Sayed and Halim (1979) and Bernhard (1978). High enrichment of Hg occurred with respect to the levels of Hg(D), Hg(P) and Hg(T) reported above for El-Max area.

Table III

The average* values of dissolved, particulate and total Hg (ng l⁻¹) in water samples collected from Abu Qir bay.

Date of sampling	Hg(D)	Hg(P)	Hg(T)
Jan. 1985	7 _{±3}	24 _{±8}	33 _{±15}
June 1985	7 _{±2}	22 _{±9}	39 _{±16}
Average	7 _{±3}	22 _{±9}	38 _{±15}

* The average value of 8 water samples

Table IV

The average* values of dissolved, particulate and total Hg (ng l⁻¹) in the water samples collected from the outfall of El-Tabia Pumping station (T.P.S.) and the lake Edko-Abu Qir bay connection.

Date of sampling	<u>El-Tabia Pumping Station</u>			<u>Lake Edko-Abu Qir Conn.</u>		
	Hg(D)	Hg(P)	Hg(T)	Hg(D)	Hg(P)	Hg(T)
Jan. 1985	22	390	403	17	155	170
June 1985	21	370	383	18	165	184
Average	19	379	393	18	158	177

* The average value of 3 water samples

Table V

The average* values of total Hg (ug g⁻¹) in sediment samples collected from El-Max area.

Year	Date of sampling		
	March	May	August
1983	15.60 _{±6.85}	16.00 _{±7.50}	16.15 _{±7.95}
1984	20.20 _{±6.50}	20.35 _{±5.50}	21.30 _{±5.60}
1985	19.80 _{±7.85}	21.00 _{±7.00}	19.00 _{±8.00}
1986	20.00 _{±4.50}	22.00 _{±7.50}	18.95 _{±7.00}
Average	19.25 _{±6.50}	20.00 _{±8.00}	19.00 _{±5.60}

* The average of 8 samples

3.2.2 Abu Qir bay

The average values of the total amount of Hg in the sediments collected from Abu Qir bay are given in Table VI. The levels of Hg in the bay are relatively low. This could be expected because of the relatively low Hg in levels in water input in the area in comparison with those of El-Max area. The levels reported in this study are close to or a little higher than those previously reported by Elsokkary (1979). This means an accumulation of Hg in the sediments which seems to be time-dependent.

3.3 Marine Organisms

3.3.1 El-Max bay

The total amounts of Hg in the fillet of Mullus surmuletus collected from the El-Max area varied according to both fish weight and fishing season (Table VII). It is clear from the data that Hg concentration in fillet is weight-dependent. Fish specimens of equal weight collected in August contained, on the average, higher levels of Hg than those collected in March. The concentration of Hg in the water and sediments significantly influences the levels of Hg in fish.

The concentrations of Hg in the fillet of different fish species are given in Table VIII. Scorpaena porcus contained the highest levels of Hg relative to the other fish species. This is mostly associated with the high Hg levels in the water and sediments. The same holds good for the crustacean species (Table IX).

3.3.2 Abu Qir bay

The total amounts of Hg in the fillet of different fish species collected from Abu Qir bay are given in Table X. The results show that fish collected in winter contained relatively lower amounts of Hg than those collected in summer. Solea vulgaris contained, on the average, the highest levels of Hg relative to the other fish species.

The concentration of Hg in the flesh of three species of crustaceans are given in Table XI. The levels are generally variable and seem higher than those reported in the literature; they are mostly related to the levels of Hg in the water and sediments.

If we compare the present data with those reported by UNEP/FAO/WHO (1983), it becomes clear that Hg concentrations in fish collected from El-Max and Abu Qir areas are generally high.

4. CONCLUSIONS

Samples of waters, sediments, fish and crustacea were collected from two main areas along the Alexandria coastal zone: El-Max and Abu Qir. Different forms of Hg in water (Hg-D, Hg-P, Hg-T) and total Hg in sediments, fillet of fish and flesh of crustaceans were determined. The sources of Hg pollution in these two areas were evaluated and the total Hg input was measured.

Table VI

The average* values of total Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$) in sediment samples collected from Abu Qir bay.

Date of sampling	Total Hg $\mu\text{g g}^{-1}$
Jan. 1985	1.30 \pm 0.53
June 1985	1.35 \pm 0.47
Average	1.31 \pm 0.48

* The average of 8 samples

Table VII

The range values of total Hg in the fillet of Mullus surmuletus collected from the El-Max area.

Date of sampling	Number of specimens	Length mm	Fresh Weight gram	Total Hg $\mu\text{g kg}^{-1}$ F.F.
March 83	7	65-125	6- 50	250- 950
May 83	7	85-185	9-106	250-1200
Aug. 83	6	70-150	6- 74	320-1350
March 84	9	70-130	8- 67	330- 900
May 84	8	80-190	11-150	350-1350
Aug. 84	10	75-210	8-165	950-1650
March 85	7	70-150	6- 80	250- 950
May 85	8	70-200	8-152	300-1250
Aug. 85	9	75-185	8-132	210-1600
March 86	9	60-145	8- 82	280-1050
May 86	9	70-200	7-160	300-1300
Aug. 86	8	75-190	8-145	310-1250

The results indicate the occurrence of high pollution by Hg; the particulate matter in the water is the main factor influencing the distribution and magnitude of the element in the area. The Hg level in marine organisms varied widely according to the species and the season of sampling.

In order to obtain a reasonable understanding of the biogeochemical cycle of Hg there are important factors that should be considered. These are sampling techniques, materials used for analysis and the method of Hg analysis.

Table VIII

The range values of the total Hg in the fillet of different fish species collected from El-Max area in March 1985.

Fish Species	Number of specimens	Fresh weight gram	Total Hg ug kg ⁻¹ F.W.
<u>Scorpaena porcus</u>	7	43- 95	1950-2785
<u>Mullus surmuletus</u>	7	6- 80	250- 950
<u>Mullus barbatus</u>	8	9- 96	300-1380
<u>Solea vulgaris</u>	9	20- 40	360-1150
<u>Pomatomus saltator</u>	10	210-400	80- 890
<u>Mugil cephalus</u>	11	50-485	350-1150
<u>Epinephelus alex.</u>	7	250-560	160- 290

Table IX

The range values of the total Hg in the flesh of two crustacean species collected from El-Max area.

Crust. species	Date of sampling	No. of species	Fresh Weight gram/specimen	Total Hg ug kg ⁻¹ F.W.
<u>Neptunus hastatus</u>	May 85	3 Male	20-30	225-465
	May 85	4 Fem.	19-26	230-500
	Jun. 85	3 Male	15-28	240-410
	Jun. 85	3 Fem.	14-30	250-490
<u>Parapenaeus kerathurus</u>	May 85	6	1.4-8.4	210-430
	Jun. 85	8	2.5-7.0	220-480

Table X

The range values of the total Hg in the fillet of different fish species collected from Abu Qir bay in January and June 1985.

Fish species	Number of specimens	Fresh Weight gram	Total Hg ug kg ⁻¹ F.W.
JANUARY 1985			
<u>Mullus surmuletus</u>	6	8-142	65- 650
<u>Mullus barbatus</u>	6	45-152	190- 710
<u>Solea vulgaris</u>	8	18- 79	250-1020
<u>Mugil cephalus</u>	7	70-520	110- 340
<u>Pomatomus saltator</u>	6	148-325	75- 190
<u>Epinephelus alex.</u>	6	165-380	90- 145
JUNE 1988			
<u>Mullus surmuletus</u>	6	8-155	75- 600
<u>Mullus barbatus</u>	7	25-170	150- 750
<u>Solea vulgaris</u>	6	15- 80	300-1100
<u>Mugil cephalus</u>	8	80-440	95- 400
<u>Pomatomus saltator</u>	6	155-310	80- 170
<u>Epinephelus alex.</u>	6	205-310	85- 195

Table XI

The range values of the total Hg in the flesh of three crustacean species collected from Abu Qir bay.

Crust. species	Date of sampling	Number of specimens	Fresh weight gram/specimen	Total Hg ug kg ⁻¹ F.W.
<u>Neptunus hastatus</u>	Jan. 85	4 Fem.	14.5-23.5	85-210
	Jan. 85	3 Male	19.8-28.5	165-245
	Jun. 85	3 Fem.	15.0-24.0	110-250
	Jun. 85	3 Male	19.0-24.0	160-240
<u>Tapes decussatus</u>	Jan. 85	45	1.5-3.0	120-180
	Jun. 85	45	0.5-3.0	100-210
<u>Parapenaeus longirostris</u>	Jan. 85	36	1.5-7.8	85-195
	Jun. 85	30	2.2-6.0	125-210

5. ACKNOWLEDGEMENT

This work was conducted in the framework of the MED-POL Phase II programme during the period March 1983 - August 1986.

6. REFERENCES

- Bernhard, M. (1976), Manual of methods in aquatic environment research. Part 3. Sampling and analyses of biological material (Guidelines for the FAO(GFCM)/UNEP Joint Coordinated Project on Pollution in the Mediterranean). FAO Fish.Techn.Pap., (158):124 p.
- Bernhard, M. (1978), Heavy metals and chlorinated hydrocarbons in the Mediterranean Ocean.Manag., 3:253-313.
- Bernhard, M. and A. Renzoni (1977), Mercury concentration in Mediterranean marine organisms and their environment: natural or anthropogenic origin. The 2nd Int. Marine Pol. Symposium. Dubrovnik, Yugoslavia. Oct. 10-13.
- El Sayed, M. Kh. and Y. Halim (1979), Survey of trace metal pollution in the sediments from the Alexandria region, Egypt. I. Mercury Journ.Etud. Pollut.CIESM, 4(1978):187-191.
- Elsokkary, I.H. (1979), Distribution and nature of heavy metals in some marine sediments of the Mediterranean sea coast, East of Alexandria, Egypt. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):183-185.
- Elsokkary, I.H. (1981), Mercury accumulation in fish from Mediterranean coastal area of Alexandria, Egypt. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):493-496.
- Elsokkary, I.H. (1985), Assessment of mercury pollution in the coastal region of El Max at Alexandria, Egypt. Journ.Etud.Poll.CIESM, 7(1984):367-372.
- Fukai, R. and L. Huynh-Ngoc (1976), Trace metals in Mediterranean sea water. In: Activities of the International Laboratory of Marine Radioactivity, Monaco. IAEA Techn.Doc., (187):122-133.
- Huynh-Ngoc, L. and R. Fukai (1983), Concentrations of trace metals in Mediterranean sea water. In Activities of the International Laboratory of Marine Radioactivity, Monaco, IAEA Techn.Doc. 297:65-66.
- Paker, C.R. (1972), Water analysis, Varian Techtron. Pty. Ltd., Springrale. Australia.
- UNEP/FAO/WHO (1983), Assessment of the present state of pollution by mercury in the Mediterranean sea and proposed control measures. Document UNEP/WG. 91/5, UNEP, Athens, 49 p.
- US EPA (1971), Methods for analysis of water and Wastes. Water Quality Office. Cincinnati, Ohio. USA.

BIOGEOCHEMICAL CYCLE OF MERCURY IN THE NORTHEASTERN
MEDITERRANEAN SOUTHERN COAST OF TURKEY

by

I. SALIHOGLU, C. SAYDAM and S. YEMENICIOGLU

Institute of Marine Sciences
Middle East Technical University
P.O. Box 28, 33731, Erdemli-Icel, Turkey

A B S T R A C T

After reaching the oceans by atmospheric processes or through the water courses, mercury follows a long route in the marine environment. It can either sink down towards the ocean beds, be transformed in biological cycles or be emitted in aerosols to the atmosphere. In marine sediments especially, inorganic mercury is transformed notably by bacterial action, either into methylmercury or into volatile and fairly insoluble forms such as Hg^0 or $(CH_3)_2 Hg$. Living organisms then retain the methylated mercury in their tissue.

In this work the mercury input into the Northeastern Mediterranean was studied. The mercury concentration in discharges (domestic, industrial and river) was found to range between below the detection limit of the method applied and 500 ng l^{-1} . The horizontal (surface) and vertical distribution of mercury in the sea water of the region was also studied and found to range from $3-28 \text{ ng l}^{-1}$. The data obtained from sediment samples analysis give a range for mercury concentration between $15-480 \text{ mg l}^{-1}$ (dry wt). The biological samples (macroalgae fish and crustacea) were analyzed for inorganic and organic mercury content. Organic mercury in biota found to constitute 60-100% of the total mercury.

1. INTRODUCTION

The information given in this report is based on the data collected by the Institute of Marine Sciences within the framework of the research project TUR/3-K entitled "Biogeochemical Cycle of Mercury in the Northeastern Mediterranean-Southern Coast of Turkey".

This project was partially supported by the Food and Agricultural Organization of the United Nations through the MED TRUST FUND. The discussions are based on the data collected during the period 1983-1986.

1.1 General knowledge of the region

A brief description of the region is a necessary introduction to the discussions that follow. The area covered in the programme includes the Cilician Basin, almost the whole of the Antalya Basin and the Rhodes Basin (Fig. 1). The shelf area in the region, extending from Marmaris to Mersin, is deep and narrow. The shelf widens in the region lying between Mersin and Iskenderun. Off Iskenderun, the rivers Ceyhan, Seyhan and Berdan and their tributaries have built a 70 km wide shelf which forms a biologically important part of the Northeastern Mediterranean.

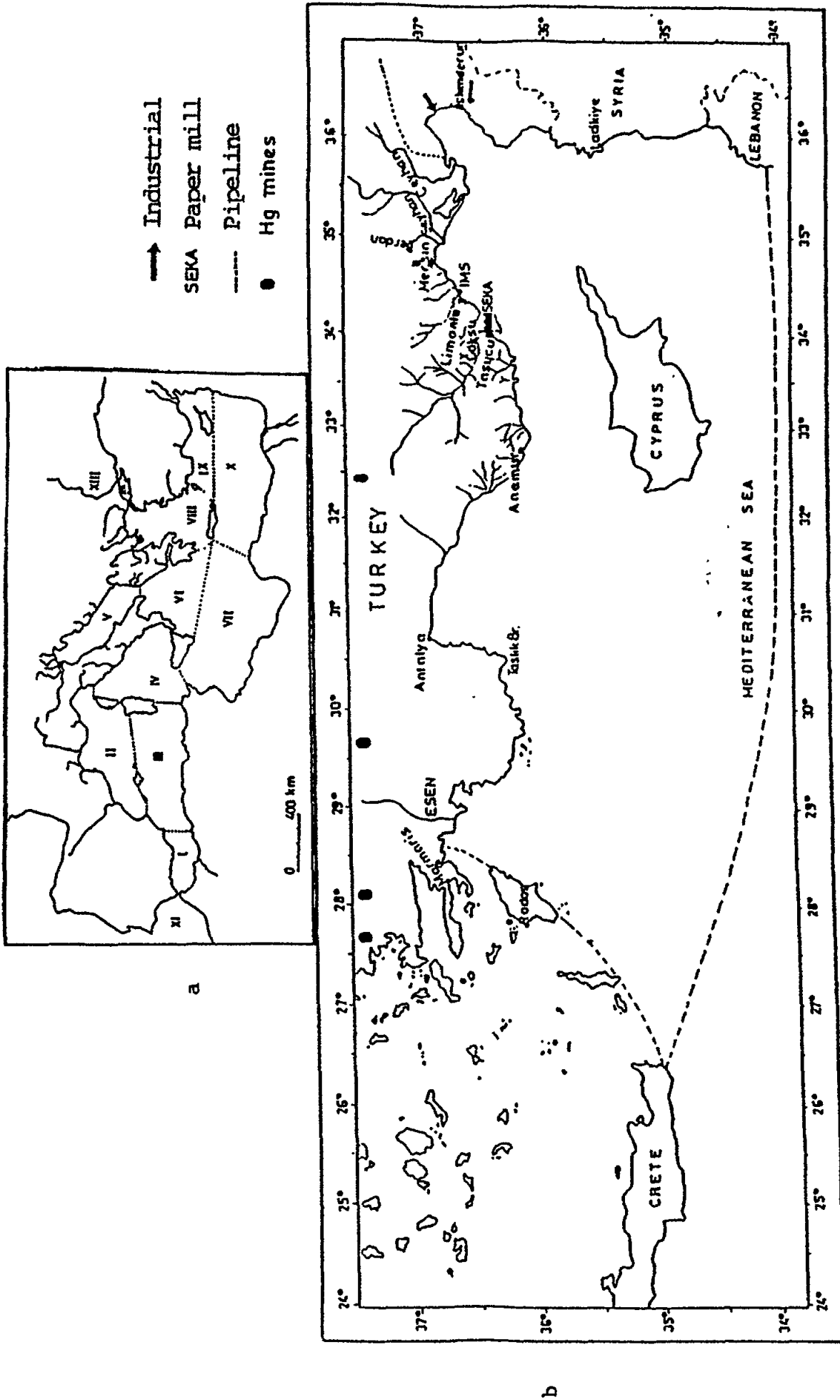


Fig. 1 a. MED POL regions of the Mediterranean
b. Location of rivers, industrial and domestic inputs

The physical oceanography of the region has been studied fairly extensively and the physical parameters responsible for the transport and dispersion of pollutants in the marine environment have been summarized quite recently (Unluata, 1986).

The chemical and biological oceanography of the region has also been summarized recently by Salihoglu et al., (1987) and Bingel (1987). The nutrient levels are low as is the case for the Mediterranean in general. The distribution of organisms is rather patchy and is mostly found near the river mouths and limited upwelling areas.

1.2 General considerations

Mercury exists naturally in the form of sulfides (especially red sulfide known as cinnabar). Its natural concentration is estimated as 50-80 ppb of the earth's crust.

Ground waters normally contain mercury in the range of 0.01-0.07 ppb, while lake and river waters have 0.08-0.12 ppb. The average concentration of mercury in sea water is 0.03-0.15 ppb.

Mercury concentrations in atmospheric samples were found to range between 0.001-0.051 $\mu\text{g m}^{-3}$.

The extensive use of mercury and its compounds, both in agriculture and industry causes its environmental levels to increase continuously. The world annual production of mercury is about 8,500 metric tonnes and almost half of it (about 47%) is produced by Mediterranean countries (UNEP/FAO/WHO, 1987).

Among the countries bordering the N. Levantine basin, Turkey is the only one producing mercury. Mercury reserves and mining areas of Turkey are located in two regions, one on the Aegean coast around Izmir and the second in the interior of Asia Minor around Konya (Fig. 1). The estimated reserves stand at 530,000 metric tonnes with an ore grade of 0.34-0.46%.

1.3 Distribution of mercury in oceans

The average mercury concentration in the North Atlantic 12-84 ng l^{-1} (Kulebakina and Kozlova, 1985) and the N.E. Pacific 24 ng l^{-1} (Williams et al., 1974). The summary of mercury concentrations in open ocean waters is given in Table I.

The mercury concentrations in NE and W. Atlantic and NW Pacific Ocean waters are similar, while in the W. Atlantic Robertson et al., (1972) found high amounts of mercury (2-400 ng l^{-1}). The bottom mid-Atlantic Ridge contains even higher concentrations of Hg (870-1420 ng l^{-1}) (Carr et al., 1974). Chester et al., (1973) proposed 47 ng l^{-1} mercury for world ocean (surface) waters. Brewer (1975) reported the typical open ocean mercury concentration as 30 ng l^{-1} . Recent findings suggest that open ocean Hg concentrations fall into the range of 0.5-2 ng l^{-1} (UNEP/FAO/WHO, 1987). This indicates that the recent values are one order of magnitude lower than old data. This could be due to the recent awareness of the contamination problems during sampling, storage and analysis.

Table I

Mean mercury concentrations (ng l⁻¹) in open ocean waters.

Region	Concentration	Reference
NE Atlantic Ocean	13	Leatherland <u>et al.</u> , 1973
SE " "	14	Gardner, 1975
NW " "	8	Fitzgerald, 1975
W " "	2-400	Robertson <u>et al.</u> , 1972
NE Pacific Ocean	24	Williams <u>et al.</u> , 1974
N Atlantic Ocean	2.2±1.0	Olafsson, 1983
Indian Ocean	4.4±2.2	Nishimura <u>et al.</u> , 1983
N. Pacific Ocean	0.35	Gill & Fitzgerald, 1985

1.4 Sources and fluxes of mercury in the Mediterranean

The most important natural input of Hg into the marine environment consists of riverine and atmospheric fluxes. Continental weathering contributes an important amount of Hg entering the marine environment. Its low boiling point (357 °C) and its appreciable vapour pressure (1.2x10⁻³ mm at 20 °C) make Hg highly volatile. As a result it is very mobile in the environment and atmospheric transportation becomes very important for the marine environment. Degassing of the earth's crust and deep sea volcanism are also sources of mercury for the marine environment.

Anthropogenic sources of Hg into the marine environment include direct and indirect releases, such as releases from industrial processes (mining, production of mercury, chlor-alkali plants), as well as domestic and industrial waste outfalls.

The burning of fossil fuels and refining of metals result in vaporization of Hg into the atmosphere which eventually enters the marine environment.

Inputs of mercury in the Northeastern Mediterranean were assessed for this study and the following sources were considered.

- i) domestic sewage
- ii) industrial waste water
- iii) river discharges

The atmospheric concentration studies of Hg have not been included in this study, but literature values are considered. A source which is omitted in this work is the direct drainage from agricultural areas but we believe that river discharges cover most of this area.

The main discharges into the N. Levantine are shown in Fig. 1; almost all of the inputs to the basin originate in the Southern Turkish coast. The primary input is due to agricultural activity. Within the last thirty years industrial activities and shipping have increased considerably, especially in the region between Tasucu and Iskenderun. The information available indicates that almost all industrial and domestic sewage is discharged untreated either directly into the sea or into streams and rivers that terminate at the coast.

1.5 Distribution of Mercury in the Mediterranean

1.5.1 Sea water

Information on the concentrations as well as the chemical speciation of Hg in sea water constitutes the first step in the biogeochemical cycle of Hg. Data on mercury concentrations in sea water from the Mediterranean are few and the reported values vary over a wide range (Table II), while data about the chemical speciation are more or less nil. The relatively older data on total Hg (Hg_T) show much higher levels than the recent data. As mentioned above, the continuous lowering of Hg_T concentrations in recent years could be the result of the greater attention paid to sample contamination. The actual concentrations of mercury in Mediterranean open waters have yet to be determined. Levels in coastal areas are influenced by anthropogenic and continental inputs. As a result, seasonal variations occur in Hg_T concentration in sea water samples collected from coastal areas. The vertical distribution of Hg_T in the open sea water column has been studied by a few authors, i.e. Kulebakina and Kozlova (1985), Copin-Montegut et al. (1986).

Table II

Mean mercury concentrations ($ng\ l^{-1}$) in Mediterranean sea water.

Location	Concentration	Reference
Gibraltar	92	Robertson <u>et al.</u> , 1972
NW Mediterranean	10 (median)	Huynh-Ngoc & Fukai, 1979
Tyrrhenian	25	Fukai & Huynh-Ngoc, 1976
"	7.2	Ferrera <u>et al.</u> , 1986
Cyprus	120	Robertson <u>et al.</u> , 1972
Tuscany coast	9.6	Seritti <u>et al.</u> , 1982
Ionian coast	6.5	Brondi <u>et al.</u> , 1986
W. Ligurian Sea	3-22	Kulebakina and Kozlova, 1986

1.5.2 Sediment

Mercury concentrations in Mediterranean sediments have been reviewed fairly recently (UNEP/FAO/WHO, 1987). Because of the different analytical procedures used by different authors, it is difficult to compare their data, unless the analytical procedure used is checked against those reference sediment samples which are available from IAEA, NBS or some other reference sediment samples. From the available data it would appear that background concentrations of Hg_T in Mediterranean sediments fall into the range of 0.05-0.1 $mg\ kg^{-1}$ (dry weight). In river deltas and coastal regions the sediment samples may show higher levels of Hg as a result of either anthropogenic or natural sources or both.

1.5.3 Biota

The concentration of trace elements in organisms depends on several factors, such as the route of uptake, concentration of the trace element in sea water and the chemical speciation of the element to which the organism is exposed.

Mercury is an accumulative trace element and its concentration in the body of organisms is generally expected to increase with the age of the specimen. It is well known that mercury is biomagnified through the food-chain; as a result its concentration in the bodies of organisms depends to a significant degree on the position of the specimen in the food-chain.

2. MATERIAL AND METHODS

2.1 Sampling

Sampling locations are shown in Fig. 1. During sampling and following pretreatment, care was taken to avoid contamination of the samples.

Sea water, riverine, domestic and industrial effluent samples were collected in 1 l plastic (teflon) or glass containers. To prevent the loss of mercury to the container, 10 ml of concentrated H_2SO_4 and 10 ml of 5% $KMnO_4$ were added immediately after collection.

Sediment samples were taken by means of a Van Veen type grab sampler, which collects the top 10 cm, and placed into acid (10% HCl) cleaned nylon bags. After the air was expelled, the bags were sealed and preserved in a deep-freeze (at about $-30^\circ C$) while awaiting analysis.

The fish and crustacean samples were collected by trawling. Each sample was washed with distilled deionized water and placed into precleaned nylon bags together with the sample identification code. The nylon bags were sealed after expelling the air and preserved in a deep-freeze at about $-30^\circ C$.

Age determination of fish was done by examination of otoliths.

Samples of algae (Caulerpa prolifera), collected by hand, were washed with distilled deionized water, placed in precleaned glass containers and preserved in a deep-freeze.

2.2 Instrumentation

Total mercury measurements were carried out by the cold-vapour technique, using an atomic absorption spectrophotometer Varian Techtron Model AA6.

Organomercurial (mainly methylmercury) concentrations in fish, crustaceans and algae were determined by the procedure given by Boveng (1970). Methyl mercury concentrations were determined with a Varian Aerograph Model 2700 gas chromatograph, equipped with Ni-63 electron capture detector. A 6-foot long 2mm internal diameter coiled pyrex analytical column packed with 1.5% OV-17+1.95% OV-210 on Varaport 30 (80-100 mesh) was used for the separation of organomercurials.

2.3 Preparation of samples and analysis

2.3.1 Water samples (sea water and effluent)

To each sample were added 5 ml of concentrated HNO_3 and 15 ml of 5% $K_2S_2O_8$. The samples were then heated at $50-60^\circ C$ in a water bath for 7-8 hours (this is necessary for the complete decomposition of organomercurials). After cooling to room temperature, 10 ml of 12% $NaCl$ +12% $HONH_3Cl$ solution were added per litre of sample.

For analysis, an 800 ml portion of the sample was transferred to the reaction vessel and aerated by strongly stirring with a magnetic stirrer for 5 minutes. After connecting the reaction vessel with the reduction vessel, 10 ml of SnCl_2 solution were added, and the Hg vapours were stripped into the reduction vessel containing 5 ml of an enrichment solution ($\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$). After 30 minutes the enrichment solution was analyzed by cold-vapour technique.

2.3.2 Sediment samples

Prior to analysis, 50-100 g of the sediment samples were transferred into the pyrex beakers, covered with watch-glass and placed into an oven heated at 60°C for about 2-3 days. The dried samples were then ground with agate mortar and homogenized. 0.1-0.2 g of samples were digested by adding 3 ml of concentrated HNO_3 in teflon linings under pressure, at 160°C for 8 hours. The samples were then put into 25 ml volumetric flasks and diluted with distilled deionized water to volume. The analysis was carried out by means of the cold-vapour generation technique.

2.3.3 Biota

The biological samples were analyzed for their Hg_T content after complete destruction. The samples were digested in a pressure digestion unit in teflon crucibles with concentrated HNO_3 . Digestion was carried out at 140°C for 6 hours. The digested samples were transferred into 25 ml volumetric flasks and made up to the required volume by the addition of distilled deionized water.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Effluents

The average total and particulate mercury content of urban and industrial waste water and river water are compiled in Table III. The annual average values (measured at least four times a year) are given together with minimum and maximum measured values.

The total mercury content of the domestic effluents studied is in the range of $3-78 \text{ ng l}^{-1}$ with an average of 51 ng l^{-1} . Particulate Hg constitutes 67% (on average) of this amount with a range of 60-92%. Mersin-1 and Mersin-2 domestic effluents (both in the city of Mersin) showed the highest Hg concentrations throughout the year, with an average of 100 and 81 ng l^{-1} respectively. These two effluents represent the urban wastewater from the town of Mersin, as well as the drainage waters of the agricultural area surrounding Mersin. It is a well-known fact that mercurials are used as fungicide in the region (Salihoglu and Yemencioğlu, 1986) thus increasing the Hg concentrations in the effluents.

The total Hg content of industrial effluents was found to be below the detection limit of the applied method and 500 ng l^{-1} , with an average of 104 ng l^{-1} . Particle-bound Hg constitutes 89% of this value. In the industrial effluents, particulate Hg ranges between $53-1029 \text{ ng l}^{-1}$ with an average of 129 ng l^{-1} . When both domestic and industrial effluents are considered together, the particulate Hg is more than 60% of the total. Sariseki (an agrochemical complex) effluent contains the highest amount of mercury among the industrial discharges (Table III). The same source has the highest quantities of particulate material, i.e. 878 mg l^{-1} annual average, and 60% of the Hg is particulate. It is thought that Hg is probably an integral part of the particulate material.

The total Hg concentration of riverine samples was found to range from 8 to 36 ng l⁻¹ with an average of 20 ng l⁻¹. Mercury associated with the particulate matter made up 60 to 100% of the total. Almost all of the riverine waters studied contain more mercury than the world's average. This is not unexpected, since the rivers' drainage areas cover those regions either where mercurials are used as fungicide or which contain natural mercury ore reservoirs.

On the basis of the data in Table III and the annual river discharges, we can estimate the total river input of Hg to the Northeastern Mediterranean as about 7.3 tonnes per year, a difference of only 0.3 tonnes from UNEP's (1984) estimate of 7 tonnes. There is however a considerable discrepancy between UNEP'S estimate and our own of the domestic and industrial inputs to the region; our estimate is 0.008 tons year⁻¹ while UNEP's is 0.06 tons year⁻¹, a tenfold difference.

More than half of the mercury (about 80%) introduced to the sea via land-based sources is absorbed and/or adsorbed in particulate matter. As a result it is expected that after introduction into the sea most of the Hg will be removed by precipitation of particulate material.

Table III

Total mercury and particulate mercury measured in riverine and waste (industrial and domestic) water samples (ng l⁻¹).

Location	Hg _w			Hg _{TSS}		
	Min	Max	Ave*	Min	Max	Ave*
Iskenderun (DE)	5.5	38	29	55	98	27
Isdemir-1 (IE)	N.D	201	67	64	152	64
Isdemir-2 (DE)	8	184	49	19	61	29
Sarı seki (IE)	39	500	263	150	722	458
Toros-1 Acidic (IE)	6	94	37	53	1029	308
Toros-2 Basic (IE)	N.D	86	50	59	135	86
Ceyhan River	N.D	44	36	13	108	47
Seyhan River	N.D.	33	24	N.D	36	15
Berdan River	N.D	63	24	N.D	30	18
Mersin-1 (DE)	N.D	249	100			19
Mersin-2 (DE)	2.5	128	81	174	386	280
Mersin-3 (DE)	4.7	66	31	20	166	92
Lamas River	3.0	74	19	6.4	42	17
Goksu River	3.5	50	26	28	88	39
Manavgat River	5	15	10	4	8	6
Antalya (DE)	-	-	46	-	-	33
Esen River	8	9	8	0.2	25	13
Marmaris sewage	10.5	37	19	N.D	2	2

* : The average values are the results of seasonal measurements over a two-year period

Hg_w : Total mercury in dissolved and suspended form

Hg_{TSS} : Mercury on the particulate material

DE : Domestic Effluent

IE : Industrial Effluent

3.2 Sea water

The total Hg concentrations for NE Mediterranean waters range from 2.5 to 27.5 ng l⁻¹ with an average of 11 ng l⁻¹. On average, 72% of the Hg in sea water was found to be associated with particulate material. This is consistent with the findings of Kulebakina and Kozlova (1985).

The surface (horizontal) and vertical distributions of the total mercury in the Northeastern Mediterranean are given in Figs. 2 and 3. In order to correlate mercury distribution with physical parameters, the vertical salinity distribution is also given in Fig. 3.

The surface distribution of the total Hg shown in Fig. 2, seems to indicate that the high concentrations observed at coastal regions are caused by land-based sources. Fig. 2 shows the effect of river input on the Northeastern Mediterranean. The abnormally high Hg concentrations in the open sea (for instance, off Antalya) are probably caused by an association with particulate material. Aydin (1987) found high quantities of particulate material, that has its origins in primary productivity. Unluata *et al.*, (1986) showed that the region is an upwelling area where cyclonic gyres exist, which has been substantiated by nutrient measurements (Salihoglu *et al.*, 1987). It is most likely, though as yet unverified, that the source of Hg in the open waters of the Northeastern Mediterranean is the Levantine Intermediate Water.

The mercury profiles obtained at the station located in Antalya Bay and the station located Northeastern of Cyprus show the same trend, with a maximum running from 200-300 m. At the station located at the entrance of Iskenderun Bay the maxima appear at 100 m depth. When the S profile is considered it is seen that the maximum salinity and total mercury are found at the same depths. This phenomenon suggests that the water mass relatively enriched in total Hg content is the intermediate water mass, which carries the Hg with it when it sinks. The enrichment in Hg probably occurs when the water mass is at surface level. During summer the salinity increases because of evaporation; upon cooling the water mass becomes denser than the underlying water, and it then sinks down, it becomes stable; this depth is 50-200 m (Unluata *et al.*, 1986). Yilmaz (1986) has shown that the chlorophyll *a* shows a maximum in relatively deep waters of the Northeastern Mediterranean. The author states that, although it varies, this maximum is around 80 to 100 m depth. In this case there is a possibility that Hg in the deep water corresponding to the maximum chlorophyll *a* depth is associated with the primary producers since they are the particulate form. Of course this needs further confirmation.

The open sea water concentrations reported by different authors vary over a wide range. However the total Hg concentrations of the North Levantine basin were found to be half of those reported for the Western Mediterranean by Fukai and Huynh-Ngoc, (1976) and close to the values reported by Kulebakina and Kozlova (1985).

3.3 Sediment

The data obtained from sediment analysis are compiled in Table IV. As mentioned in Section 3.1., most of the Hg introduced into the sea via rivers and anthropogenic waste water (industrial and domestic) is associated with particulate materials (organic and inorganic) and as a result it sinks down into and is incorporated in the sediment. This is reflected in the river and other discharge outfalls, where higher Hg values are found while Hg concentrations decrease away from the coast.

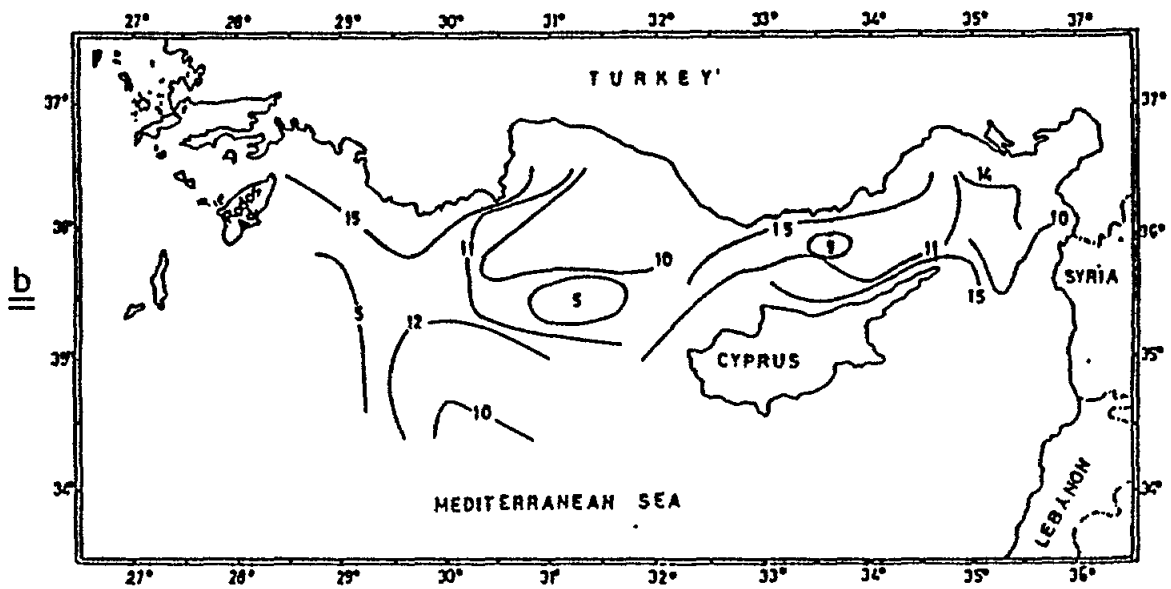
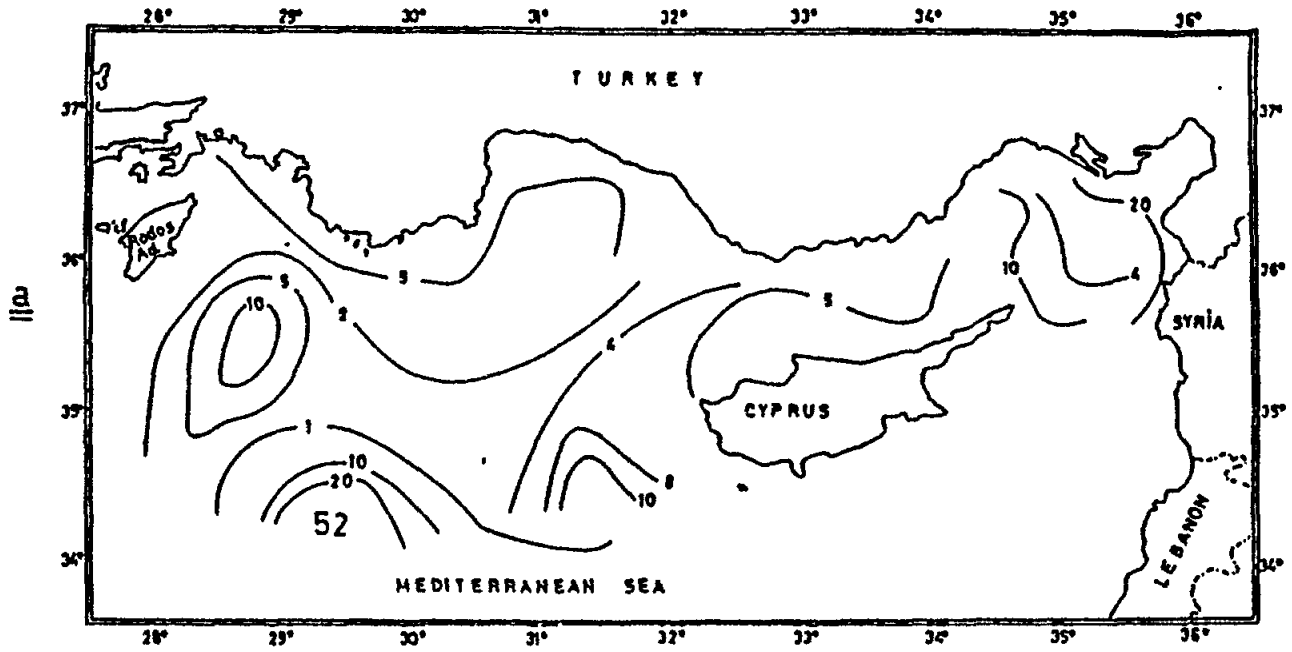


Fig. 2 Surface distribution of total mercury (ng l^{-1}) in the Northeastern Mediterranean (Sampling every 10 nautical miles at most)
a. April 1986, b. July 1986

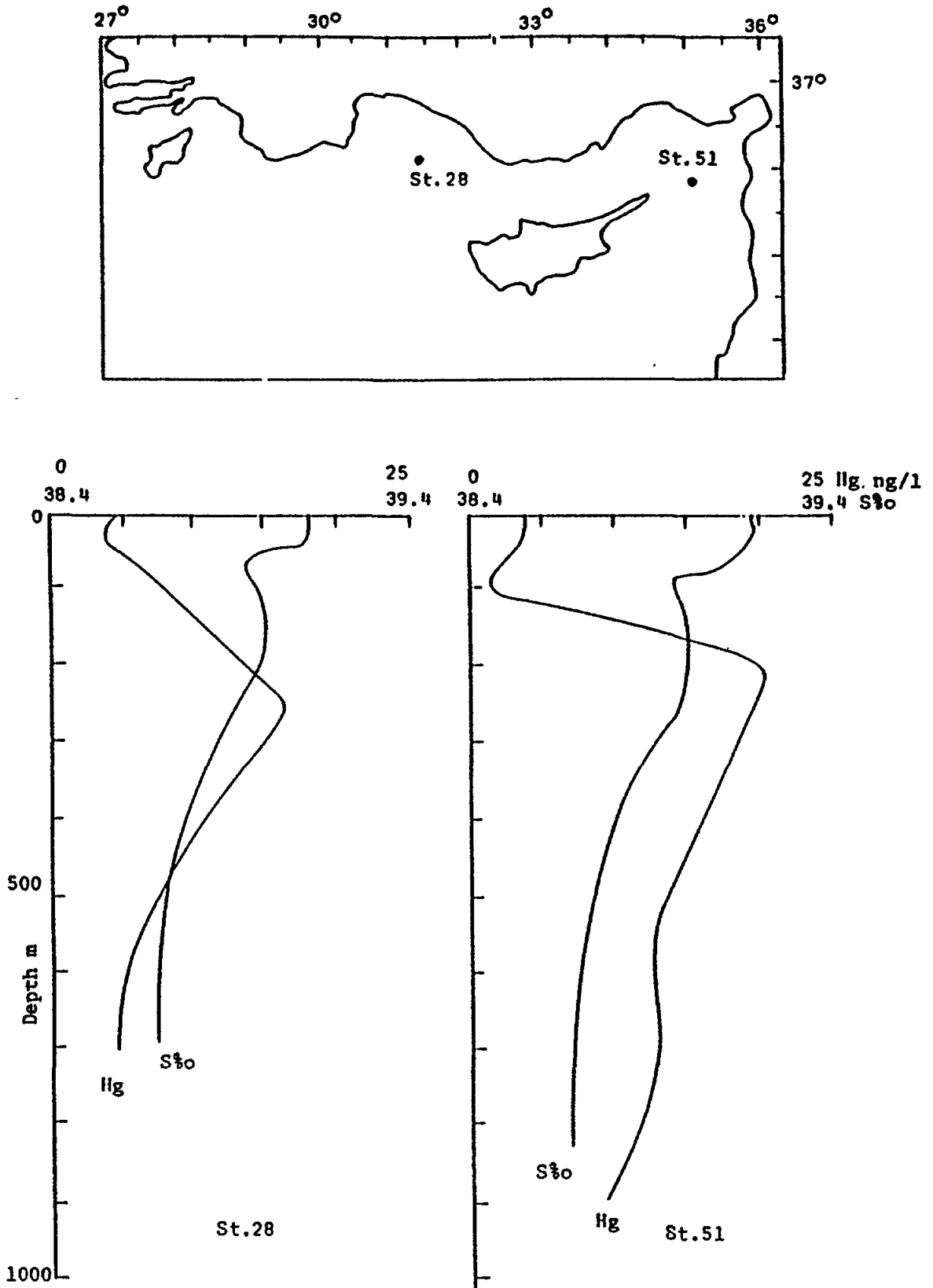


Fig. 3 Vertical distribution of mercury

The highest levels were observed near the sewage outfall of Mersin (in Mersin harbour). The background value of the Mediterranean sediments is accepted to be in the range of 0.05-0.1 mg kg⁻¹ of total Hg (UNEP/FAO/WHO, 1987). With the exception of the highest results obtained at Mersin, the measured total mercury values in the sediments are at background levels. However, a comparison of the Hg_T among themselves, indicates that drainage either by rivers or any other means from the agricultural regions, and effluents of certain industries (i.e. iron and steel complexes) make a considerable contribution to the quantities of mercury in the marine environment. For a full explanation of the Hg_T distribution in the sediments, a terrestrial and marine geological survey is necessary.

3.4 Biota

3.4.1 Macro-algae

Caulerpa prolifera was analyzed for total and methylmercury content. The results are shown in Table V. The mean value obtained along Turkish coasts was 67 ng g⁻¹ (dry weight) of total Hg and 6.7 ng g⁻¹, methyl Hg. The methylmercury makes up about 10% of the total mercury. The low percentage of methylmercury in the macro-algae is attributed to the ability of macro-algae to convert organomercurials into inorganic form.

3.4.2 Fish and Crustacea

The data obtained for various fish samples are summarized in Table VI. It was found that mercury concentrations in muscle tissue of fish, apart from Mugil auratus, bore close relation to the age of the species. In the case of Mugil auratus Hg concentrations were independent of all biometric parameters. An unexpected finding is that of Saurida undosquamis. This species, of Indo-Pacific origin, migrated to the Eastern Mediterranean via the Suez Canal. It is carnivorous with cannibalistic tendencies. Bingel (1987) studied the feeding habits of Saurida undosquamis in the N. Levantine monthly for two years (1982-1984). As is shown in Table VII, about 40% Mullidae family species were identified in the stomach of Saurida undosquamis. Bingel (1987) points out that the food consumed by any species depends mostly on the availability of the food in the nutrition area. The feeding habits of Saurida undosquamis in another region close to N. Levantine have been studied by Israeli scientists. With reference to these data, Hornung *et al.* (1984) do not mention the presence of either Mullus barbatus or Upeneus moluccensis among the identified stomach contents. This shows that the available food differs in the two regions. After Bingel's (1987) findings one might expect to find a correlation between the mercury levels of Saurida undosquamis and the Mullidae family species, namely Mullus barbatus and Upeneus moluccensis. Contrary to this expectation, the mercury level increase of Upeneus moluccensis and Mullus barbatus with age and size is more pronounced and more rapid than Saurida undosquamis. This suggests that Saurida undosquamis can regulate mercury concentrations effectively.

For Upeneus moluccensis and Mullus barbatus which belong to the Mullidae family there is a significant correlation of mercury level with size and age (Fig. 4). These two species of the Mullidae family can be used as indicators of mercury pollution.

Table IV

Mercury concentrations in sediments.

Location	% of Analysis	<u>Wet wt</u> Dry wt	% EOM	Total Mercury (ng g ⁻¹ , Dry wt)
Seyhan River Delta	3	1.56	0.4	76
Mersin Harbour	7	3.75	2.7	480+40
Mersin	6	1.90	2.4	440+30
IMS(Limonlu)	10	-	1.4	28+6
IMS(Limonlu Harbour)	3	1.61	-	49
Goksu River Delta	12	1.46	0.8	56+8
Iskenderun Bay	-	-	-	47
Off Iskenderun	-	-	-	29
Off Mersin	-	-	-	36
Off Limonlu	-	-	-	25
Tasucu	-	-	-	19
Off Anamur	-	-	-	18
Antalya Bay	-	-	-	30
Off Taslik	-	-	-	46
Off Marmaris	-	-	-	15

% EOM: % Extractable Organic Material

Table V

Mercury concentrations in Macroalgae (Caulerpa prolifera).

Location	% of Analysis	<u>Wet wt</u> Dry wt	Total Hg* (ng g ⁻¹)	Methyl-Hg* (ng g ⁻¹)
Goksu R. Delta	4	10.5	64+10	5+6
IMS (Limonlu)	8	9.0	70+12	9+7
Seyhan R. Delta	5	11.4	67+21	5+5

The results are given on dry weight basis

+ values are the standard deviations

The total mercury levels of Mullus barbatus, Upeneus moluccensis and Saurida undosquamis are within the same limits and on average similar to those reported from the Israeli coast by Hornung et al. (1984). However, the levels of mercury in Upeneus moluccensis over two years of age, exceed 500 ng g⁻¹ (dry wt) while this is very rare for the other studied species.

The methylmercury concentrations in fish and crustaceans are shown in Table VIII. Almost all of the mercury was found to be in the form of methylmercury. An exception was Upeneus moluccensis, in which methylmercury made up about 60% of the total mercury.

Table VI

Mercury concentrations in fish and Crustacea (ng g⁻¹).

Organism	Age Group	% of Specimens Analyzed	Total Hg (Wet wt)			Total Hg (Dry wt)
			Min	Max	Average	
<u>Mugil</u>	II	2	19	22	21	80
<u>auratus</u>	III	4	23	54	38	160
	IV	5	16	44	22+17	93+68
	V	3	12	27	20	84
	VI	3	17	20	19	80
	VII	4	9	40	22	90
	VIII	4	19	27	22	94
	IX	4	13	25	19	77
	X	2	17	22	20	80
	XI	1	-	-	29	116
<u>Mullus</u>	0	6	17	79	38+24	170+111
<u>barbatus</u>	I	70	14	169	48+23	224+108
	II	8	30	134	73+40	314+176
	III	7	34	369	129+120	496+305
	IV	7	20	294	175+102	559+354
<u>Upeneus</u>	0	22	14	99	27+19	90+20
<u>moluccensis</u>	I	50	30	150	64+30	256+106
	II	28	56	371	122+41	550+300
	III	9	149	424	262+87	1344+290
	IV	5	290	746	499+192	2503+1209
<u>Saurida</u>	0	24	10	133	35+15	159+72
<u>undosquamis</u>	I	59	21	154	50+26	200+96
	II	57	25	165	58+28	233+120
	III	13	36	129	81+30	348+150
<u>Penaeus</u>	-	35	10	133	38+25	152+100
<u>kerathurus</u>						
<u>Portunus</u>	-	20	32	269	107+67	470+277
<u>pelagicus</u>						

The Hg concentrations in different organs of Penaeus kerathurus and Upeneus moluccensis are shown in Table IX. As expected, the amount of Hg varies with the organs. In the case of Penaeus kerathurus although it is a small fraction of total body weight, the discarded carapace during growth, is a means of Hg excretion.

The Hg concentration in Portunus pelagicus is close to that reported from Oslofjord (Andersen and Neelaktan, 1974).

Table VII

Food composition of Saurida undosquamis in the Northern Cilician Basin
(September 1983) (Bingel, 1987).

Food Organisms	No. of Identified Specimens	%
<u>Mullus barbatus</u>	134	36.8
<u>Leiognathus klunzingeri</u>	45	12.4
<u>Saurida undosquamis</u>	27	7.4
<u>Diplodus</u> sp.	36	9.9
<u>Maena chryselis</u>	23	6.3
Sardine sp.	17	4.7
<u>Engraulis encrasicolus</u>	5	1.4
<u>Upeneus moluccensis</u>	12	3.3
<u>Gobius</u> sp.	10	2.7
<u>Box boops</u>	8	2.2
<u>Pagellus</u> sp.	10	2.7
Other specimens	37	11.2
Total	364	101.0

Table VIII

Methylmercury concentrations in fish and Crustacea (ng g⁻¹ wet wt).

Organism	Age Group	% of Species Analyzed	Me-Hg			% Me-Hg
			Min	Max	Mean	
<u>Mugil auratus</u>	VII	4	11	38	21	95
	VIII	4	16	30	20	90
	XI	1	-	-	30	100
<u>Mullus barbatus</u>	I	24	28	37	34 ⁺ 7	98
	II	5	46	102	82 ⁺ 19	96
	IX	5	132	305	214 ⁺ 73	99
<u>Upeneus moluccensis</u>	II	9	48	72	59 ⁺ 10	60
<u>Saurida undosquamis</u>	I	3	19	28	25	100
	II	4	30	55	43	98
	III	3	66	152	91	100
<u>Penaeus kerathurus</u>	-	11	51	131	91 ⁺ 40	99
<u>Portunus pelagicus</u>	-	7	94	290	170 ⁺ 80	99

Table IX

Mercury concentrations in different organs of Penaeus kerathurus and Upeneus moluccensis (ng g⁻¹).

Organism	Length or Age Group	Tissue Analyzed	Total Hg
<u>Penaeus kerathurus</u>	120 mm	Muscle	60 (Dry wt)
		Carapace	9 (Dry wt)
	150 mm	Muscle	92 (Dry wt)
		Carapace	6 (Dry wt)
	180 mm	Muscle	112 (Dry wt)
		Carapace	4 (Dry wt)
	200 mm	Muscle	100 (Dry wt)
		Carapace	3 (Dry wt)
<u>Upeneus moluccensis</u>	160 mm (III)	Whole body	1851 (Wet wt)
		Gonads	168 (Wet wt)
		Fin & Bones	38 (Wet wt)
		Bones	118 (Wet wt)

4. CONCLUSIONS

From the above discussion it is possible to draw the following conclusions on the behaviour of mercury in the Northeastern Mediterranean:

- land-based sources greatly affect the coastal regions which are under their direct influence, this being reflected in the water and in the underlying sediments;
- the Mullidae family species together with Penaeus kerathurus are good indicators of mercury as a pollutant in the region;
- relatively high levels of mercury may be generated in the open sea for reason(s) still unidentified, and thus the hydrographical, physicochemical and ecological state of the open waters should be studied along with mercury and other pollutants;
- the atmospheric exchange and the effects of air-sea interaction on mercury levels in the marine environment need to be defined;
- on the basis of the data given in this report and the sea mean water fluxes evaluated by Bethoux (1980), we can present the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean (Fig. 5).

5. ACKNOWLEDGEMENT

We would like to thank the Institute of Marine Sciences, Middle East Technical University, for its support, without which this work could not have been carried out.

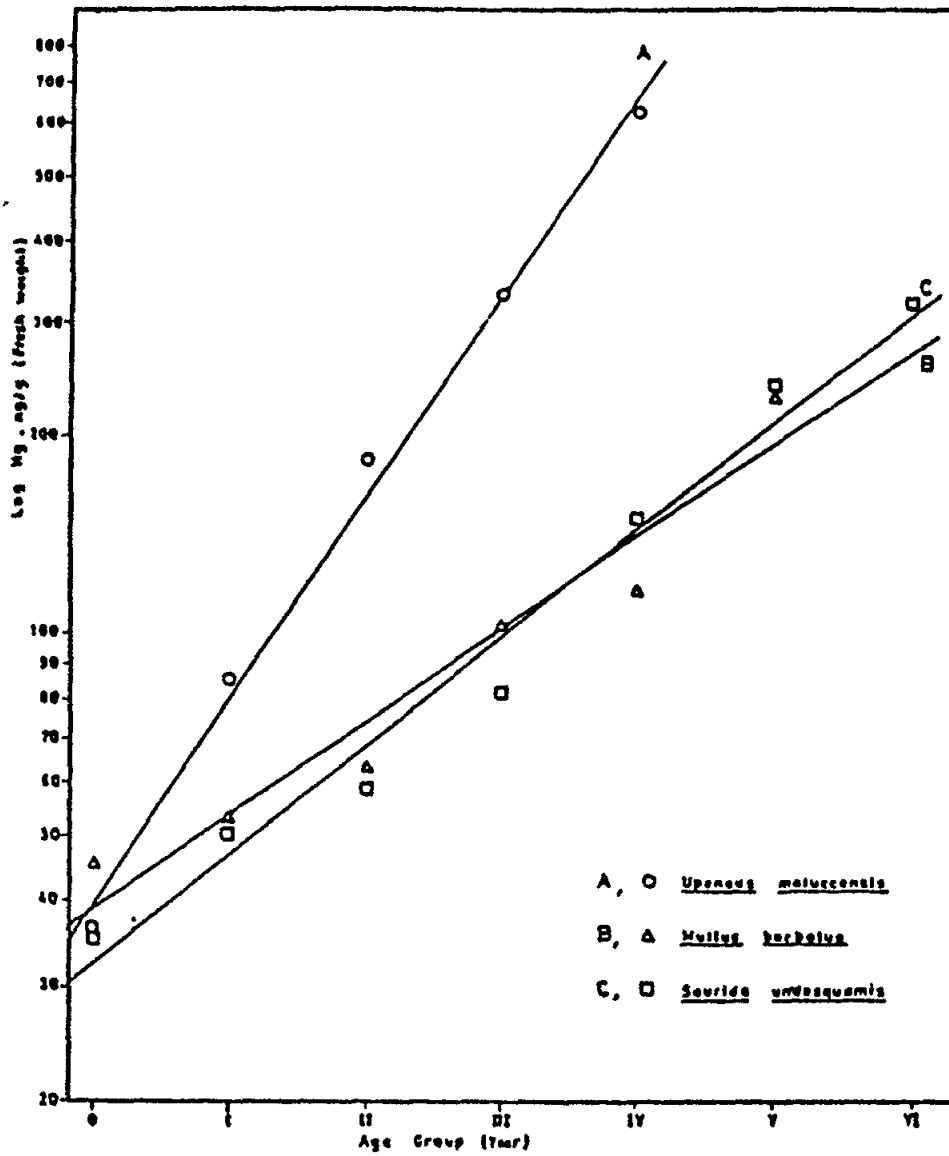


Fig. 4 Correlation of total mercury levels with size and age

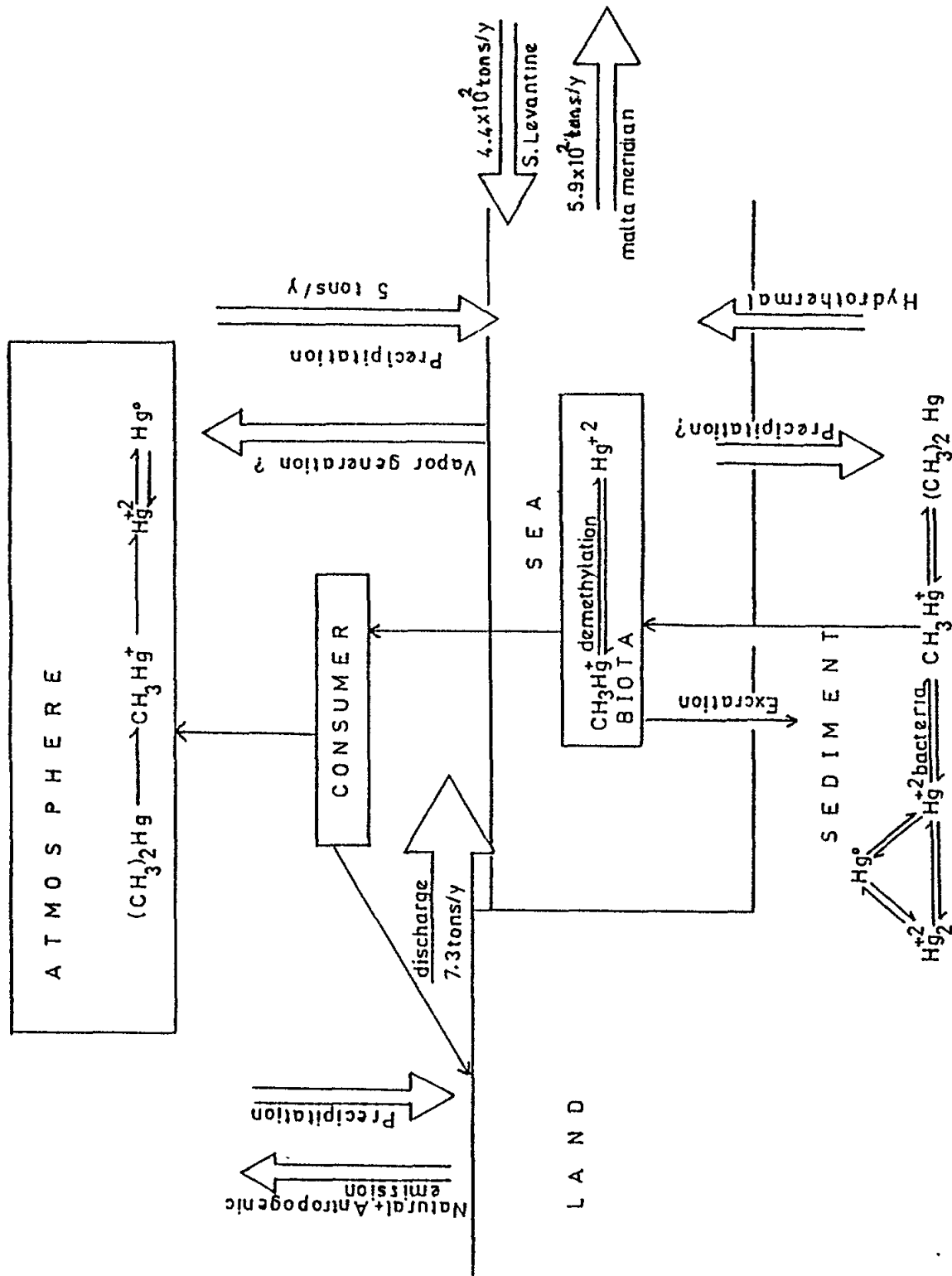


Fig. 5 Biogeochemical cycle of mercury in the Northeastern Mediterranean

6. REFERENCES

- Andersen, A.T. and B.B. Neelaktan (1974), Mercury in Marine Organisms from the Oslofjords, Norw.J.Zool., 22:231-235.
- Aydin, A. (1987), Distribution of the Total Suspended Material in the Seas Surrounding Turkey, M.Sc. Thesis, Institute of Marine Sciences, M.E.T.U., Turkey, 126 p.
- Bethoux, J.P. (1980), Mean water fluxes across sections in the Mediterranean Sea, evaluated on the basis of water and salt budgets and observed salinities, Oceanol.Acta, 3(1):79-87.
- Bingel, F. (1987), Quantitative investigation of fisheries at coastal fishing area in Eastern Mediterranean, (in Turkish), Institute of Marine Sciences, M.E.T.U., Turkey, 309 pp.
- Boveng, H. (1970), Swedish Water and Air Pollution Research Laboratory Publication, No. C7A, Stockholm, 4 p.
- Brewer, P.G. (1975), Minor elements in seawater, In Chemical Oceanography, ed. by J.P. Riley and G. Skirrow, London, Academic Press, vol.1:415-496, 2nd ed.
- Bronzi, M., R. Gragnani, C. Mignuzzi and C. Orlando (1986), Trace element distribution in the Gulf of Toranto. Zn, Cu, Pb, Cr, V, Mo, Hg, Mn, Fe, U, 226-Ra and 210-Po, Sea water and most important rivers", Mar.Chem., (in press).
- Carr, R.A., M.M. Jones and E.R. Russ (1974), Anomalous Mercury in Near Bottom Water of a Mid-Atlantic Rift Valley, Nature, (Lond.), 251:89-90.
- Chester, R., D. Gardner, J.P. Riley and J. Stoner (1973), Mercury in Some Surface Waters of the World Oceans, Mar.Pollut.Bull, 4:28-29.
- Chester, R., E.J. Sharples, K. Murphy, A.C. Saydam and G.S. Sanders (1984), The Atmospheric Distribution of Lead Over a Number of Marine Regions. Mar.Chem., 13:57-72.
- Copin-Montegut, G., Ph. Courau and F. Laumond (1986), Occurrence of Mercury in the Atmosphere and Waters of Mediterranean. In Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. Siena, Italy, 27-31 August, 1984. FAO Fish.Rep., (325) (Suppl.) 51-57.
- Ferrera, R., A. Seritti, C. Barhigiani and A. Petrisino (1986), Mercury levels in the dissolved and particulate fractions of the Tyrrhenian Sea, Mar.Chem., 18:227-232.
- Fitzgerald, W.F. (1975), Mercury analyses in sea water using cold-trap pre-concentration and gas phase detection, Adv.Chem.Ser., 147:99-109.
- Fukai, R. and K. Huynh-Ngoc (1976), Trace Metals in Mediterranean Sea Water, Activities of the Int.Lab. of Mar. Radioactivity Annual Report, IAEA-187:43-46.
- Gardner, D. (1975), Observations on the distribution of dissolved mercury in the ocean, Mar.Pollut.Bull., 6:43-46.

- Gill, G.A. and W.F. Fitzgerald (1985), Mercury sampling of open ocean waters at the picomolar level, Deep Sea Res., 32:287-297.
- Hornung, H., B.S. Krumholz and Y. Cohen (1984), Mercury Pollution in Benthic Animals, Fishes and Sediments in Haifa Bay, Israel, Mar.Environ.Res., 12:191-208.
- Huynh-Ngoc, L. and R. Fukai (1979), Levels of trace metals in open Mediterranean surface waters, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):171-175.
- Kulebakina, L.G. and S.I. Kozlova (1986), Distribution of Dissolved and Suspended Forms of Mercury in the 0-100 m Layer of the Atlantic Ocean and the Mediterranean Sea, Oceanology, 25(2):191-195.
- Leatherland, T.M., J.D. Burton, F. Culkin, M.J. McCartney and R.J. Morris (1973), Concentrations of some trace metals in pelagic organisms and of mercury in Northeastern Atlantic Ocean Water, Deep Sea Res., 20:679-685.
- Nishimura, M.S., S. Konishi, K. Matsunagara, K. Nato and T. Kosuga (1983), Mercury concentration in the ocean, J.Oceanogr.Soc.Japan, 39:295-300.
- Olafsson, J. (1983), Mercury concentrations in the North Atlantic in relation to cadmium, aluminum and oceanographic parameters, In Trace Metals in Sea Water. NATO Conference Series, C.S. Wong, E. Boyle, K.W. Bruland, J.D. Burton and E. D. Goldberg, (Eds.) Plenum Press, pp.475-485.
- Robertson, D.E., L.A. Rancitelli, J.C. Langford and K.W. Perkins (1972), Batelle Northwest Contribution to the IDOE Baseline-Study. In Workshop on baseline studies of pollutants in marine environment Brookhaven Nat.Lab., 24-26 May 1972, pp.231-274.
- Salihoglu, I. and S. Yemencioğlu (1986), Chemical and Biological Distribution of Mercury in the north Levantine, In Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA meeting on the biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean. Siena, Italy, 27-31 August, 1984. FAO Fish.Rep., (325), (Suppl.):140-149.
- Salihoglu, I., A. Yilmaz, O. Basturk and A.C. Saydam (1987), The Oceanography of Northern Levantine - Chemical Oceanography, (in Turkish), Final Report of the Project No:DEBCAG 7G, M.E.T.U. Institute of Marine Sciences, Erdemli, Icel Turkey, 125 p.
- Seritti, A., A. Petrosino, E. Morelli, R. Ferrara and C. Barghigiani (1982), The biogeochemical cycle of mercury in the Mediterranean, Part 1: Particulate and dissolved forms of mercury in the Northern Tyrrhenian Sea, Sci.Techn.Letters, 3:251-256.
- UNEP (1984), UNEP/ECE/UNIDO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA: Pollutants from land-based sources in the Mediterranean. UNEP Regional Seas Report and Studies No. 32. UNEP, 1984.
- UNEP/FAO/WHO (1987), Assessment of the State of Pollution of the Mediterranean Sea by Mercury and Mercury Compounds and Proposed Measures, MAP Technical Reports Series no. 18, UNEP, Athens, 384 p.

- Unluata, U., E. Ozsoy and M.A. Latif (1986), On the Distribution of the Atlantic and Intermediate Waters in the Levantine, In Physical Oceanography of the eastern Mediterranean (POEM) Initial results, UNESCO Rep. in Mar.Sci. no.44, 91 p.
- Unluata, U. (1986), A Review of the Physical Oceanography of the Levantine and the Aegean Basins of the Eastern Mediterranean in Relation to Monitoring and Control of Pollution, Institute of Marine Sciences, M.E.T.U. Technical Report, 55 p.
- Williams, P.M., K.J. Robertson, K. Chew and H.V. Weiss (1974), Mercury in the South polar seas and in the North east Pacific ocean. Mar.Chem., 2:287-299
- Yilmaz, A. (1986), The Origin and Nature of Humic Substances in the Marine Environment, Ph.D. Thesis, M.E.T.U. Institute of Marine Sciences, Erdemli-Ice1, 142 p.

CONTAMINANTS IN RESIDENT AND MIGRATORY WATER BIRDS OF
THE MEDITERRANEAN AREA

by

S. FOCARDI, C. FOSSI, C. LEONZIO and A. RENZONI

Dipartimento di Biologia Ambientale, Università di Siena,
Via delle Cerchia 3, 53100 Siena, Italy

A B S T R A C T

Monitoring of heavy metals, selenium and chlorinated hydrocarbons in birds of the Mediterranean area and the surrounding seas was undertaken for five years. Very high differences between the species have been found according to the trophic level occupied by the animals. Mercury, DDE and PCBs tend to be higher in the Central Western Mediterranean as compared to the other regions of the basin and in particular to the adjacent seas like the Black sea and the Western Atlantic.

Mercury levels and PCBs dramatically increased in birds wintering or breeding in some heavily polluted lagoons. In the same species selenium accumulated proportionally with mercury.

1. INTRODUCTION

Around the world the study of contamination in birds has been quite intense over the last two decades. Yet little information for the Mediterranean area is available so far and most of it is quite recent (Mendola et al., 1977; Bijleveld et al., 1979; Bourne and Bogan, 1980; Focardi et al., 1980; Renzoni et al., 1982; Renzoni et al., 1986; Focardi et al., 1985; Focardi et al., 1988).

The results obtained in the pilot project of Med Pol II and III have clearly revealed high levels of mercury in marine organisms and a general diffusion of chlorinated hydrocarbons in most of the marine biota with a continuous increase of polychlorinated biphenyls (PCBs), particularly near heavily industrialized areas.

With a partial funding from the Med-Trust Fund, research has therefore been undertaken in an effort to establish the level of common pollutants in several fish-eating species, the possible impact of these contaminants on reproductive success and the trend (increase, decrease, steady-state) of one or more contaminants.

2. MATERIALS AND METHODS

We analyzed eggs, tissues and organs of twenty one different species of seabirds collected between 1977 and 1984 inclusive from ten sampling stations located in the Mediterranean basin (Fig. 1). The species analyzed were sub-divided into three groups according to their feeding habits (Cramp, 1980, 1983): primary, secondary and tertiary consumers (Table I).

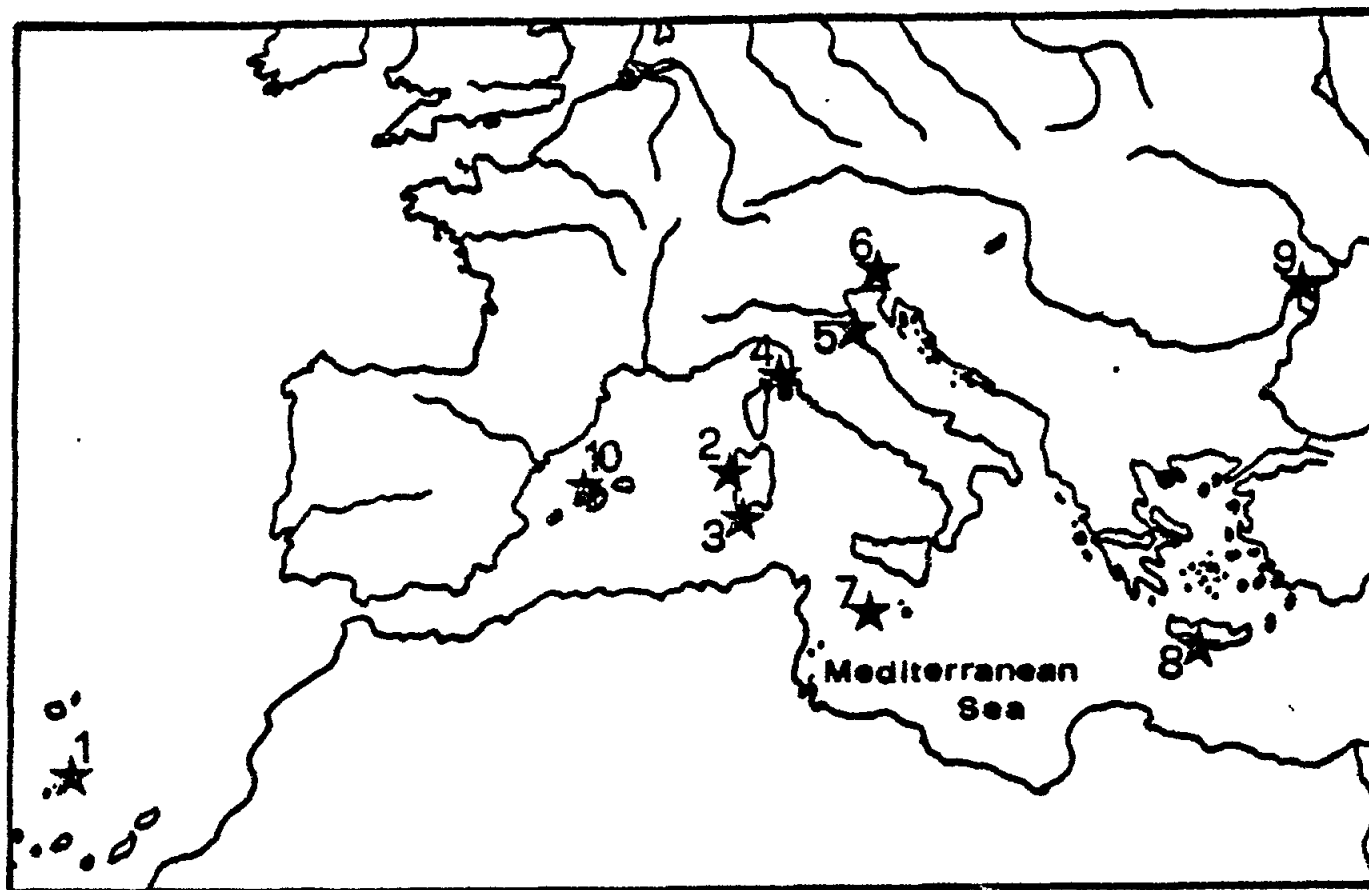


Fig. 1 Sampling areas: 1-Selvagen Island, 2-Oristano lagoon, 3-Cagliari (S. Gilla) lagoon, 4-Capraia Island, 5-Po Delta, 6-Marano lagoon, 7-Linosa Island, 8-Krete Island, 9-Danube Delta, 10-Balearic Island

After collection, all the material was kept frozen (-20°C), until it was freeze-dried and then broken up. The residual water content was evaluated in sub-samples. Aliquots of material were dried to determine the fresh weight/dry weight ratio.

Accuracy of methodologies was evaluated by the intercalibration exercises conducted by the International Laboratory of Marine Radioactivity of the I.A.E.A., Monaco.

For the analysis of trace elements an aliquot of the freeze-dried material was treated with nitric acid in decomposition vessels of teflon (teflon bomb) under pressure at 120°C for 6-8 h (Stoepler and Backhaus, 1978).

The mineralized solution was analysed by Atomic Absorption Spectrophotometry using a Perkin-Elmer A.A.S. (mod. 300 S).

Mercury was atomized by the cold vapour stream system; zinc by the air-acetylene flame; cadmium and lead by a graphite furnace (HGA 500); selenium by hydride generation followed by electrothermal atomization (Perkin-Elmer MHS-1).

Table I

Species analyzed subdivided into three trophic levels according to feeding habits.

PRIMARY CONSUMERS (almost no fish in the diet)	MALLARD (<u>Anas platyrrhynchos</u>) COOT (<u>Fulica atra</u>) BLACK-WINGED STILT (<u>Himantopus himantopus</u>) AVOCET (<u>Recurvirostra avosetta</u>)
SECONDARY CONSUMERS (low fish content in the diet)	BLACK-NECKED GREBE (<u>Podiceps nigricollis</u>) LITTLE EGRET (<u>Egretta garzetta</u>) BLACK-HEADED GULL (<u>Larus ridibundus</u>) SLENDER-BILLED GULL (<u>Larus genei</u>) HERRING GULL (<u>Larus argentatus</u>) GULL-BILLED TERN (<u>Gelochelidon nilotica</u>) GLOSSY IBIS (<u>Plegadis falcinellus</u>) GREY HERON (<u>Ardea cinerea</u>) NIGHT HERON (<u>Nycticorax nycticorax</u>)
TERTIARY CONSUMERS (fish prevailing in the diet)	CORY'S SHEARWATER (<u>Calonectris diomedea</u>) CORMORANT (<u>Phalacrocorax carbo</u>) PYGMY CORMORANT (<u>Phalacrocorax pygmeus</u>) WHITE PELICAN (<u>Pelecanus onocrotalus</u>) AUDOUIN'S GULL (<u>Larus audouinii</u>) COMMON TERN (<u>Sterna hirundo</u>) LITTLE TERN (<u>Sterna albifrons</u>) GREAT-CRESTED GREBE (<u>Podiceps cristatus</u>)

Interferences due to sensitivity were eliminated by the method of addition, before pretreatment. Interferences due to non-specific absorption were eliminated by a deuterium background compensator.

For the analysis of chlorinated hydrocarbons an aliquot of 0.1-2 g of the freeze-dried homogeneous material was extracted for 12 hours in a Soxhlet apparatus. The extract was subjected to sulphuric acid clean-up (Murphy, 1972), followed by Florisil chromatography. The purified sample was transferred to another glass column filled with silica-gel to separate DDT and analogues from PCBs (Snyder and Reinert, 1971).

Measurements were made using a Perkin-Elmer Sigma 3 Gas Chromatograph, equipped with a Ni63 Electron Capture detector and a Sigma 10 Data Station. The chromatographic columns used were 2-m-long glass columns (i.d. 3mm) packed with 4% SE-30 + 6% SP-2401 on Supelcoport (100-120 mesh) and with 5% OV-101 on Chromosorb W HP (80-100 mesh). A fused silica capillary column covered with SE-54 was also used.

Calculations were based on standard reference solutions (Aroclor 1260 for PCBs), after the losses had been evaluated.

For measurements of the shell thickness the eggshells were washed and dried at 40°C for three days, then measured with the shell membrane left intact. Measurements of thickness were taken randomly around the equator (4 measurements) and the two poles (4 measurements per pole), using a Borletti micrometer. Mean shell thickness was calculated for each egg.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Trace elements

Mercury levels in the liver and in eggs from the 10 sampling sites showed large variations (Table II). The highest level was found in the material collected in station 3 located near a chlor-alkali plant. Material from stations 1 and 9 (the former in the Atlantic and the latter in the Danube delta) showed the lowest mercury concentrations. Whenever the three groups of birds were present on the same sites there were significant differences between them. The species feeding on fish showed mercury levels one order of magnitude higher than birds with no fish in their diet and from two to five times higher than the low fish eaters.

Differences existed in the mercury level of the egg components: mercury residues were about five times higher in the albumen than in the yolk (Focardi *et al.*, 1980; Fossi *et al.*, 1984) in almost all the material examined so far. In albumen most of the mercury was in organic form and associated with protein of the same molecular weight as albumen (Leonzio, pers. comm.).

In tissues and organs, mercury residues showed a similar distribution in all the analyzed birds (Renzoni *et al.*, 1982; Cottiglia *et al.*, 1983; Leonzio *et al.*, 1986; Renzoni *et al.*, 1986). The highest concentrations were found in the liver with decreasing levels in the kidney, muscle, brain, uropygial gland and fat in that order.

In agreement with Clark and Peakall (1976), the eggs seemed to reflect correctly the levels of mercury found in the food of the foraging area during the pre-laying period (2-3 weeks); i.e. they reflected the level of contamination of the breeding area rather than that of the wintering area. This fact seems to be clearly demonstrated by Focardi *et al.*, (1980), who analyzed the eggs of colonies of Little Tern nesting in Sardinia: the birds winter along the coastal areas in various parts of Africa; in the early spring they migrate northward and various breeding colonies are formed in the lagoons of Sardinia. A few weeks after their arrival, the eggs are laid. The eggs collected in a very polluted area showed higher mercury levels than those collected in an almost unpolluted lagoon.

In the species wintering in the Mediterranean area the amount of mercury in tissues and organs is dependent both on the environmental input and on the length of residence. As reported by Focardi *et al.*, (1984), the Black-necked Grebe, a species wintering in the Mediterranean area, migrates south from the breeding areas of central and northern Europe at the end of the summer. A few hundred stop and spend the winter in the lagoon of Marano in north-eastern Italy. Mercury residues in organs and tissues of specimens collected a few days after their arrival in the lagoon are quite low. A few months later, particularly at the end of the wintering period shortly before their departure for the breeding ground, the mercury levels are greatly increased. Towards the end of the following summer birds return to the Marano lagoon from Northern Europe for their wintering and mercury residues are again much lower than in specimens collected before their departure for the breeding grounds.

Table II

Mercury (mg kg^{-1} dry weight) in eggs (E) and liver (L) of birds (first value = mean; second value = S.D.; * = single value; n = number of samples).

	stat. 1	stat. 2	stat. 3	stat. 4	stat. 5	stat. 6	stat. 7	stat. 8	stat. 9	stat. 10
CORY'S SHEARWATER (eggs)	2.09 1.04 (E) n=20						5.90 1.45 (E) n=10	4.78*5.76* (E) n=2	4.99 2.23 (E) n=19	7.29 1.94 (E) n=11
CORY'S SHEARWATER (liver)	12.5 2.3 (L) n=3						86.1 99.1 (L) n=5	74.8 50.9 (L) n=5		49.6 23.0 (L) n=5
CORMORANT (eggs and liver)		10.9 10.1 (L) n=3	197.0 118.3 (L) n=7			42.4 42.8 (L) n=3				
PYGMY CORMORANT (eggs)									3.13 1.69 (E) n=8	
WHITE PELICAN (eggs)									3.55 1.94 (E) n=12	
AUDOUIN'S GULL (eggs)				10.6 3.3 (E) n=16						
COMMON TERN (eggs)					2.19 1.01 (E) n=12	10.16 3.56 (E) n=22				
LITTLE TERN (eggs)		7.89 5.13 (E) n=6	38.8 23.8 (E) n=6		3.83 2.59 (E) n=6					

Table II - continued

	stat. 1	stat. 2	stat. 3	stat. 4	stat. 5	stat. 6	stat. 7	stat. 8	stat. 9	stat. 10
GREAT-CRESTED GREBE (liver)			129.1*(L)							
BLACK-NECKED GREBE (liver)		93.9	65.4 (L) n=14			48.5	11.0 (L) n=6			
LITTLE EGRET (eggs)						2.66	0.64 (E) n=9			
BLACK-HEADED GULL (eggs)					1.01	0.50 (E) n=5				
HERRING GULL (eggs)				3.04	1.99 (E) n=25		2.71	0.92 (E) n=4		
HERRING GULL (liver)			20.50*	6.66	1.96 (L) n=4	11.5	7.3 (L) n=4			
SLENDER-BILLED GULL (liver)			24.36*							
GULL-BILLED TERN (eggs)					1.25	0.54 (E) n=15				
GLOSSY IBIS (eggs)									0.40*	0.64* (E) n=2

Table II - continued

	stat. 1	stat. 2	stat. 3	stat. 4	stat. 5	stat. 6	stat. 7	stat. 8	stat. 9	stat. 10
NIGHT HERON (eggs)						1.59 0.26 (E) n=8			0.96 0.53 (E) n=10	
GREY HERON (eggs)									0.55 0.03 (E) n=3	
MALLARD (eggs)									0.27 0.06 (E) n=4	
COOT (eggs and liver)			28.7 20.6 (L) n=3					0.83 0.14 (E) n=3		
BLACK-WINGED STILT (eggs)					0.98 0.20 (E) n=5					
AVOCET (eggs)					0.62 0.18					

The levels of mercury in Mediterranean seabirds are quite variable because of several "hot spots", either due to natural or anthropogenic sources. In general, levels of mercury in birds in the Mediterranean area tend to be far higher than in the surrounding areas. Renzoni et al. (1986) reported a comparison between the levels of mercury in a pelagic bird collected over the Atlantic and four Mediterranean islands. Those data show that the Mediterranean levels are about five times higher than the Atlantic ones, both in eggs and in organs. From the same data it would seem that the eggshell thickness of Cory's Shearwater is lower in the Mediterranean than the Atlantic. This may indicate an effect of high levels of mercury (and other contaminants as well) on the reproductive physiology of birds.

As far as the trend of contamination levels in the avifauna of the Mediterranean Sea is concerned, five years of monitoring do not permit conclusive remarks. On the one hand, mercury residues seem to be declining in the eggs of the Little Tern and Black-headed Gull (Boldreghini et al., 1983); on the other, they seem to be increasing in the eggs of Audouin's Gull collected in 1981, 1982 and 1983 on two islands of the Tuscan archipelago (Lambertini et al., 1983).

In all the species selenium levels were low and homogeneous in fat, muscle and brain, higher and scattered in the uropygial gland, kidney and liver (Renzoni et al., 1982; Renzoni et al., 1986; Leonzio et al., 1988); the levels in the liver and in eggs are reported in Table III. The levels in eggs tend to be similar except in highly mercury-polluted samples such as the Little Tern at station 3 and Audouin's Gull at station 4.

In the liver and sometimes in the brain of seabirds with a diet high in fish, selenium is positively correlated with the mercury content (Renzoni et al., 1986; Leonzio et al., 1988). Similar findings have been reported many times in seabirds (Hutton, 1981) and marine mammals (Koeman et al., 1973; Cappon and Smith, 1981) of non-Mediterranean countries.

In birds' eggs a coaccumulation of mercury and selenium occurs only in areas heavily polluted by mercury (Focardi et al., 1980). In such cases mercury levels in the whole eggs always exceeded $10 \text{ mg kg}^{-1} \text{ d.w.}$

The detoxification mechanisms that involve mercury and selenium are not yet fully understood and investigation based only on monitoring cannot explain the physiological and biochemical processes involved in these mechanisms. From the present data it can be seen that the amount of fish in the diet affects the uptake of mercury dramatically, as does the Hg-availability in the area. Predatory birds coaccumulate selenium and mercury in the liver. Sometimes, when the mercury input reaches a certain threshold, female seabirds produce eggs with a proportional amount of the two elements.

In all the eggs collected in the Mediterranean stations cadmium levels never exceeded $0.05 \text{ mg kg}^{-1} \text{ d.w.}$ In the liver cadmium was high in only one pelagic bird, Cory's Shearwater (Table IV). Surprisingly, other tertiary consumers, like the Cormorant, had little cadmium in their tissues. The pertinent differences between these two predatory birds are their feeding zone and the different species of fish they prey on. The Cormorant feeds close to the coast while Cory's Shearwater feeds further offshore. Similar observations have been reported by Anderlini et al., (1972) and Hutton (1981) for other seabirds. Probably there are some pelagic organisms in their diet with a high cadmium content. Bull et al. (1977) reported high cadmium residues in a marine insect (Halobates) widely distributed in tropical regions far from sources of industrial cadmium. This insect represents only one step of the trophic chain of the open ocean where fish-eating seabirds represent the last one.

Table III

Selenium (mg kg⁻¹ d.w.) in eggs (E) and liver (L) of birds (first value = mean; second value = S.D.; * = single value; n = number of samples).

	stat. 1	stat. 2	stat. 3	stat. 4	stat. 5	stat. 6	stat. 7	stat. 8	stat. 9	stat. 10
CORY'S SHEARWATER (eggs)	3.43 0.80 (E) n=20						5.89 1.43 (E) n=10	3.29*4.32* (E) n=2		5.47 0.81 (E) n=11
CORY'S SHEARWATER (Liver)	33.6 19.6 (L) n=3						132.6 72.2 (L) n=5	32.9 21.2 (L) n=5		81.9 16.7 (L) n=5
CORMORANT (eggs and liver)		2.57 0.84 (L) n=3	54.3 58.7 (L) n=7			37.7 47.8 (L) n=3			4.48 1.74 (E) n=19	
PYGMY CORMORANT (eggs)									3.23 0.84 (E) n=8	
WHITE PELICAN (eggs)									3.49 0.78 (E) n=12	
AUDOUIN'S GULL (eggs)				6.25 1.11 (E) n=16						
COMMON TERN (eggs)								2.31 1.48 (E) n=25	3.63 1.28 (E) n=22	
LITTLE TERN (eggs)		1.14 0.52 (E) n=6	3.44 1.28 (E) n=6					2.15 0.65 (E) n=22		
BLACK-NECKED GREBE (Liver)			21.1 10.1 (L) n=14						15.5 1.8 (L) n=5	

Table III - continued

	stat. 1	stat. 2	stat. 3	stat. 4	stat. 5	stat. 6	stat. 7	stat. 8	stat. 9	stat. 10
LITTLE EGRET (eggs)						4.74 0.56 (E) n=9				
BLACK-HEADED GULL (eggs)				2.18 0.76 (E) n=22						
HERRING GULL (eggs and liver)		33.3* (L)	1.50 0.40 (E) n=25	16.1 1.3 (L) n=4	2.57 1.08 (E) n=4					
GULL-BILLED TERN (eggs)			7.04 2.65 (E) n=7		1.49 0.47 (E) n=15					
GLOSSY IBIS (eggs)									7.69*8.33* (E) n=2	
NIGHT HERON (eggs)						5.39 2.25 (E) n=8			5.86 1.42 (E) n=10	
GREY HERON (eggs)									3.46 1.45 (E) n=3	
MALLARD (eggs)									3.31 1.27 (E) n=4	
BLACK-WINGED STILT (eggs)					1.54 0.53 (E) n=5					
AVOCET (eggs)					1.06 0.29 (E) n=5					

Table IV

Cadmium and lead (mg kg^{-1} d.w.) in liver of birds
(\bar{x} =mean; SD=Standard Deviation; n=number of samples; *=range).

		n	Cd		Pb	
			\bar{x}	SD	\bar{x}	SD
CORY'S SHEARWATER	stat. 1	3	26.45	1.30	0.97	0.66
	stat. 7	5	13.91	15.17	0.49	0.20
	stat. 8	5	55.92	39.76		
	stat.10	5	7.52	2.38	0.67	0.20
CORMORANT	stat. 2	3	0.69	0.23	0.20 - 0.38*	
	stat. 3	6	0.60	0.39		
	stat. 6	3	0.19	0.08	0.44	0.30
BLACK-NECKED GREBE	stat. 3	5	0.34	0.26	0.45	0.32
	stat. 6	19	0.02--	0.40*	0.20 - 0.85*	
HERRING GULL	stat. 4	4	1.07	0.37	1.16	0.77
	stat. 5	3	3.07	1.55	1.85	0.80

Cory's Shearwater was collected in four stations very far from each other (three in the Mediterranean and one in the Atlantic); in all of them the cadmium levels were similar. In addition the birds feed at long distances from the coast. It is thus reasonable to exclude an anthropogenic "component" in the environment leading to the cadmium levels in these birds. The cadmium is probably of natural origin and these species may have evolved a protective mechanism against its toxicity (Friberg *et al.*, 1974). Cadmium may be bound to specific carriers like metallothioneins (Hutton, 1981) involved in their retention and excretion by the kidney.

Data on eggs indicate that the female is able to regulate the Cd transfer into the eggs even if the natural input is high, thus indicating the existence of an efficient Cd binding mechanism (Fossi *et al.*, 1984).

Among the numerous results in very different areas with a representative group of species, lead levels never exceeded 0.25 mg kg^{-1} d.w. in the eggs and 1.50 mg kg^{-1} d.w. in liver (Table IV).

Lead concentrations in some tissues of marine vertebrates are probably regulated (Phillips, 1977) but the liver, kidney and particularly the bone quickly accumulate lead if available in the environment (Longcore *et al.*, 1974). Present data clearly reflect the very low levels of lead or its non-availability in several districts of the Mediterranean. Only a few cases of lead contamination in birds have been reported: Perco *et al.* (1983) report a case of lead poisoning in two mute swans of the lagoon of Marano (station 6) due to the ingestion of lead shot and Leonzio (in preparation) reports on high lead levels in the liver and kidney of Black-headed Gull feeding on a garbage dump in the Tuscan hinterland.

The very low levels in avian eggs may be due to a regulation mechanism evolved by some classes of Vertebrates. In crocodile eggs from Africa lead exceeds the threshold exhibited by birds (Focardi, pers. comm.).

Chlorinated hydrocarbons

The levels of pp'DDE and PCBs, the two most widespread chlorinated hydrocarbons found in eggs and the muscle of the three feeding groups of birds, are reported in Tables V and VI.

With regard to differences between residue levels, we have found that these contaminants increase from the primary consumers to the tertiary consumers, according to the content of fish in the diet. This is quite clear in the samples collected in the Danube delta (station 9): in this area low organochlorine levels ($0.9 \text{ mg kg}^{-1} \text{ d.w.}$ for PCBs and $1.1 \text{ mg kg}^{-1} \text{ d.w.}$ for DDE) were found in primary consumers, like the Mallard, and medium values (from 2.0 to 2.4 for PCBs, from 3.5 to 6.5 for DDE) were found in secondary consumers like the Glossy Ibis, Grey Heron and Night Heron. The highest levels of these xenobiotics (from 5.5 to 23.5 for PCBs, from 15.3 to 57.2 for DDE) were found in the tertiary consumers like the Cormorant, Pygmy Cormorant and White Pelican, three species feeding mostly on fish (Fossi et al., 1984).

This general connection between feeding habits and residue levels in eggs as well as in tissues was evident in all the sampling areas. An exception to the general trend was found in the high levels occurring in eggs and tissues of the Herring Gull, a secondary consumer (egg values from 17.2 to 35.7 for PCBs and from 6.5 to 7.2 for DDE). This anomalous situation may be due to the altered feeding habits of this species; in fact this gull has shifted its feeding area from the sea to urban dumping areas (Focardi et al., 1980) and has developed a remarkable tolerance for these contaminants.

Many authors report that the levels of organochlorines in the eggs reflect the situation of these compounds in the bird's diet and thus in the environment where they live (Clark and Peakall, 1976; Focardi et al., 1980; Fossi et al., 1984). From our data it can be seen that throughout the Mediterranean basin the most abundant organochlorines are the PCBs (in all samples the PCBs/DDE ratio is higher than 1). This is due to the great use of this compound in many industrial activities. Instead, in the Danube delta (Fossi et al., 1984) the most abundant residue is the DDT with its by-products, like pp'DDE and pp'DDD (PCBs/DDE ratio lower than 1). This is a most interesting result because it permits us, through the PCBs/DDE (or PCBs/DDTs) ratio, to separate areas with predominantly agricultural contamination from areas with a great industrial development. In fact, the same range of PCBs/DDE ratios as in the Mediterranean (from 2 to 4) was found in many Atlantic seabirds (Risebrough et al., 1976) and in eggs (between 1.1 to 7.9) of seabirds collected in Eastern Canada (Pearce et al., 1979).

Table V

pp'DDE (mg kg⁻¹ d.w.) in eggs (E) and muscle (M) of birds
 (first value = mean; second value = S.D.;
 * = single value; n = number of samples).

	stat. 1	stat. 2	stat. 3	stat. 4	stat. 5	stat. 6	stat. 7	stat. 8	stat. 9	stat. 10
CORY'S SHEARWATER (eggs)	1.5 0.5 (E) n=8						2.3 1.0 (E) n=11	6.2*7.8* (E) n=2		18.7 12.4 (E) n=10
CORY'S SHEARWATER (muscle)	1.0 0.6 (M) n=3						3.3 2.2 (M) n=5	3.8 2.3 (M) n=5		10.7 4.7 (M) n=5
CORMORANT (eggs and muscle)		1.8 0.9 (M) n=3	6.1 7.9 (M) n=7		1.7 0.8 (M) n=3				57.2 18.3 (E) n=13	
PYGMY CORMORANT (eggs)									18.5 5.4 (E) n=10	
WHITE PELICAN (eggs)									15.4 5.3 (E) n=12	
AUDOUIN'S GULL (eggs)				5.7 2.9 (E) n=16						
COMMON TERN (eggs)					8.7 5.2 (E) n=25					

Table V - continued

	stat. 1	stat. 2	stat. 3	stat. 4	stat. 5	stat. 6	stat. 7	stat. 8	stat. 9	stat. 10
LITTLE TERN (eggs)		4.6 0.7 (E) n=6	4.8 0.6 (E) n=6		3.2 1.9 (E) n=22					
BLACK-NECKED GREBE (muscle)			1.5 3.1 (M) n=14			0.4 0.2 (M) n=8				
BLACK-HEADED GULL (eggs and muscle)				2.5 1.8 (M) n=5	3.5 1.6 (E) n=22					
SLENDER-BILLED GULL (eggs)			3.1 1.1 (E) n=33							
HERRING GULL (eggs)				6.5 3.8 (E) n=25		7.2 1.7 (E) n=4				
GULL-BILLED TERN (eggs)			2.9 2.1 (E) n=8		11.5 4.7 (E) n=15					
GLOSSY IBIS (eggs)									3.0*3.9* (E) n=2	
NIGHT HERON (eggs)						7.6 2.4 (E) n=8			5.3 1.6 (E) n=13	

Table V - continued

	stat. 1	stat. 2	stat. 3	stat. 4	stat. 5	stat. 6	stat. 7	stat. 8	stat. 9	stat. 10
GREY HERON (eggs)									6.6 0.3 (E) n=3	
MALLARD (eggs)									1.2 0.2 (E) n=4	
COOT (eggs and muscle)			0.2 0.1 (M) n=3			0.7 0.1 (E) n=3				
BLACK-WINGED STILT (eggs)					3.4 2.0 (E) n=5					
AVOCET (eggs)					2.5 0.9 (E) n=5					

Table VI
 PCBs (mg kg⁻¹ d.w.) in eggs (E) and muscle (M) of birds
 (first value = mean; second value = S.D.;
 * = single value; n = number of samples).

	stat. 1	stat. 2	stat. 3	stat. 4	stat. 5	stat. 6	stat. 7	stat. 8	stat. 9	stat. 10	
CORY'S SHEARWATER (eggs)	4.5 (E) n=8						10.3 (E) n=11	4.2 (E) n=2	10.8* (E) n=2	16.4* (E) n=10	95.1 (E) n=10
CORY'S SHEARWATER (muscle)	2.0 (M) n=3						7.3 (M) n=5	3.4 (M) n=5	5.8 (M) n=5	3.3 (M) n=5	44.7 (M) n=5
CORMORANT (eggs and muscle)		5.6 (M) n=3	3.1 (M) n=7	12.9 (M) n=7	17.4 (M) n=3	2.5 (M) n=3			23.4 (E) n=13	12.8 (E) n=10	
PYGMY CORMORANT (eggs)									14.9 (E) n=10	7.8 (E) n=12	
WHITE PELICAN (eggs)									5.5 (E) n=12	2.2 (E) n=12	
AUDOUIN'S GULL (eggs)									35.1 (E) n=16	9.9 (E) n=22	
COMMON TERN (eggs)									18.2 (E) n=25	9.5 (E) n=22	9.7 (E) n=22

Table VI - continued

	stat. 1	stat. 2	stat. 3	stat. 4	stat. 5	stat. 6	stat. 7	stat. 8	stat. 9	stat. 10
LITTLE TERN (eggs)		8.7 2.2 (E) n=6	15.2 5.2 (E) n=6		7.8 5.6 (E) n=22					
BLACK-NECKED GREBE (muscle)			0.5 1.9 (M) n=14			0.3 0.1 (M) n=8				
BLACK-HEADED GULL (eggs and muscle)				27.8 37.4 (M) n=4	14.3 8.3 (E) n=22					
SLENDER-BILLED GULL (eggs)			15.1 8.7 (E) n=33							
HERRING GULL (eggs)				35.7 20.3 (E) n=25		17.2 7.7 (E) n=4				
GULL-BILLED TERN (eggs)			3.2 1.9 (E) n=7		4.9 5.5 (E) n=15				1.5*2.8* (E) n=2	
GLOSSY IBIS (eggs)										
NIGHT HERON (eggs)						7.9 1.7 (E) n=8			2.3 1.1 (E) n=13	

Table VI -- continued

	stat. 1	stat. 2	stat. 3	stat. 4	stat. 5	stat. 6	stat. 7	stat. 8	stat. 9	stat. 10
GREY HERON (eggs)									2.0 0.1 (E) n=3	
MALLARD (eggs)									0.9 0.1 (E) n=4	
COOT (eggs and muscle)			0.2 0.1 (M) n=3			0.6 0.1 (E) n=3				
BLACK-WINGED STILT (eggs)					0.5 0.2 (E) n=5					
AVOCET (eggs)					0.4 0.1 (E) n=5					

Our data show two "hot spots" for chlorinated hydrocarbons, the Tuscan Archipelago and the Balearic Islands. The high levels found in the Tuscan samples are easy to explain, because of the presence in this area either of important harbours, like Livorno, Viareggio and La Spezia, or of large industrial centres (Focardi et al., 1980). It is difficult to understand the Balearic situation. The levels of pp'DDE and particularly PCBs that we found in those islands are quite similar to those reported for Audouin's Gull eggs by Bijleveld et al. (1979); we do not have sufficient information to explain these high levels of organochlorines in the marine fauna of the Balearic area. We know that the industrial activities in the Balearic Archipelago are very limited, but the marine areas in front of the Rhone delta and the Marseille industrial zone should be an important source of contamination, since high levels of these xenobiotics were found in Herring Gull's eggs of the Rhône delta by Mendola et al., (1977). The coastal pollutants of these French areas could reach the Balearic islands by the counterclockwise current of the Western Mediterranean (Renzoni et al., 1986).

In Cory's Shearwater the data of the sampling Mediterranean area in comparison with the Atlantic (both the eggs and tissues) reconfirm the high contamination of the Mediterranean sea for many pollutants such as mercury (Baldi et al., 1979; Buffoni et al., 1982). In fact the values of PCBs in Mediterranean samples at the same level of the trophic chain are higher than the Atlantic values. This elevated contamination may be explained partly by the features of the basin with its slow turnover of water and the concentration of human settlements and industrial and agricultural development, elements that give rise to a diffusion of these pollutants higher than in many other areas of the world.

Another important topic concerns the influence of the breeding and wintering areas in the contamination of migratory birds. Clark and Peakall (1976) report that the levels in eggs depend on the levels in prey caught over a comparatively short period of time. The influence of the more recent feeding area on chemical uptake is reconfirmed by some of our findings. A typical example is furnished by the Little Tern: this bird winters along the shores and coastal ponds of Africa; in the spring, after migration, it settles around certain Sardinian lagoons to reproduce. When we analyzed the eggs from two different lagoons a few weeks after the terns' arrival there, we found higher chlorinated hydrocarbons levels in the population feeding in the heavily polluted lagoon as compared to the population feeding in the less polluted one (Focardi et al., 1980).

The Black-necked Grebe offers an example of the influence of the wintering areas on the contamination of the birds. At the end of the summer this bird migrates south leaving the breeding areas of Central and Northern Europe. Some populations stop in Italy and spend the winter in the lagoon of Marano. The concentration of PCBs in their organs and tissues upon arrival is quite low. When in the spring the birds leave the Italian lagoon to return to their breeding areas the PCBs are greatly increased because of the high levels of contamination of the lagoon (Fossi et al., 1988).

From a physiological point of view, when a foreign substance enters the animal body, it undergoes a series of metabolic steps (De Bruin, 1980). After assumption and absorption through the gastric, respiratory and epithelial systems, the chlorinated hydrocarbons are disseminated throughout the body by the circulatory system. Because of their liposolubility and low ionization these compounds can then be transferred across membrane and segregated in tissues and organs with high lipid content. In all the species studied we

found a generally high correlation between the percentage of lipids and PCBs and DDE levels in the different tissues; the highest values of chlorinated hydrocarbons are in subcutaneous fat and the uropygial gland, where the lipids are over 50% (Renzone et al., 1982; Renzone et al., 1986; Fossi et al., 1988).

This segregation in tissue compartments is one of the most important defence systems against these xenobiotics. In fact the toxic substances remain isolated in certain body areas until the lipids are metabolized, to meet energy requirements such as during migration or reproduction, or other physiological requirements.

Another interesting topic concerns the selective ability of the different lipids to link the pollutant molecules (Brown and Lawton, 1984). In fact if we report the concentrations of PCBs and pp'DDE on a lipid basis we have a different trend of tissue contamination: the PCBs and the DDE increase from the brain to the uropygial gland, kidney, liver, muscle and fat (Renzone et al., 1985). This may be due in part to the selective affinity of certain lipids for chlorinated hydrocarbons and in part to the presence of defence mechanisms in important organs like the brain (Walker, 1975; Aguilar, 1985).

4. REFERENCES

- Aguilar, A. (1985), Compartmentation and reliability of sampling procedures in organochlorine pollution surveys of cetaceans. Residue Reviews, 95: 91-114.
- Anderlini, V.C., P.G. Connors, R.W. Risebrough and J.H. Martin (1972), Concentrations of heavy metals in some Antarctic and North American seabirds. Proc. Colloq. Conserv. Probl. Antarctica. (Ed. B.C. Parker). Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, Virginia.
- Baldi, F., A. Renzone and M. Bernhard (1979), Mercury concentration in pelagic fishes (anchovy, mackerel and sardine) from the Italian coast and Strait of Gibraltar. Journ. Etud. Pollut. CIESM, 4(1978):251-254.
- 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.
- Boldreghini, P., S. Focardi, C. Fossi, C. Leonzio and A. Renzone (1983), Elementi in tracce e idrocarburi clorurati in uova di uccelli raccolte nel delta del Pò (1977-1981). In Atti II^o Convegno Italiano Ornitologia, Parma, Italy.
- Bourne, W.R.P. and J.A. Bogan (1980), Organochlorines in Mediterranean sea-birds. Environ. Conserv., 7:277-280.
- Brown, J.F. and R.W. Lawton (1984), Polychlorinated biphenyl (PCB) partitioning between adipose tissue and serum. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 33:177-280.

- Buffoni, G., M. Bernhard and A. Renzoni (1982), Mercury in the Mediterranean tuna. Why is their level higher than in Atlantic tuna? A model. Thalassia Jugosl., 18:231-243.
- Bull, K.R., R.K. Murton, D. Osborn, P. Ward and L. Cheng (1977), High levels of cadmium in Atlantic sea-birds and sea-skaters. Nature, (Lond.) 269:507-509.
- Cappon, C.J. and J.C. Smith (1981), Mercury and sodium content and chemical form in fish muscle. Arch. Environ. Contam. Toxicol., 10:305-319.
- Clark, A.L. and D.B. Peakall (1976), Organochlorine residues in Eleonora's Falcon, Falco eleonora, its eggs, and its prey. Ibis, 119:353-358.
- Cottiglia, M., S. Focardi, C. Leonzio, C. Mascia, A. Renzoni and C. Fossi (1983), Contaminants in tissues of shore-birds from a polluted lagoon of the island of Sardinia. Journ. Etud. Pollut. CIESM, 6(1982):293-298.
- Cramp, S. (1980), Handbook of the birds of Europe, the Middle East and North Africa. 1. Ostrich to Ducks. Oxford, Oxford University Press, 722 p.
- Cramp, S. (1983), Handbook of the birds of Europe, the Middle East and North Africa. 3. Waders to Gulls. Oxford, Oxford University Press, 913 p.
- De Bruin, A. (1980), Biochemical Toxicology of Environmental agents. Elsevier North-Holland Biomedical Press, pp.1544.
- Focardi, S., C. Leonzio and A. Renzoni (1980), Chlorinated hydrocarbons and trace metals in eggs of Larus argentatus michaelis Naumann and Sterna albifrons albifrons Pallas. In Atti I^o Congresso S.I.T.E., Parma, Italy, pp.411-414.
- Focardi, S., C. Fossi, C. Leonzio and M.A. Paladini (1985), Uptake of contaminants by birds wintering in an Italian lagoon. Journ. Etud. Pollut. CIESM, 7(1984):467-469.
- Focardi, S., C. Fossi, M. Lambertini, C. Leonzio and A. Massi (1988), Long term monitoring of pollutants in eggs of Yellow-legged Herring Gull from Capraia Island (Tuscan Archipelago). Environ. Monit. Assess., 10:43-50.
- Fossi, C., S. Focardi, C. Leonzio and A. Renzoni (1984), Trace-metals and chlorinated hydrocarbons in birds' eggs from the delta of the Danube. Environ. Conserv., 11:345-350.
- Fossi, C., C. Leonzio and S. Focardi, (1988), Increase of organochlorines and MFO activity in water birds wintering in an Italian lagoon. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 37:538-543.
- Friberg, L., M. Piscator, G.F. Nordberg and T. Kjellstrom (1974), Cadmium in the environment. 2nd Edition, 1976, Cleveland, Ohio, CRC Press, 248 p.
- Hutton, M. (1981), Accumulation of heavy metals and selenium in three seabird species from the United Kingdom. Environ. Pollut. Ser. A, 26:129-145.
- Koeman, J.H., W.H.M. Peeters, C.H.M. Koudstaal-Hol, P.S. Tjioe and J.J.M. De Goeij (1973), Mercury-selenium correlations in marine mammals. Nature, (Lond.), 245:383-384.

- Lambertini, M., S. Focardi, C. Fossi and C. Leonzio (1983), Il gabbiano corso (Larus audouinii) nidificante nell'Arcipelago Toscano: contaminazione da elementi in tracce e da idrocarburi clorurati. In II^o Congresso It. Ornitologia, 27-29 October 1983, Parma, Italy.
- Leonzio, C., S. Focardi, C. Fossi and A. Renzoni (1986), Sea-birds as indicators of mercury pollution in the Mediterranean. In Papers presented at the FAO/UNEP/WHO/IOC/IAEA Meeting on the Biogeochemical Cycle of Mercury in the Mediterranean, 27-31 August 1984, Siena, Italy, pp.116-121.
- Leonzio, C., C. Fossi and S. Focardi (1988), Heavy metals and selenium variation in a migratory bird wintering in a mercury-polluted lagoon. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 37:219-225.
- Longcore, J.R., L.N. Locke, G.E. Bagley and R. Andrews (1974), Significance of lead residues in mallard tissues. Spec. Scient. Rep. Wildlife, 182:1-24.
- Mendola, J.T., R.W. Risebrough and J. Blondel (1977), Contamination de l'avifauna camarguaise par des residues organochlores. Environ. Pollut., 13:21-31.
- Murphy, P.G. (1972), Sulfuric acid cleanup of animal tissues for analysis of acid-stable chlorinated hydrocarbon residues. J. Assoc. Off. Anal. Chem., 55:1360-1362.
- Pearce, P.A., D.B. Peakall and L.M. Reynolds (1979), Shell thinning and residues of organochlorines and mercury in seabirds eggs: Eastern Canada, 1970-76. Pestic. Monit. J., 13:61-68.
- Perco, F., C. Leonzio, S. Focardi, C. Fossi and A. Renzoni (1983), Intossicazione da piombo in due cigni reali della laguna di Marano (Nord-Est Italia). Avocetta, 7:105-116.
- Phillips, D.J.H. (1977), The use of biological indicator organisms to monitor trace metal pollution in the marine and estuarine environments. Environ. Pollut., 13:281-317.
- Renzoni, A., S. Focardi, C. Leonzio, C. Fossi and A. Mocci Demartis (1982), Contaminants in resident and migratory birds of the Mediterranean Sea. Thalassia Jugosl., 18:245-252.
- Renzoni, A., S. Focardi, C. Fossi, C. Leonzio and J. Mayol (1986), Comparison between concentrations of mercury and other contaminants in eggs and tissues of adults of Cory's Shearwater (Calonectris diomedea) collected on Atlantic and Mediterranean islands, Environ. Pollut., A40:17-35.
- Risebrough, R.W., B.W. Lappe and W. Walker II (1976), Transfer of higher molecular weight chlorinated hydrocarbons to marine environment pp.261-321, In Marine pollutants transfer (Ed. H.C. Windom and P.A. Duce), Lexington Books, Lexington, Massachusetts, U.S.A. pp.391.

Snyder, D. and R. Reinert (1971), Rapid separation of polychlorinated biphenyls from DDT and its analogues on silica gel. Bull. Environ. Contam. Toxicol., 18:697-705.

Stoeppler, M. and F. Backhaus (1978), Pretreatment studies with biological and environmental materials. 1. Systems for pressurized multisample decomposition. Fresenius Z. Anal. Chem., 291:116-120.

Walker, C.H. (1975), Variations and elimination of pollutants. In Organochlorine insecticides: persistent organic pollutants. (Ed. F. Oriarty), London, Academic Press.

CONTROLE DE METAUX LOURDS DANS LES ECOSYSTEMES LITTORAUX ET DANS
LES CHAINES ALIMENTAIRES MARINES: EXPERIENCES DE CONTAMINATION
PAR UN ELEMENT METALLIQUE; LE CADMIUM

par

Denise CHABERT, Monique HENRY et N. VICENTE

Centre d'Etudes des Ressources Animales Marines
Faculté des Sciences et Techniques Saint-Jérôme
13397 Marseille cedex 13

A B S T R A C T

Studies on the contamination by heavy metals of littoral ecosystems in the French Mediterranean coast were carried out from 1982 to 1986 by means of field and laboratory work.

The contamination of a lagoonal marine area (Brusc lagoon, Var-France) by heavy metals was studied over yearly cycles, at five different stations. Analyses were made of water, sediment, marine phanerogams (Cymodocea nodosa and Ruppia cirrhosa) gastropods, molluscs (Monodonta turbinata and M.articulata) for lagoonal stations and bivalves (Cerastoderma glaucum) for the aquaculture station of Embiez Island. The continental stations showed concentrations of heavy metals higher than those of the island stations. During winter the pollution by metals was less important than in the summer.

Similarly in the Marine National Park of Port-Cros (Var-France) where analyses of heavy metals were carried out on the same organisms and sediment from the main bays of the marine park.

Tanks designed for aquaculture experiments, were equipped with racks containing bivalve molluscs (Cerastoderma glaucum (Poiret, 1789) fed by a phytoplanktonic production coming from an upper basin.

The faeces of the Bivalves sank to the bottom of the basin. Once a month water cockles and faeces were sampled and analysed by flame atomic absorption spectrophotometry. Metals analysed were: cadmium, copper, nickel, lead and zinc.

Concentration factors between molluscs and faeces ranged from 1,02 for Ni to 25,7 for Pb. Bioassays with cadmium on cultures of phytoplankton (Tetraselmis succica) showed that doses from 0,5 to 1 ppm of cadmium favoured the growth of the culture. Above that level it was inhibited. This tolerance of Tetraselmis to high doses of cadmium allows the use of contaminated stocks of this alga for toxicity experiments of molluscs through the alimentary canal.

Cadmium was used for acute and sublethal tests of toxicity, on cockles (Cerastoderma glaucum).

Laboratory experiments of accidental cadmium contamination were designed to investigate the effects of cadmium on another mediterranean bivalve mollusc, the clam: Ruditapes decussatus.

The bioaccumulation curves giving the levels of cadmium in the whole soft body of clams as a function of time, pollutant dose and temperature showed that the amount of cadmium is higher and accumulates faster when the dose or the temperature increases.

Ultrastructural modifications of digestive gland and gills were studied in relation to bioaccumulation of contaminants.

R E S U M E

La contamination par les métaux lourds des écosystèmes littoraux sur la côte méditerranéenne française a été étudiée de 1982 à 1986 et des expériences ont été réalisées sur le terrain et au laboratoire.

La contamination d'une zone lagunaire marine (lagune du Brus, Var-France) par les métaux lourds a été étudiée pendant de nombreux cycles annuels sur cinq stations différentes. Les analyses concernent l'eau, le sédiment, les phanérogames marines (Cymodocea nodosa et Ruppia cirrhosa), les mollusques gastéropodes (Monodonta turbinata et M.articulata) pour les stations lagunaires et des bivalves (Cerastoderma glaucum) pour la station d'aquaculture de l'île des Embiez.

Les stations continentales montrent des concentrations en métaux lourds supérieures à celles de la station de l'île. Pendant l'hiver, la pollution par les métaux apparaît moins importante que durant les mois d'été.

De même, au Parc National marin de Port-Cros (Var-France) des analyses de métaux lourds ont été effectuées chez les mêmes organismes et le sédiment des principales baies du parc marin, les résultats montrent que les taux de contamination ne sont pas très élevés dans les organismes concernés. Cependant la pollution existe, notamment par le plomb dans les sédiments.

Les concentrations en cet élément dans les organismes vivants et dans le sédiment des baies fréquentées par les bateaux, sont comparables avec celles rencontrées sur le littoral dans les secteurs les plus pollués de la Méditerranée.

Des bassins réservés aux expériences d'aquaculture sont équipés avec ces bacs contenant des mollusques bivalves (Cerastoderma glaucum, (Poiret 1789). Ces animaux sont nourris avec la production phytoplanctonique provenant d'un bassin en amont.

Les fecès de ces bivalves sédimentent sur le fond des bassins. Une fois par mois des échantillons d'eau de coques et de fecès sont analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme. Les métaux analysés sont: cadmium, cuivre, nickel, plomb et zinc.

Des essais de contamination par la Cd sur ces cultures de phytoplancton (Tetraselmis suecica) montrent que des doses de 0,5 à 1 ppm de Cd favorisent la croissance de la culture. Au-dessus, elle est inhibée.

Le cadmium est également utilisé pour des tests de toxicité aiguë ou sublétales sur les coques (Cerastoderma glaucum).

Des expériences de contamination accidentelle par le cadmium ont été réalisées pour étudier les effets de ce micropolluant sur un autre bivalve méditerranéen, la palourde: Ruditapes decussatus (= Venerupis decussata).

Le but de l'étude est de montrer la toxicité et la bioaccumulation du cadmium en relation avec trois paramètres: le temps d'exposition, la dose de polluant et la température de l'eau de mer.

Les courbes de bioaccumulation donnant les taux de cadmium dans la totalité des parties molles de la palourde en fonction du temps, de la dose de polluant et de la température, montre que le cadmium est accumulé plus rapidement et en plus grande quantité quand la dose ou la température augmente.

Les modifications ultrastructurales de la glande digestive et des branchies sont étudiées en fonction de la bioaccumulation du polluant.

1. INTRODUCTION

Les travaux réalisés par l'équipe du CERAM depuis 1982 portent sur le contrôle des métaux lourds (Cu, Pb, Cd, Ni, Zn) en zone littorale de la Méditerranée française (région du Brusuc et du parc national de Port-Cros dans le département du Var).

De nombreux cycles annuels ont été effectués en diverses stations.

Les analyses concernent l'eau, le sédiment, les phanérogames marines (Cymodocea nodosa, Ruppia cirrhosa) les mollusques gastéropodes (Monodonta turbinata et Monodonta articulata) et bivalves (Cerastoderma glaucum). Pour ces derniers, l'étude du transfert des métaux de l'organisme aux fecès du bivalve a été poursuivie.

Au plan expérimental, un élément métallique comme le cadmium a été choisi pour étudier les phénomènes de transfert et de bioaccumulation dans une chaîne alimentaire marine.

Des expériences de contamination par le cadmium ont été conduites sur Cerastoderma glaucum et Ruditapes decussatus en toxicité aiguë et à long terme.

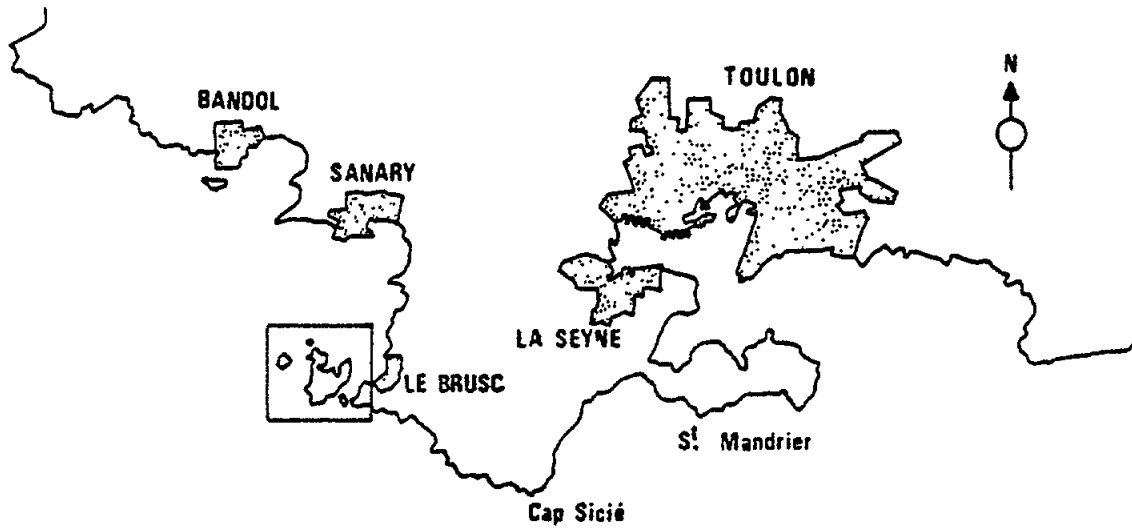
D'autre part une étude ultrastructurale a permis de mettre en évidence les organes où s'accumule préférentiellement cet élément et les cellules cibles (branchies, cellules intestinales).

2. MATERIEL ET METHODES

2.1 Situation géographique

La lagune du Brusuc est située environ à 15 km au Sud-Ouest de Toulon (Var) et à un soixante de kms à l'Est de Marseille, la ville la plus proche étant Sanary-sur-Mer où regne une activité touristique importante en période estivale. Il convient de signaler la proximité du Cap Sicié où se déversent les rejets de la région toulonnaise ($100.000 \text{ m}^3 \text{ jour}^{-1}$ pour environ 250.000 habitants) non épurés (Fig. 1).

Parmi les cinq stations de prélèvements, deux sont situées en bordure du littoral continental, l'une au débouché d'un petit rejet urbain et proche du port du Brusuc (station 1), l'autre à proximité de la presqu'île du Petit Gaou face à un restaurant et un camping (station 2). Deux autres stations ont été choisies à proximité de l'île des Embiez, l'une près de la passe qui met en relation la Lagune avec la haute mer, mais au niveau d'une tranchée de ruissellement de l'île (station 3), l'autre (station 4) face à un bassin expérimental creusé dans les anciens marais salants de l'île qui constitue la dernière station (station 5).



Situation générale

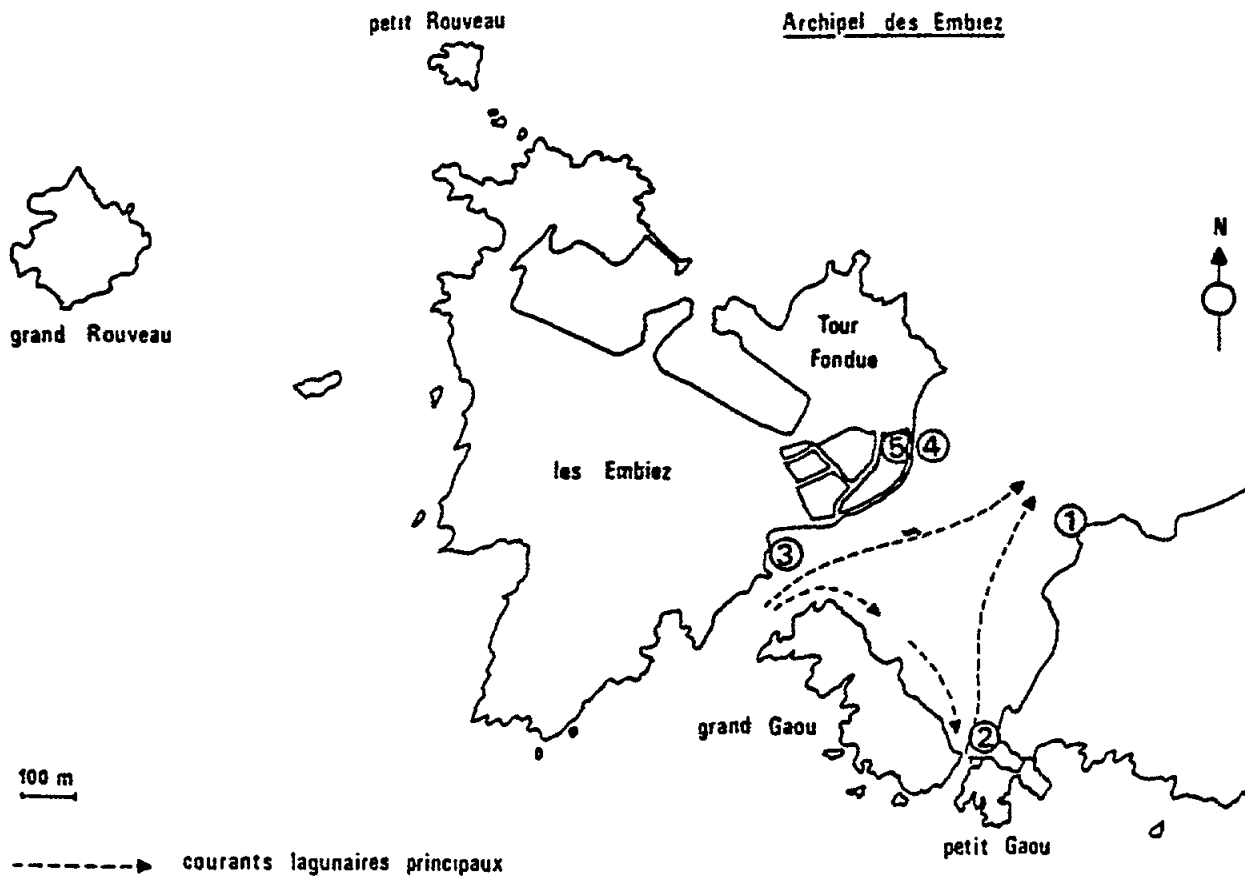


Fig. 1 Situation générale de la lagune du Brusc et emplacement des stations

2.2 Prélèvements (tableau I)

La présente étude porte sur un cycle annuel et concerne l'analyse de trois éléments métalliques, le cuivre, le cadmium et le plomb. Ces micropolluants ont été dosés dans l'eau, le sédiment, deux phanérogames marines (Cymodocea nodosa pour les stations lagunaires et Ruppia cirrhosa pour le bassin) et deux mollusques (un Gastéropode: Monodonta turbinata pour les stations lagunaires, et un Bivalve: Cerastoderma glaucum pour le bassin). Les prélèvements ont lieu une fois par mois, accompagnés de mesures de certains paramètres physico-chimiques du milieu, c'est-à-dire, la température de l'eau, l'oxygène dissous, le pH et la salinité. L'eau est prélevée dans des flacons de 3 litres en verre et conservée au réfrigérateur à + 4°C après addition d'acide nitrique pour éviter la précipitation et l'absorption sur les parois du récipient, et pour réduire l'activité biologique. Son analyse porte sur l'échantillon non filtré. La matière biologique est récoltée et conservée au congélateur à - 18°C dans du papier aluminium. Les prélèvements de sédiment concernent la couche des cinq premiers centimètres; il est placé dans des flacons en verre de 100 ml et conservé à - 18°C dans un congélateur.

2.3 Méthodes de dosage

La technique utilisée est: la spectrophotométrie d'absorption atomique pour le dosage des métaux lourds (AAS-IL250).

Dans l'eau: le principe consiste en la formation de complexes des éléments à doser avec le sel de l'acide pyrrolidinodithiocarboxylique - 1 et extraction de ces chélates par la méthyl isobutyl cétone (Afnor, 1976).

Tableau I

Nature et nombre d'échantillons analysés sur un cycle annuel.

Stations	Eau	Phanérogames	Mollusques	Sédiment
1	non filtrée 13	<u>Cymodocea nodosa</u> (feuilles + rhizomes) 13	<u>Monodonta turbinata</u> 390 individus	Sablo-vaseux propre 13
2	non filtrée 13	<u>Cymodocea nodosa</u> (feuilles + rhizomes) 13	<u>Monodonta turbinata</u> 390	Vaseux sale 13
3	non filtrée 13	<u>Cymodocea nodosa</u> (feuilles + rhizomes) 13	<u>Monodonta turbinata</u> 390	Sablo-vaseux propre 13
4	non filtrée 13	<u>Cymodocea nodosa</u> (feuilles + rhizomes) 13	<u>Monodonta turbinata</u> 390	Sable assez grossier 13
5	non filtrée 13	<u>Ruppia maritima</u> (feuilles + rhizomes) 13	<u>Cerastoderma glaucum</u> 390	Sablo-vaseux propre 13

Dans la matière biologique: on procède à la minéralisation de l'échantillon par un mélange d'acide perchlorique et d'acide nitrique, l'attaque étant poursuivie durant une nuit au bain marie à 70°C (Johansson, 1975).

Dans le sédiment: l'échantillon subit une minéralisation complète à l'aide d'acide fluorhydrique qui volatilise la silice sous forme de tétrafluorure. Après destruction totale de la matière biologique par un mélange d'acides perchlorique et nitrique, le résidu est repris par de l'acide chlorhydrique IN (Charlou, 1976).

2.4 Expérimentation

2.4.1. Toxicité sub létale chez les Mollusques bivalves

La coque, Cerastoderma glaucum (Poiret, 1789) est l'organisme qui a été choisi pour l'étude de la toxicité chronique du cadmium. Ce bivalve filtreur se prête bien aux expérimentations car, d'une part, il est résistant, et, d'autre part, il présente l'intérêt d'être un maillon de chaîne alimentaire et un coquillage apprécié du consommateur.

2.4.1.1 Concentrations choisies

Les concentrations de 20 ug l⁻¹ et 40 ug l⁻¹ de cadmium ont été choisies afin de se rapprocher des teneurs rencontrées dans le milieu. Des concentrations plus faibles n'auraient pas été significatives pour une expérimentation de courte durée car les sources d'erreurs auraient été plus grandes.

Le choix de récipients expérimentaux s'est porté sur des aquariums de plexiglas après des expériences d'absorption du cadmium sur les parois. Cette absorption est négligeable comme elle l'est d'ailleurs pour des sacs en matière plastique. Pour des raisons de commodité, nous avons choisi les aquariums rigides, parallélépipédiques, d'une capacité de 15 litres.

2.4.1.2 Lots expérimentaux

Six aquariums de 15 litres d'eau de mer ont été utilisés: deux aquariums "témoins" (témoin et témoin*); deux aquariums 20 ug l⁻¹ (20 ppb et 20 ppb*); deux aquariums 40 ug l⁻¹ (40 ppb et 40 ppb*).

Au départ, 50 individus sont placés dans chacun des bacs. L'eau de mer, renouvelée tous les jours, est additionnée d'une certaine quantité de Cd Cl₂, H₂O pour maintenir une concentration constante en polluant.

Les conditions du milieu sont contrôlées pendant toute l'expérience température de l'eau (19°C), salinité (38 ‰), pH (8,1).

2.4.1.3 Analyse des échantillons

A chaque prélèvement cinq animaux sont congelés vivants à - 18° C, ils sont débarrassés de leur coquille et lyophilisés. L'organisme total est ensuite minéralisé par un mélange d'acide perchlorique et d'acide nitrique (Johansson, 1975) et le dosage est réalisé par spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme (spectrophotomètre IL 251).

2.4.2. Contamination de souches algales *Tetraselmis suecica* (Stein)

2.4.2.1 Le milieu de culture

Le milieu de culture est constitué par de l'eau de mer filtrée additionnée de milieu de Conway et passée à l'autoclave puis enrichie en vitamines après refroidissement. L'eau de mer doit être filtrée à 0,2 μm sur membrane d'acétate de cellulose pour éliminer toutes les particules vivantes pouvant entrer en concurrence avec la souche algale à ensemercer.

La préparation des ballons d'un litre, utilisés pour la culture, est réalisée en introduisant 750 ml d'eau de mer filtrée et 250 ml d'eau distillée. Cette dilution est nécessaire pour éviter une sursaturation du milieu pouvant résulter du passage à l'autoclave.

Le rajout de vitamines est nécessaire car l'eau de mer en est pauvre, et par ailleurs le passage à l'autoclave détruit toutes les matières organiques vivantes contenues dans cette eau; or, certaines sont indispensables au développement des algues.

Les vitamines additionnées à la dose de 0,1 ml l^{-1} correspondent à la vitamine B₁ (Thiamine) et à la vitamine B₁₂ (Cyanocobalamine), aux concentrations respectives de 10 mg et 200 mg 200 ml^{-1} .

2.4.2.2 Cultures algales

Les cultures sont développées à partir de souches monospécifiques de *Tetraselmis suecica* (Stein). C'est une algue unicellulaire se reproduisant par bipartition. Elle appartient au groupe de Euclorophycées Volvocales, Tetraselmiacées. Ce sont des cellules isolées ovoïdes, de taille importante (environ 13 μm de long pour 6 μm de large) et recouvertes d'une thèque épaisse. Les plastes, bien verts contiennent de l'amidon en réserve. Chaque cellule algale est munie de quatre flagelles de même taille, qui assurent une grande mobilité. Elle utilise ainsi la totalité du volume mis à sa disposition.

Ces algues vertes entrent toujours dans la composition des régimes alimentaires mis au point pour la nutrition des mollusques bivalves (moules, huîtres), dans les écloséries et les élevages d'adultes.

Les expériences de développement doivent être brèves, car le vieillissement des populations entraîne une sédimentation des algues dans les ballons.

2.4.2.3 Contamination par le chlorure de cadmium

Le cadmium est utilisé sous forme de $\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Au cours de ces essais, deux expériences ont été réalisées, toutes deux pendant la période estivale. La première a duré treize jours; la seconde quatorze jours.

Première expérience

- 5 ballons d'un litre:
 - . 1 ballon témoin;
 - . 3 ballons contaminés dès le début de l'expérience à ces concentrations respectives de 1,5 et 10 ppm de Cd;
 - . 1 ballon contaminé à partir du huitième jour à une concentration de 1 ppm, afin d'observer le devenir d'une population algale en pleine phase exponentielle, atteinte par une brusque contamination du milieu.

Deuxième expérience

- 5 ballons d'un litre:
- . 1 ballon témoin;
- . 2 ballons contaminés à une concentration à 1 ppm chacun;
- . 2 ballons contaminés à des concentrations de 0,5 et 1,5 ppm.

Avant d'ensemencer les cultures, la répartition en taille des cellules algales a été étudiée par comptage au compteur de particules. Cela nous a permis de répartir dans chaque culture une même quantité de cellules algales. Pour la première expérience, le nombre était de $8,04 \times 10^2$ cellules ml^{-1} .

Nous avons, dans ce cas, observé une phase de latence de cinq jours avant le démarrage de la culture. Ce temps étant trop long, pour la seconde expérience, le nombre des cellules algales à ensemercer a été augmenté d'une puissance de 10 ($8,12 \times 10^3$ cellules ml^{-1}).

2.4.2.4 Dispositif, éclairage, bullage

Pour un bon développement, il est important d'assurer une bonne aération et un éclairage continu. Ces cultures sont ainsi éclairées grâce à une source lumineuse constituée par deux tubes de néon (type lumière blanche), et on assure un apport permanent d'air dans les ballons grâce à un système de bullage.

Ce dernier permet les échanges gazeux (O_2 et CO_2) et une agitation constante du milieu, évitant la sédimentation des cellules sur les parois.

Chaque ballon est ainsi équipé de trois tubes en verre, l'un destiné à l'aération, le deuxième à l'évent, le dernier au prélèvement de la culture.

Chaque méthode permet d'effectuer des prélèvements sans autre contamination que celle du cadmium.

2.4.2.5 Comptage au "Coulter-counter" ZBC

La croissance des populations algales cultivées est suivie à l'aide d'un compteur de particules: le "Coulter counter", modèle ZBC. Celui-ci permet de déterminer la répartition en volume d'un échantillon. Cette méthode de comptage est basée sur la taille des cellules. Un tube possédant un micro-orifice (100 μm) est plongé dans une solution saline diluée d'un échantillon de culture.

De part et d'autre de l'orifice se trouvent deux électrodes entre lesquelles passe un courant continu. Lors d'une aspiration (0,5 ml) et pour une concentration convenable de la suspension d'algues, les particules traversent la micro-ouverture.

Elles déplacent une certaine quantité de l'électrolyte à l'intérieur de celle-ci et font varier la résistance entre les deux électrodes. Chaque passage de particules à travers l'orifice produit une variation du champ électrique (différence de potentiel).

En modifiant certains paramètres électriques (intensité du courant amplificateur...), on fixe la gamme de volume des particules à compter.

C'est en volume et non en taille que les cellules sont considérées. Le paramètre pris en compte est le diamètre de la sphère de même volume que la particule comptée, dite "sphère équivalente". Les différences de potentiel qui sont induites à chaque passage d'une particule dans le micro-orifice sont transformées en impulsions de tension amplifiées, discriminées en amplitude, puis finalement comptées automatiquement.

Chaque comptage entre deux bornes s'effectue sur un volume rigoureux et constant (0,5 ml) au moyen d'un manomètre à mercure muni de contacts qui déclenchent et arrêtent le comptage.

Le compteur de particules permet d'apprécier la taille moyenne des différentes espèces à partir d'une notion de volume global, sans tenir compte de la forme des particules. Les dilutions sont effectuées sur les cultures algales à étudier afin de respecter les limites de l'appareil.

2.5 Toxicité et bioaccumulation du cadmium chez *Ruditapes decussatus* (=Venerupis decussata)

2.5.1 Matériel

La palourde, *Ruditapes decussatus* a été retenue comme organisme test en raison de sa valeur écologique (chaînes alimentaires) et économique. De plus sa survie en laboratoire est bien maîtrisée. Les animaux choisis sont des palourdes adultes, de taille moyenne comprise entre 34 et 39 mm, des deux sexes, récoltées dans l'étang de Thau en Méditerranée française.

2.5.2 Contamination

Les animaux sont répartis au hasard par lots de 50 dans des bacs en matière plastique contenant 15 litres d'eau de mer non filtrée. L'eau des bacs est contaminée juste avant l'introduction des animaux, en une seule fois, avec agitation, par du chlorure de cadmium ($\text{CdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Merck) dissous dans l'eau de mer à des concentrations comprises entre 0,05 et 10 mg l^{-1} et pendant 7 à 26 jours. Le bac témoin révèle une teneur en cadmium $< 0,15 \text{ ug l}^{-1}$. La salinité est à 34; le pH est à 8,0; l'oxygène est maintenu à saturation par un bullage permanent important. Les températures étudiées sont stabilisées par bain-marie, à $19^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ et $14^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. Les animaux ne reçoivent pas de supplément de nourriture.

2.5.3 Détermination de la létalité

Les animaux sont quotidiennement observés à la même heure pendant toute la durée de l'expérience. Le critère de létalité choisi est simple: les animaux morts ont leur deux valves béantes et la mort est certaine lorsque les valves restent ouvertes même après avoir essayé de les fermer par pression. Dès que les morts sont repérés, ils sont enlevés du bac.

2.5.4 Estimation des doses létales (DL 50) par le modèle logistique

L'estimation des doses létales 50 se fera par le modèle logit car dans un précédent travail l'étude comparée des modèles "logit" et de "Spearman-Kärber" a montré que ces modèles étaient équivalents quant à l'estimation des DL 50 (Henry et al., 1981); par ailleurs le modèle logistique est plus facile à calculer et fournit de façon simple un intervalle de confiance.

Dans le modèle "logit", la probabilité P (x) de réponse (décès) à une dose toxique s'exprime sous la forme:

$$P(x) = \frac{1}{1 + e^{\alpha + \beta x}}$$

$$\text{On pose Logit } P(x) = \frac{Px}{1 - P(x)}$$

$$\text{soit Logit } P(x) = \alpha + \beta x$$

α et β sont deux constantes inconnues caractérisant la distribution des tolérances. Des estimations $\hat{\alpha}$ et $\hat{\beta}$ peuvent être obtenues à partir des résultats d'une expérience par la méthode du maximum de vraisemblance.

La DL 50 estimée est égale à:

$$DL\ 50 = - \frac{\hat{\alpha}}{\hat{\beta}}$$

Une estimation de la variance asymptotique de la DL 50 est obtenue comme un sous produit de la méthode d'estimation.

2.5.5 Méthodes de dosage

Tous les jours, à heure fixe, deux animaux sont congelés vivants les morts étant éliminés et non utilisés pour les dosages. Les animaux congelés à -18°C sont débarrassés de leur coquille et lyophilisés. L'échantillon est ensuite minéralisé par un mélange d'acide perchlorique et d'acide nitrique (Johansson, 1975) et le dosage est réalisé par spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme (spectrophotomètre I.L. 251); le seuil de sensibilité est de $0,4 - 0,6\ \mu\text{g g}^{-1}$ poids de matière sèche.

Parallèlement aux prélèvements des animaux, des échantillons d'eau de mer sont pris dans les différents bacs au cours de l'expérimentation et analysés par spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme selon la méthode de Cétama (1975).

2.6 Etude ultrastructurale

Elle met en oeuvre les techniques de microscopie électronique. Le processus consiste en une double fixation.

La première fixation de 1 heure à $+4^{\circ}\text{C}$ est réalisée par une solution glutaraldéhyde composée de tampon cacodylate $0,4\ \text{M}$, de saccharose à $0,1\ \text{M}$ et de glutaraldéhyde du commerce (TAAB 25%) (9 : 2,5 : 1).

Le Glutaraldéhyde, bien qu'excellent fixateur, présente l'inconvénient de ne pas préserver suffisamment les structures; c'est pourquoi après un premier lavage de 10 mn constitué par du tampon cacodylate $0,4\ \text{M}$ (80%) et une solution de saccharose $0,1\ \text{M}$ (20%), une deuxième fixation au tétraoxyde d'osmium 2% (Merck) est effectuée. Ce fixateur permet une bonne conservation des structures et un important contraste. Il est préparé extemporanément: les tissus sont fixés dans une solution à volume égal de tétraoxyde d'osmium et de tampon cacodylate $0,4\ \text{M}$ pendant 30 mn à $+4^{\circ}\text{C}$.

Après un deuxième lavage, de 10 mn, commence une déshydratation à 4°C dans une série de bains d'alcool.

- Alcool 30° pendant 5 mn (2 fois renouvelé),
- " 70° " 10 mn (" "),
- " 95° " 15 mn (" "),
- " 100° " 20 mn (" ")

Les tissus sont ensuite traités par l'oxyde de propylène durant 30 mn à température ambiante. L'imprégnation et l'inclusion se font en résine epoxy (epikote 812) de la manière suivante: la première imprégnation est faite à 37 °C à volume égal d'Epon, selon Luft 1961, et d'oxyde de propylène pendant 1 heure dans des salières avec couvercle puis remplacée par l'épon pur, 1 heure à 37°C, sans couvercle. L'inclusion est ensuite effectuée: l'échantillon est déposé au fond d'un moule en plastique que nous remplissons d'épon pur et étiquetons soigneusement.

La polymérisation de la résine nécessite environ 24 heures à 60°C.

Les coupes des blocs sont effectuées sur un ultramicrotome LKB (ultrótome V) avec utilisation de couteaux en verre fabriqués par un knife-maker LKB.

Les coupes semi-fines de 0,5 um sont colorées au bleu d'azur II et montées au Depex.

Les coupes ultrafines sont contrastées à l'obscurité et à température ambiante par l'acétate d'uranyle pendant 20 minutes et le citrate de plomb pendant 10 minutes puis examinées au microscope électronique Philips EM 400 T.

3. RESULTATS

3.1 Analyse de métaux lourds (tableau II)

3.1.1 Métaux lourds en zone lagunaire (Chabert et Vicente, 1980; 1982a)

L'eau présente des concentrations en cuivre assez régulières dans le temps alors que les teneurs en plomb et en cadmium sont assez variables et souvent inférieures au seuil de détection dans les échantillons des stations 3, 4 et 5 (< 0,6 ppb pour Cd et < 3 ppb pour Pb).

Les concentrations en chacun des éléments métalliques dans les phanérogames marines sont peu différentes d'une station à l'autre, avec cependant pour Cu et Pb des teneurs maximales à la station 1 et minimales à la station 4. Le plomb est en moyenne l'élément dont les concentrations sont les plus élevées dans les plantes, suivi du cuivre et du cadmium.

Chez les mollusques une différence très nette apparaît entre le pouvoir de concentration des métaux lourds par les gastéropodes et par les bivaives. Pour le cuivre notamment, les teneurs dans les bigorneaux sont 6 à 8 fois plus élevées que celles des coques. Tout comme dans l'eau, chez les mollusques, les concentrations en métaux vont décroissant du cuivre au plomb puis au cadmium.

Dans le sédiment comme dans les phanérogames, le plomb est présent à de plus fortes concentrations que le cuivre et surtout que le cadmium. Comme pour les plantes marines c'est le sédiment de la station 1 qui renferme les teneurs les plus élevées en Cu, Cd et Pb, et le sédiment de la station 4, les teneurs les plus faibles.

Tableau II

Teneurs minimales, maximales et moyennes des métaux dans l'eau, la matière biologique et le sédiment. Dans l'eau les concentrations sont exprimées en $\mu\text{g l}^{-1}$ dans la matière organique et le sédiment en mg kg^{-1} de matière sèche.

		Cu			Cd			Pb		
		mini	maxi	moy.	mini	maxi	moy.	mini	maxi	moy.
Eau	St 1	ND	8,1	4,2	ND	3,5	1,0	ND	150	37
	St 2	ND	9,0	4,2	ND	3,3	0,8	ND	14	4
	St 3	ND	6,5	3,0	ND	2,8	ND	ND	5	ND
	St 4	2,2	7,5	4,5	ND	1,4	ND	ND	20	ND
	St 5	2,1	7,0	4,8	ND	2,1	ND	ND	200	ND
Phanérogames	St 1	21,0	41,2	29,3	ND	12,9	6,2	9,3	63,1	29,5
	St 2	11,1	26,0	15,0	ND	14,4	7,4	5,0	59,5	22,5
	St 3	9,8	25,0	14,0	ND	12,9	6,0	2,5	45,5	19,5
	St 4	7,0	16,5	9,8	2,0	13,9	6,8	ND	35,1	15,0
	St 5	9,8	32,0	17,2	3,3	13,9	6,2	5,7	31,6	17,2
Mollusques	St 1	57,2	110	78,2	4,0	10,5	8,0	6,2	70,2	35,0
	St 2	42,7	87,0	72,0	3,5	12,0	8,0	ND	30,7	12,5
	St 3	50,7	114	69,2	2,0	11,7	6,7	ND	35,0	15,0
	St 4	8,0	78,2	62,0	1,5	33,7	5,2	ND	17,5	8,7
	St 5	4,5	14,2	10,0	ND	6,0	1,7	ND	11,5	2,7
Sédiment	St 1	6,2	28,2	19,1	2,6	6,2	4,2	23,8	64,7	38,9
	St 2	6,2	21,9	14,2	2,4	6,7	4,6	16,4	37,3	26,4
	St 3	6,2	23,5	12,8	0,8	5,2	3,6	16,4	28,6	20,5
	St 4	3,9	14,4	10,1	1,6	4,3	2,7	3,3	23,0	13,0
	St 5	3,9	28,8	21,4	1,6	5,2	3,5	16,4	94,0	33,3

D'une manière générale il n'existe pas d'évolution semblable d'un élément métallique comparé à un autre, par contre un même élément varie souvent dans le même sens dans les différentes stations. Nous ne notons pas d'évolutions saisonnières importantes, notamment pour le cuivre dont les fluctuations sont faibles. Nous observons cependant des teneurs en cadmium plus faibles au cours des mois d'hiver ainsi qu'une présence plus grande du plomb à la fin de l'été, et plus faible pendant l'hiver. Ceci peut s'expliquer par l'activité nautique réduite pendant la saison froide, alors que pendant l'été il existe une activité portuaire et touristique non négligeable notamment en bordure du littoral continental (Figs. 2 à 14).

Il ressort de cette étude que malgré la proximité des stations il existe de grandes différences entre la contamination du littoral continental (St. 1 et 2), beaucoup plus affecté que la bordure de l'île des Embiez, plus éloignée de toute activité humaine. Même si certaines valeurs trouvées pour quelques échantillons paraissent élevées, d'une façon générale la Lagune du Brusco est peu affectée par la pollution due aux métaux lourds. Une comparaison intéressante est celle que l'on peut faire avec des échantillons prélevés dans le parc National de Port-Cros (Var-France) qui renferment souvent des teneurs plus élevées que celles rencontrées au Brusco; c'est le cas notamment du plomb dans le sédiment (Tableau III).

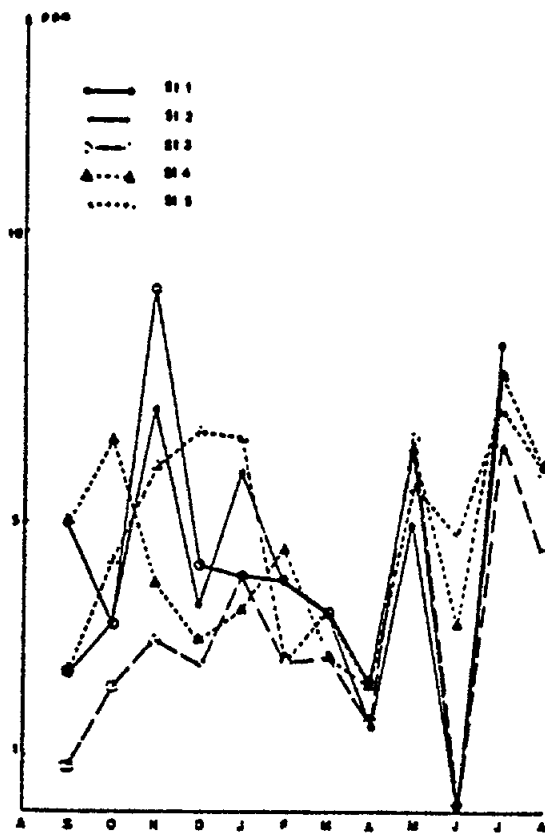


Fig. 2 Variations du cuivre dans l'eau à chaque station durant un cycle annuel

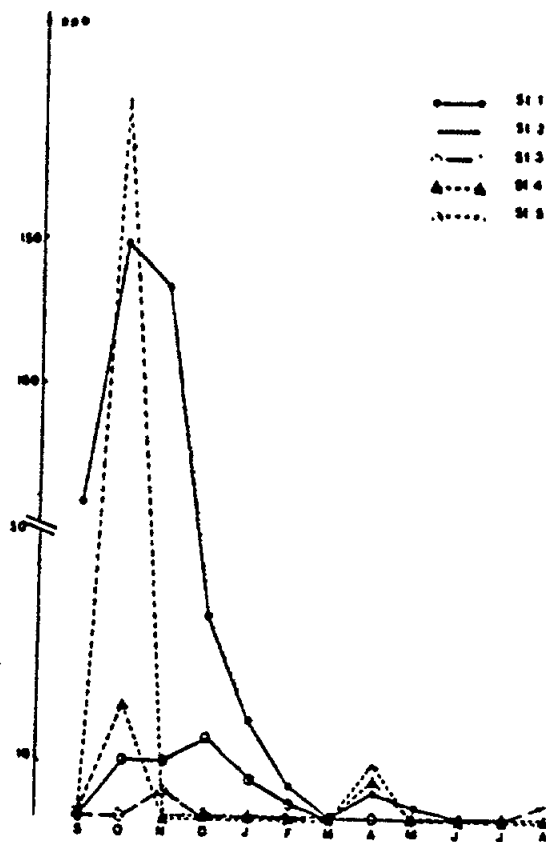


Fig. 3 Variations du plomb dans l'eau à chaque station durant un cycle annuel

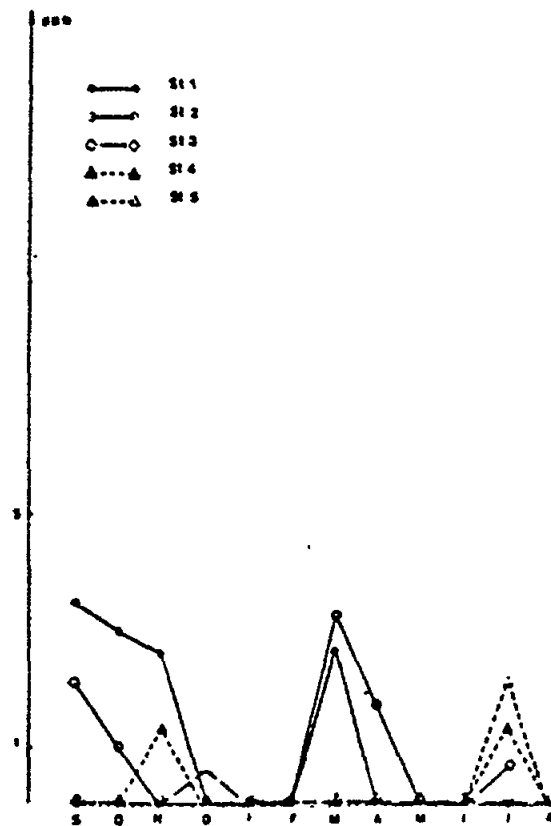


Fig. 4 Variations du cadmium dans l'eau à chaque station durant un cycle annuel

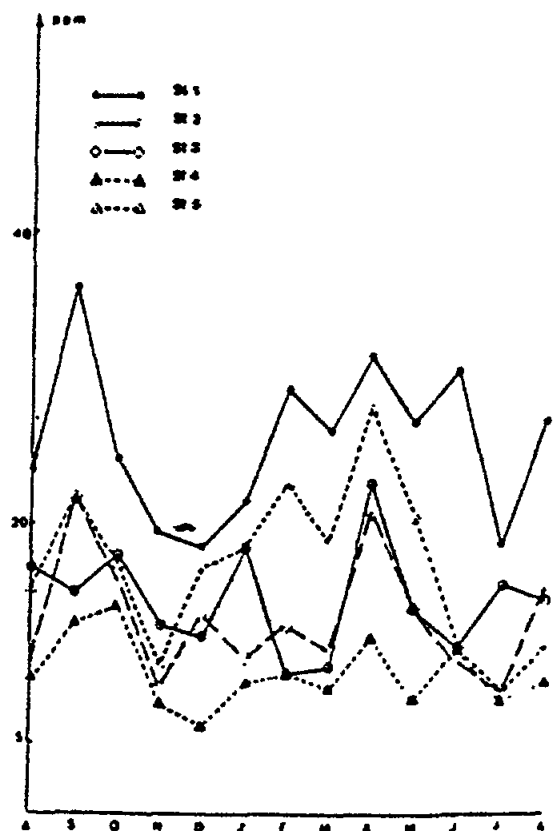


Fig. 5 Variations du cuivre dans les phanérogames à chaque station durant un cycle annuel

Tableau III

Teneurs moyennes en micropolluants sur le littoral varois. Les concentrations sont exprimées en mg kg^{-1} de matière sèche.

	Stations	Cu	Pb	Cd
Phanerogames	Rade de Port-Cros	25,3	32,5	6,0
	Anse de Port-Man	34,4	55,6	6,4
	Lagune du Brusç	17,0	21,6	6,6
Mollusques	Rade de Port-Cros	66,4	15,3	5,2
	Anse de Port-Man	50,7	66,7	4,8
	Rade de Toulon	100	37,5	9,0
	Lagune du Brusç	70,3	17,8	7,0
Sédiment	Rade de Port-Cros	19,4	115,5	1,7
	Anse de Port-Man	9,3	34,1	1,1
	Lagune du Brusç	14,0	24,7	3,8

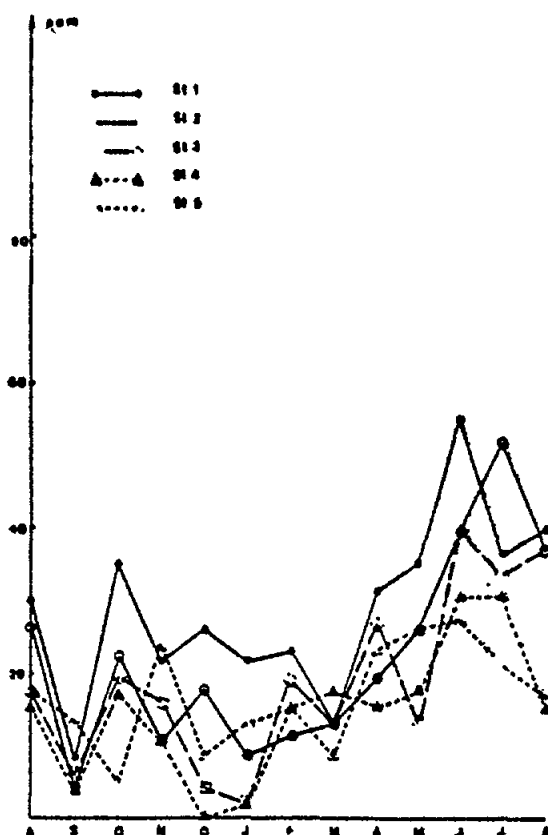


Fig. 6 Variations du plomb dans les phanérogames à chaque station durant un cycle annuel

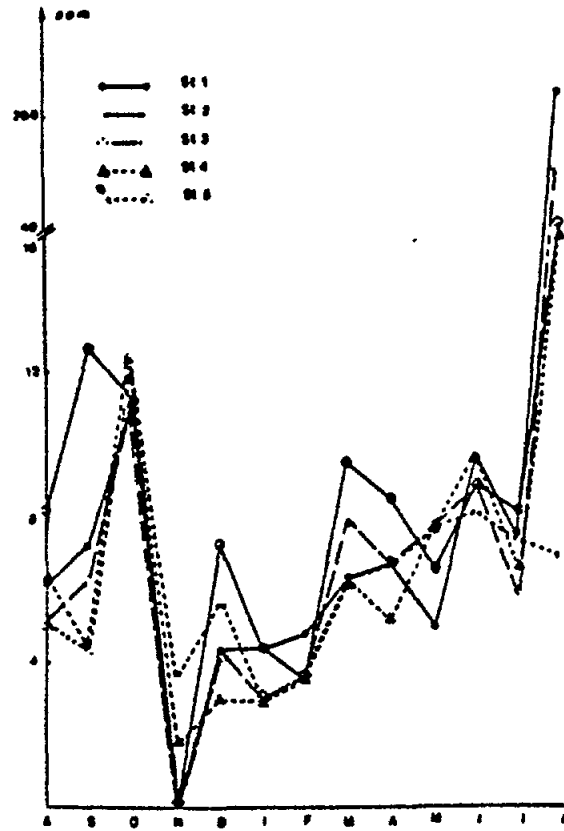


Fig. 7 Variations du cadmium dans les phanérogames à chaque station durant un cycle annuel

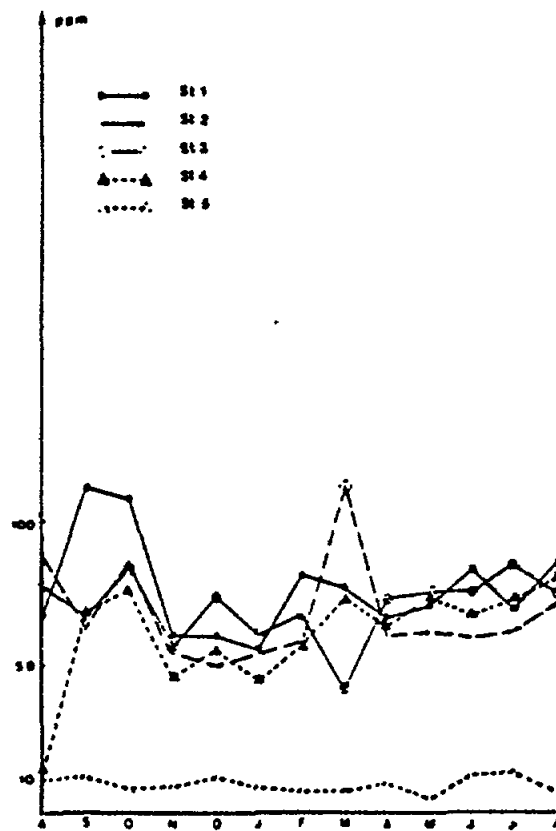


Fig. 8 Variations du cuivre dans les mollusques à chaque station durant un cycle annuel

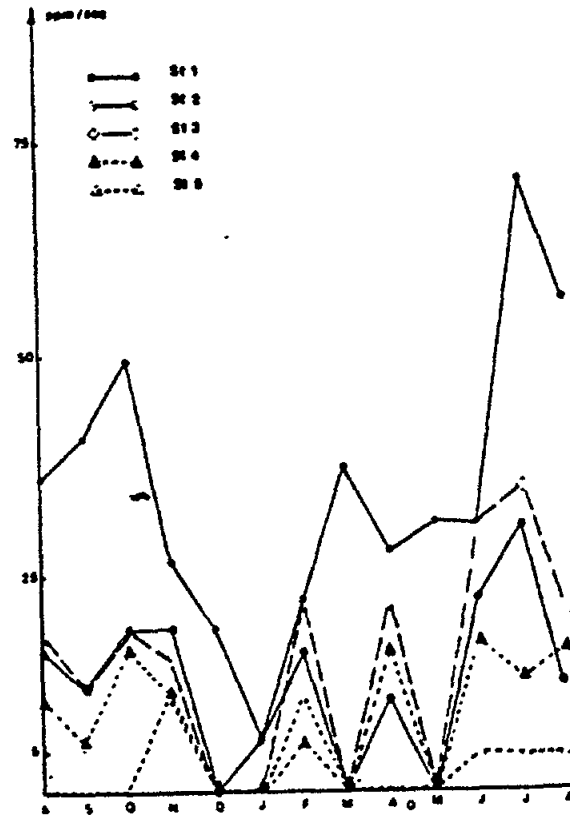


Fig. 9 Variations du plomb dans les mollusques à chaque station durant un cycle annuel

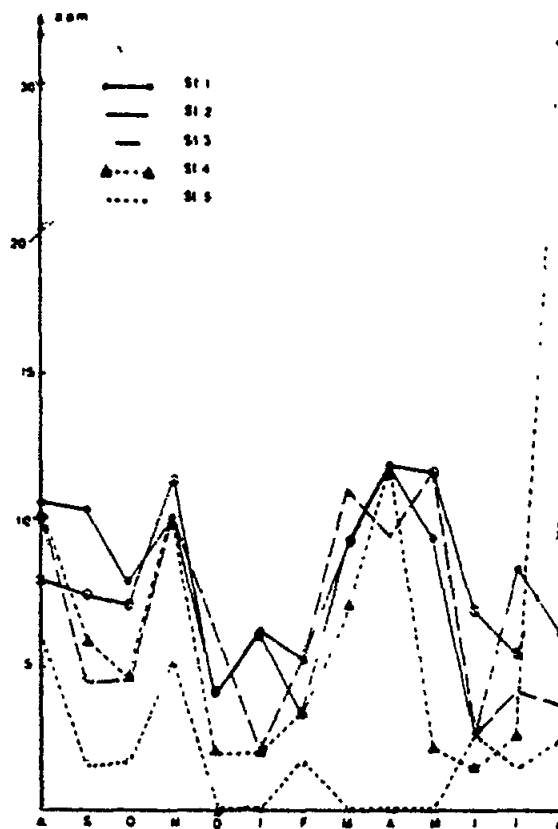


Fig. 10 Variations du cadmium dans les mollusques à chaque station durant un cycle annuel

3.2 Métaux lourds dans les rades du Parc National de Port-Cros (Var-France) (Vicente et Chabert, 1981; Chabert et al., 1983)

3.2.1 Choix des stations

Deux stations ont été choisies dans la rade de Port-Cros (Fig. 15): la station n° 1 au débouché du rejet du Manoir, la station n° 2 au niveau de la première jetée principale.

La station n° 3 est située au fond de l'anse de Port-Man, la n° 4 au niveau du Champ de Pinna nobilis de La Palud, et enfin la station n° 5 au fond de l'anse de La Palud elle-même.

Les prélèvements ont porté sur des Phanérogames Posidonia oceanica (Linnaeus) Delile et Cymodocea nodosa (Ucria) Ascherson, des Mollusques Gastéropodes Monodonta turbinata (Bornet) et M. articulata (Lamarck), bonnes espèces indicatrices de pollution et le sédiment. Ces prélèvements concernent toutes les stations sauf la station 4 où seul le sédiment a été prélevé.

A partir de l'automne 1982, les analyses ont porté, outre les éléments étudiés jusqu'alors, cuivre, plomb, cadmium, sur deux nouveaux éléments: le nickel et le zinc.

Au cours des diverses campagnes des modifications du milieu étudié ont pu être constatées. Ainsi par exemple lors de prélèvements effectués fin mai-début juin 1983, il a été constaté la régression de la pelouse à Cymodocées au niveau de la station 1, dans la baie de Port-Cros, autour du rejet du Manoir, l'ennoyage près de la station 2 (2e ponton) des Cymodocées par des cailloux, des blocs et des morceaux de verre.

Dans l'anse de Port Man, de nombreuses touffes de Posidonies ont été arrachées en bordure Est par les ancrs des bateaux.

Au cours des missions d'octobre 1983 et de l'année 1984, nous avons pu observer au niveau du rejet du Manoir que le sable est de plus en plus putride et nauséabond sur plusieurs dizaines de mètres carrés. Au niveau de la jetée, les herbiers de Zostères et de Cymodocées régressent de plus en plus, et il en est de même de la faune benthique.

Ainsi Cymodocea nodosa a quasiment disparu dans ce secteur, seules persistent de rares touffes rabougries de Zostera noltii Hornemann. Des terrassements ont été faits au printemps 1984 avec du terreau et des décombres sur la plage voisine par dessus le sable fin.

Il est à signaler à la même époque le faible nombre de Monodonta turbinata jusque-là abondantes les années précédentes.

A la station 3, des prélèvements de Cymodocées ont été effectués par - 15 m au voisinage du coffre d'amarrage où la pelouse est très claire - semée sur un sédiment de plus en plus vaseux.

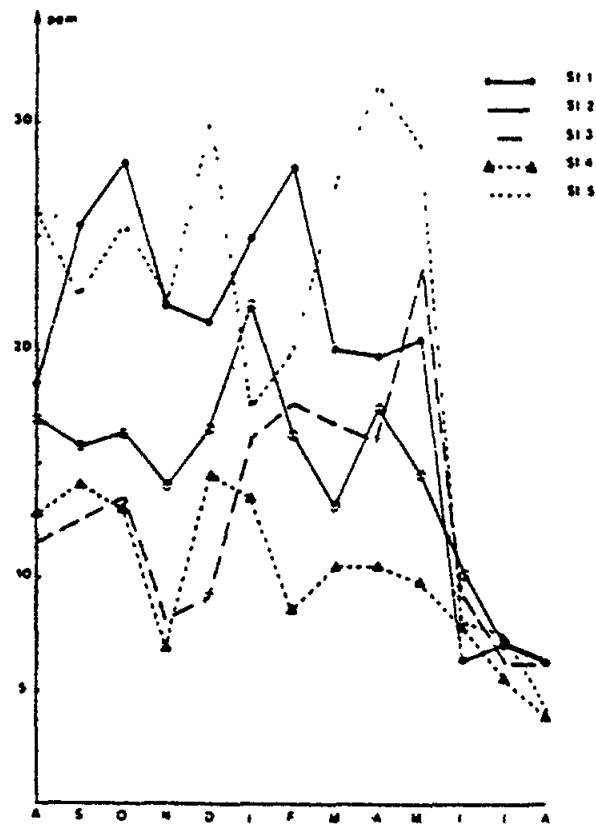


Fig. 11 Variations du cuivre dans le sédiment à chaque station durant un cycle annuel

De nombreux sillons sont visibles dans la matre morte ainsi que dans l'herbier de bordure où des brassées de rhizomes fraîchements arrachés s'amoncellent.

Les résultats des analyses sont portés sur le Tableau IV.

Si l'on compare les résultats obtenus lors des cinq dernières campagnes avec les valeurs précédentes (automne 1981, printemps 1982), ceux-ci ne concernant que les trois métaux analysés depuis le début de l'étude (Pb, Cu, Cd), on ne peut pas tirer une règle générale sur l'évolution de la pollution par les métaux dans l'environnement du Parc. En effet, chaque station, chaque maillon (plantes, mollusques ou sédiment) chaque élément ne présentent pas la même évolution dans le temps.

Par exemple, on note une augmentation de la teneur en plomb dans le sédiment de la station 4 (19,5 et 5,0 ppm pour octobre 1981 et juin 1982; 57,5 et 29,5 pour octobre 1982 et juin 1984), alors qu'à la station 2 on note une diminution de ce même élément (printemps 1982 : 113 ppm, printemps 1984 : 52,0 ppm).

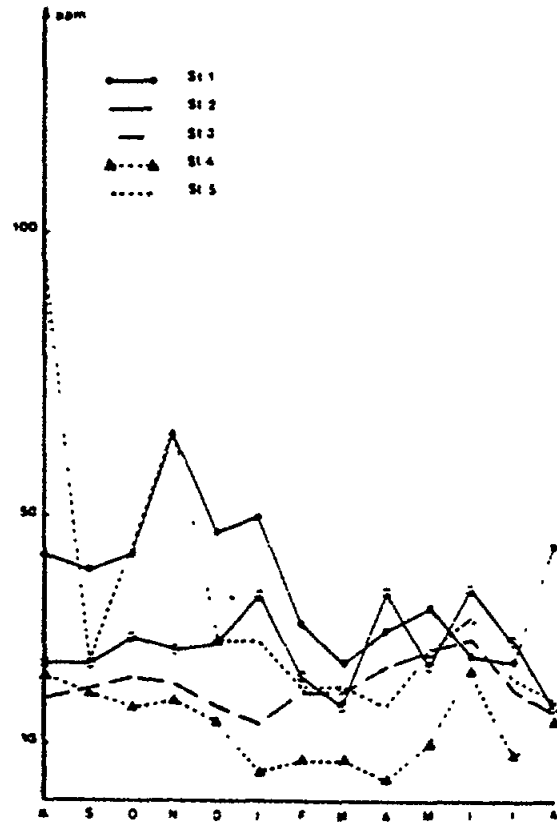


Fig. 12 Variations du plomb dans le sédiment à chaque station durant un cycle annuel

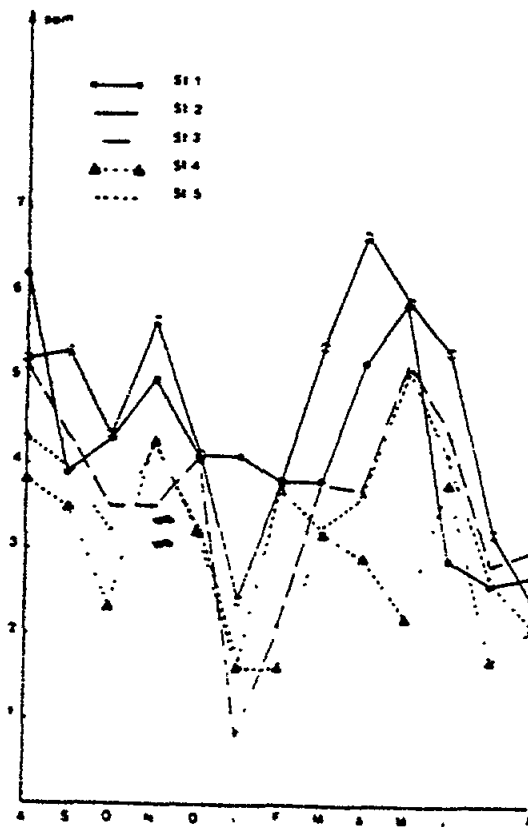


Fig. 13 Variations du cadmium dans le sédiment à chaque station durant un cycle annuel

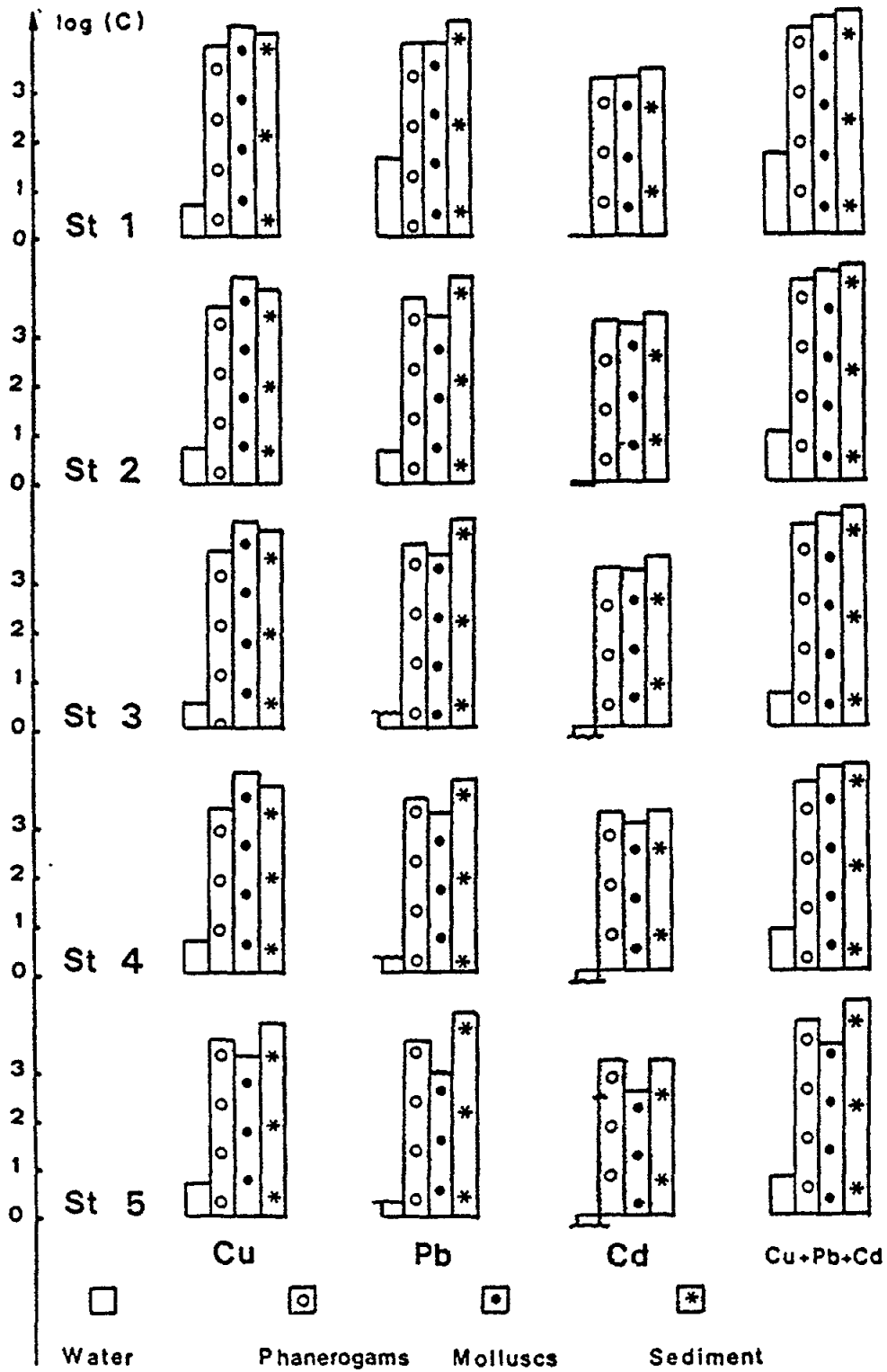


Fig. 14 Teneurs moyennes en Cu, Cd et Pb ($\mu\text{g l}^{-1}$ et poids humide) dans la lagune du Brusac

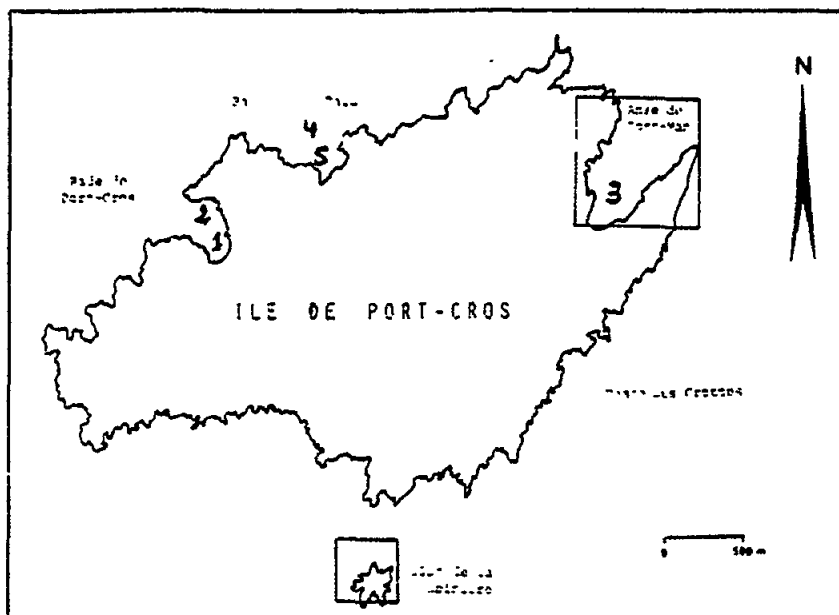


Fig. 15 Emplacements des secteurs de prélèvements dans l'île de Port-Cros

Au niveau de la station 1 on observe chez les phanérogames marines une diminution de Cu et Pb à partir du printemps 1983, mais pour les Mollusques une augmentation de la teneur en cuivre à partir de l'automne 1982.

Les mollusques de la station 2 voient ainsi leur concentration en Cu s'accroître tandis que ceux de la station 3 présentent des teneurs en Pb plus faibles à partir d'octobre 1982.

Les résultats obtenus sont portés sur le tableau V. Les concentrations limites dans les divers éléments (Phanérogames, Gastéropodes et sédiments) sont indiquées pour les diverses stations. Si nous envisageons les divers métaux:

En conclusion même si la quantité d'éléments métalliques présente dans le milieu et les organismes n'est pas très élevée, elle n'en est pas moins critique dans certains secteurs (stations 1 et 2), notamment pour les mollusques quand il s'agit de métaux comme le plomb ou le cadmium.

On ne note pas d'évolution régulière de la pollution dans le temps et il apparaît cependant que, souvent les valeurs observées sont plus faibles lors des campagnes de printemps et plus fortes pour les prélèvements d'automne: cela est probablement lié à l'activité nautique accrue pendant la période estivale.

3.3 Transfert de métaux de l'organisme au fèces chez *Cerastoderma glaucum* Poiret, 1789 (Chabert et Vicente 1982b)

Les teneurs vont toujours croissant de l'eau aux mollusques puis aux fèces (tableau VI).

Tableau IV

Concentrations en métaux lourds (ppm/poids sec)

C Cymodocea nodosa
P Posidonia oceanica.

Stations	Phanérogames					Mollusques					Sédiments				
	Cu	Pb	Cd	Ni	Zn	Cu	Pb	Cd	Ni	Zn	Cu	Pb	Cd	Ni	Zn
Autonne															
Station 1	20,1	45,0	2,4	12,2	110,0	98,5	8,0	2,6	7,6	46,2	21,7	40,1	1,5	17,1	152,3
Station 2	20,2	107,5	27,6	14,9	104,0	64,0	17,5	1,8	5,4	677,6	12,9	108,3	1,3	17,5	103,0
Station 3	12,3	40,0	5,3	12,2	41,9	55,4	17,6	3,4	12,1	30,0	18,7	37,0	1,0	10,0	36,4
Station 4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1,7	57,4	7,7	16,2	25,7
Station 5	3,5	22,5	3,5	10,8	41,4	49,1	7,5	2,4	13,5	61,0	4,2	12,0	<0,25	4,2	11,6
Printemps															
Station 1	8,1	<3	4,9	11,9	49,3	83,1	<3	4,3	10,4	58,1	30,8	27,8	1,5	13,3	91,2
Station 2	9,7	9,5	3,0	8,9	66,1	-	-	-	-	-	17,5	51,8	3,1	22,9	114,1
Station 3 (P)	18,5	17,6	6,8	15,1	60,9	69,2	20,6	3,4	9,1	50,0	21,7	57,4	2,05	17,1	39,3
Station 4 (P)	15,4	8,8	6,8	13,6	46,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Station 5 (P)	10,5	<3	4,3	10,4	59,4	47,6	6,3	6,1	14,9	59,0	3,7	9,2	51,3	7,1	10,0
Autonne															
Station 1	17,7	9,5	2,4	10,4	56,8	78,1	3,1	3,0	4,5	66,1	30,1	117	1,25	11,6	78,3
Station 2	26,6	127	4,3	14,9	154,6	63,7	6,3	3,7	10,4	72,2	21,9	52,5	3,8	18,6	91,3
Station 3						pas de prélèvements									
Station 4						pas de prélèvements									
Station 5 (P)	5,6	3,1	4,9	14,9	55,1	47,6	3,1	4,3	8,9	57,3	8,2	11,9	1,9	5,8	22,1
Printemps															
Station 1	19,0	17,6	2,2	2,9	71,6	68,6	11,8	3,0	2,9	65,8	34,2	33,9	1,9	14,0	92,7
Station 2	21,9	17,6	1,5	4,9	74,7	159,0	14,8	3,8	3,9	82,6	24,0	52,5	2,5	18,6	114,5
Station 3 (C)	14,3	35,2	0,75	4,9	45,3	52,4	23,6	3,8	3,9	62,1	10,7	33,5	2,2	8,8	42,0
(P)	16,2	11,8	2,2	5,9	73,2										
Station 4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4,8	29,3	5,8	13,5	24,2
Station 5 (P)	13,3	11,8	2,2	2,9	50,0	51,4	17,6	4,5	4,9	59,9	4,4	6,5	1,9	5,6	14,0
Autonne															
Station 1	14,7	24,0	<1	6,7	52,5	101,5	12,0	1,1	4,4	61,2	20,1	36,5	1,7	15,1	134,6
Station 2	22,1	36,0	1,1	11,1	97,5	145,6	16,0	2,2	6,7	61,9	16,6	37,5	3,1	15,8	103,2
Station 3 (P)	13,2	28,0	2,2	15,6	43,2	78,0	24,0	2,2	11,1	56,8	9,0	21,2	1,5	8,4	40,1
Station 4											4,8	36,0	8,4	18,0	28,0
Station 5	10,3	32,0	2,2	13,3	36,0	47,0	24,0	4,5	13,3	49,6	17,4	19,0	2,2	14,4	33,0

Tableau V

Concentrations limites en métaux (ppm poids sec)
(stations considérées).

Eléments	Phanérogames	Gastéropodes	Sédiment
Cu	3,5 - 28,1 (5) (1)	47 - 159,0 (5) (2)	1,7 - 34,2 (4) (1)
Pb	< 3 - 187,5 (1-5) (2)	< 3 - 24 (1) (3-5)	6,5 - 117 (5) (1)
Cd	1 - 27,6 (1) (2)	1,1 - 6,1 (1) (5)	0,25 - 8,4 (5) (4)
Ni	2,9 - 15,6 (1-5) (3)	2,9 - 14,9 (1) (5)	4,2 - 22,9 (5) (2)
Zn	36 - 154,6 (5) (2)	38 - 82,6 (3) (2)	10 - 152,3 (5) (1)

Sauf pour le nickel où les concentrations dans les bivalves et leurs fèces sont comparables et pour le cadmium où la différence est faible, les fèces présentent des teneurs beaucoup plus grandes que les mollusques.

On peut envisager deux explications à ces résultats: la première, que les coques éliminent les éléments métalliques à un taux élevé; la seconde, que les fèces se comportent comme des particules en suspension dans le milieu et qu'il y a une forte adsorption des métaux à la surface de celles-ci. Les deux phénomènes doivent intervenir dans le milieu.

Si l'on étudie les facteurs de concentration (tableau VI), on s'aperçoit que l'élément le plus accumulé par les mollusques à partir de l'eau de mer est le nickel (F = 20.000) et que les fèces présentent des taux de concentration très élevés pour le plomb (F = 66.800) et le cuivre (F = 50.000) à partir du milieu.

Les facteurs de concentrations entre mollusques et fèces sont plus faibles puisqu'ils s'échelonnent entre 1,02 pour Ni et 25,7 pour Pb.

L'analyse chimique des différents échantillons prélevés mensuellement au cours de deux cycles annuels, dans un bassin expérimental contenant des Mollusques bivalves (Cerastoderma glaucum) nous a permis d'évaluer l'état de pollution ou de contamination du milieu ainsi que d'envisager, par des calculs de corrélations, les relations pouvant exister d'une part entre micropolluants et la température de l'eau, d'autre part entre les divers types de micropolluants.

Si l'on compare les valeurs obtenues au cours des deux cycles étudiés, il n'y a pas de grandes variations des teneurs d'une année à l'autre. On note cependant dans les fèces des teneurs plus élevées pour Cu et Ni d'octobre à juin.

Tableau VI

Valeurs moyennes ($\mu\text{g l}^{-1}$ et mg kg^{-1}) et facteurs de concentration.

	eau	mollusques	fèces	F. eau → moll.	F. eau → fèces	F. moll. → fèces
Cu	2,8	10,3	139	3.680	49.640	13,5
Cd	0,8	3,7	5,7	4.625	7.125	1,5
Pb	2,5	6,5	167	2.600	66.800	25,7
Ni	1,5	29,6	30,3	19.730	20.200	1,02
Zn	86,5	159	545	1.840	6.300	3,4

L'étude d'une chaîne alimentaire courte (eau → mollusques → fèces) en bassin aménagé nous a permis de déterminer des facteurs de concentrations importants par rapport à l'eau de mer pour les mollusques ainsi que pour leurs fèces alors qu'ils sont faibles entre mollusques et fèces. L'étude des corrélations montre que dans les fèces, la teneur d'un métal dépend de la concentration de chacun des autres métaux. En effet, tous les éléments pris deux à deux présentent une corrélation positive, et cette corrélation est souvent significative.

3.4 Contamination d'une culture phytoplanctonique par le chlorure de cadmium (Vicente et al., 1984)

3.4.1 Evolution globale des cultures algales

Cette évolution est représentée en nombre de cellules par ml en fonction du temps. Les courbes montrant l'évolution au cours du temps des cultures algales sont représentées sur les Figures 16 et 17. On peut remarquer qu'il y a peu de différence entre les comptages réalisés pour 5,5-11,5 μm et 6-10,5 μm . Les courbes suivent la même évolution.

Pour chaque culture monospécifique non renouvelée, plusieurs phases de croissance peuvent être observées:

- une phase de latence;
- une phase exponentielle;
- une phase stationnaire;
- une phase de chute de la culture.

3.5 Première expérience (Fig. 16)

3.5.1 Courbe témoin:

- la phase de latence est de cinq jours;
- la phase exponentielle dure du cinquième au douzième jour;
- il n'y a pratiquement pas de phase stationnaire;
- la chute brutale de la culture a lieu le douzième jour.

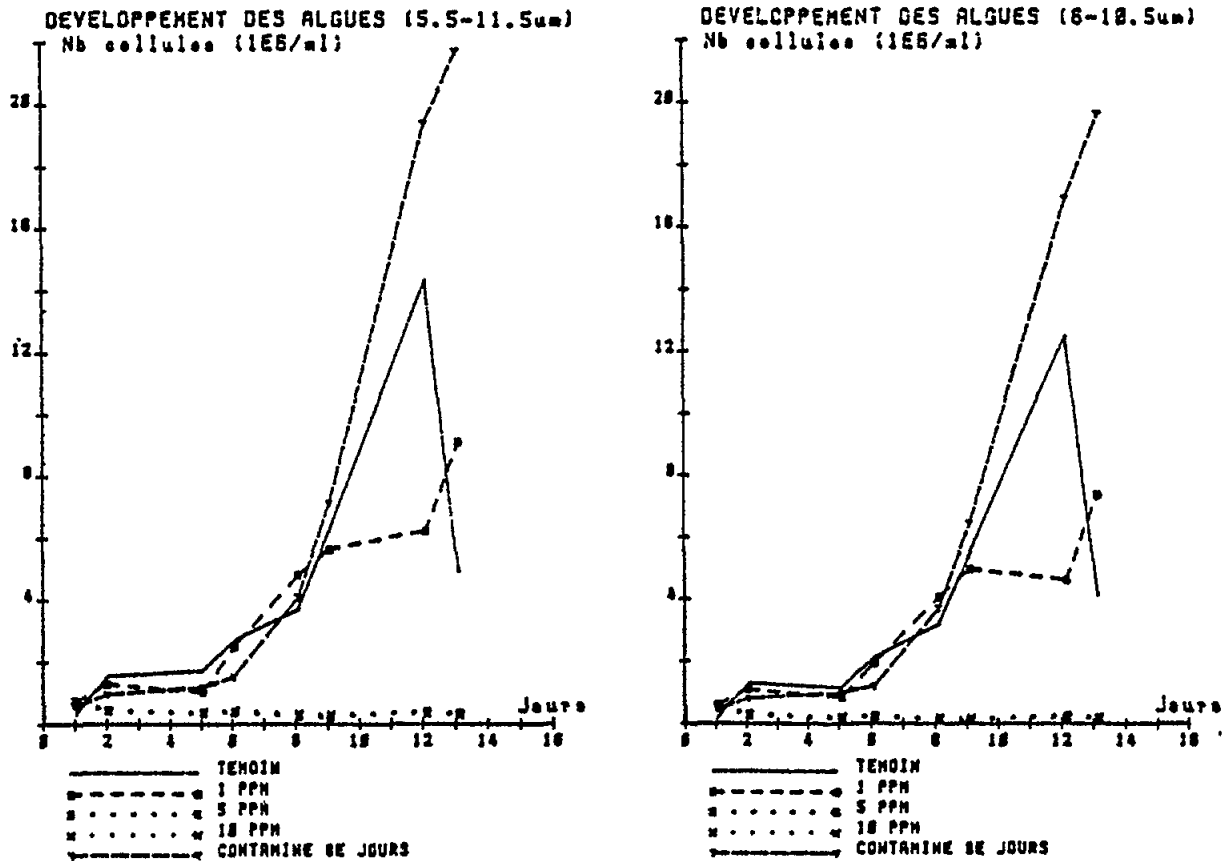


Fig. 16 Contamination du phytoplancton par le cadmium. Première expérience

3.5.2 Courbe à 1 ppm de Cd:

- la phase de latence est de cinq jours;
- l'évolution est très lente, elle est plus faible que celle du témoin; Exemple: au douzième jour de la culture, on compte en moyenne 12.482.336 cellules de 6 à 10,5 um pour le témoin et 4.641.368 cellules pour la culture traitée (environ trois fois moins).

3.5.3 Contamination à une concentration de 1 ppm d'une souche en phase exponentielle:

- la phase de latence est de six jours;
- immédiatement après la contamination (le huitième jour), on note une croissance rapide et nettement supérieure au témoin. (16.852.052 cellules au douzième jour).

Le seul inconvénient est qu'une telle culture ne peut être utilisée plus de cinq jours.

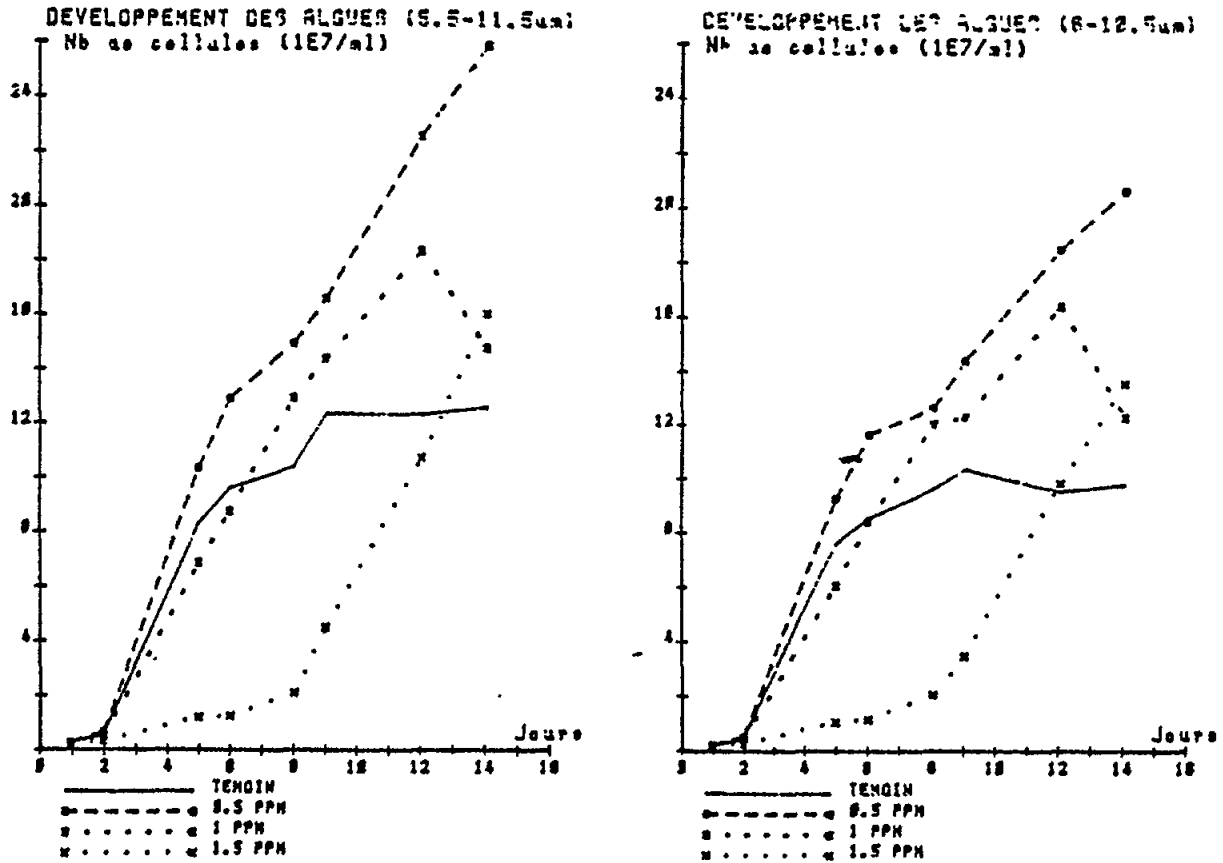


Fig. 17 Contamination du phytoplancton par le cadmium. Deuxième expérience

3.5.4 Courbes à 5 et 10 ppm

Le développement à de telles concentrations est presque complètement inhibé: (295.776 cellules et 239.040 cellules de 6 à 10,5 um respectivement).

3.6 Deuxième expérience (Fig. 17)

3.6.1 Courbe témoin:

- phase de latence d'un jour;
- phase exponentielle du deuxième au huitième jour;
- phase stationnaire du huitième au quatorzième jour (six jours).

3.6.2 Courbes à 1 ppm:

- phase de latence d'un jour;
- phase exponentielle du deuxième au septième jour;
- phase stationnaire du septième au treizième jour;
- chute de la culture le treizième jour.

Cette culture contaminée à 1 ppm a un développement supérieur à celui du témoin. Exemple: au douzième jour, 93.927.744 cellules de 6 à 10,5 um en moyenne pour le témoin et 162.460.000 cellules pour la culture contaminée.

3.6.3 Courbe à 0,5 ppm

La phase de latence est d'un jour. On note une courbe ascendante du deuxième au quatorzième jour. Les observations n'ont pas été faites au-delà du quatorzième jour.

Il est intéressant de constater qu'une telle concentration de Cd semble stimuler le développement algal. Le nombre de cellules obtenu le quatorzième jour est en moyenne: $205 \cdot 10^6$ cellules de 6 à 10,5 μm et $255 \cdot 10^6$ cellules de 5,5 à 11,5 μm alors que pour le témoin on en compte: $124 \cdot 10^6$.

3.6.4 Courbe à 1,5 ppm

L'évolution est très lente jusqu'au huitième jour. La phase exponentielle dure du huitième au treizième jour. La phase de plateau est atteinte le quatorzième jour. La croissance est encore correcte en fin de phase exponentielle.

3.7 Bioaccumulation du cadmium chez un mollusque Bivalve: Cerastoderma glaucum après contamination par le chlorure de cadmium (Chabert, 1984)

La contamination chronique est poursuivie sur 21 jours, des prélèvements réguliers de coques sont effectués pour l'étude de la bioaccumulation du cadmium par ces mollusques. Ces prélèvements ont lieu les 1er, 2e, 4e, 6e, 9e, 12e, 18e et 21e jours. Quatre individus sont prélevés dans chacun des bacs témoins et regroupés pour ne représenter qu'un seul échantillon. Cinq individus sont prélevés dans chacun des bacs contaminés. Pour chaque prélèvement, on a donc 1 lot témoin, 2 lots "20 $\mu\text{g l}^{-1}$ (20 ppb et 20 ppb*) 2 lots 40 $\mu\text{g l}^{-1}$ (40 ppb et 40 ppb*).

Tous les jours, les individus morts sont retirés des aquariums.

Aucune mortalité significative n'a été observée pendant la durée de l'expérimentation. Le nombre d'individus morts un peu plus élevé au début de l'expérience peut s'expliquer par le fait que les mollusques ne s'étaient pas encore assez bien adaptés au conditionnement du laboratoire.

La bioaccumulation du cadmium paraît plus importante pendant les premiers jours de la contamination; au bout de 21 jours alors que les individus témoins présentent des teneurs équivalentes à celles du départ, les coques contaminées par des solutions à 20 $\mu\text{g l}^{-1}$ de cadmium présentent une concentration d'environ 12 mg Kg^{-1} de poids sec de Cd dans leurs tissus, celles contaminées par des solutions à 40 $\mu\text{g l}^{-1}$ présentent une concentration d'environ 18 mg Kg^{-1} de poids sec de Cd (tableau VII et Figure 18).

Les résultats obtenus pour les deux essais en parallèles sont comparables. On constate que les coques contaminées dans un milieu à 40 $\mu\text{g l}^{-1}$ de cadmium n'ont pas concentré deux fois plus de cadmium que celles contaminées par un milieu qui en renferme 20 $\mu\text{g l}^{-1}$.

Dans le cas d'une contamination chronique, il ne semble pas exister de relation linéaire entre la bioaccumulation et la teneur en cadmium du milieu. Il doit s'établir un équilibre entre l'organisme et le milieu ambiant, le facteur de concentration eau-organismes est plus élevé pour des teneurs plus faibles de l'eau de mer.

Tableau VII

Concentrations en cadmium (mg Kg^{-1} de matière sèche) dans les coques en fonction du temps de contamination.

Nombre de jours	0	1	2	4	6	9	12	15	18	21
Témoins	1,3	1,3	1,3	0,7	0,7	0,7	0,7	1,3	1,3	1,3
20 ppb	1,3	3,4	3,4	3,4	4,8	7,6	10,3	11,0	11,0	11,7
20 ppb	1,3	3,4	3,4	4,8	5,5	9,0	8,3	9,0	10,3	12,4
40 ppb	1,3	4,0	4,7	6,7	7,3	12,0	12,0	16,0	15,3	18,0
40 ppb	1,3	3,3	4,7	8,0	9,3	10,7	12,7	18,7	18,7	18,0

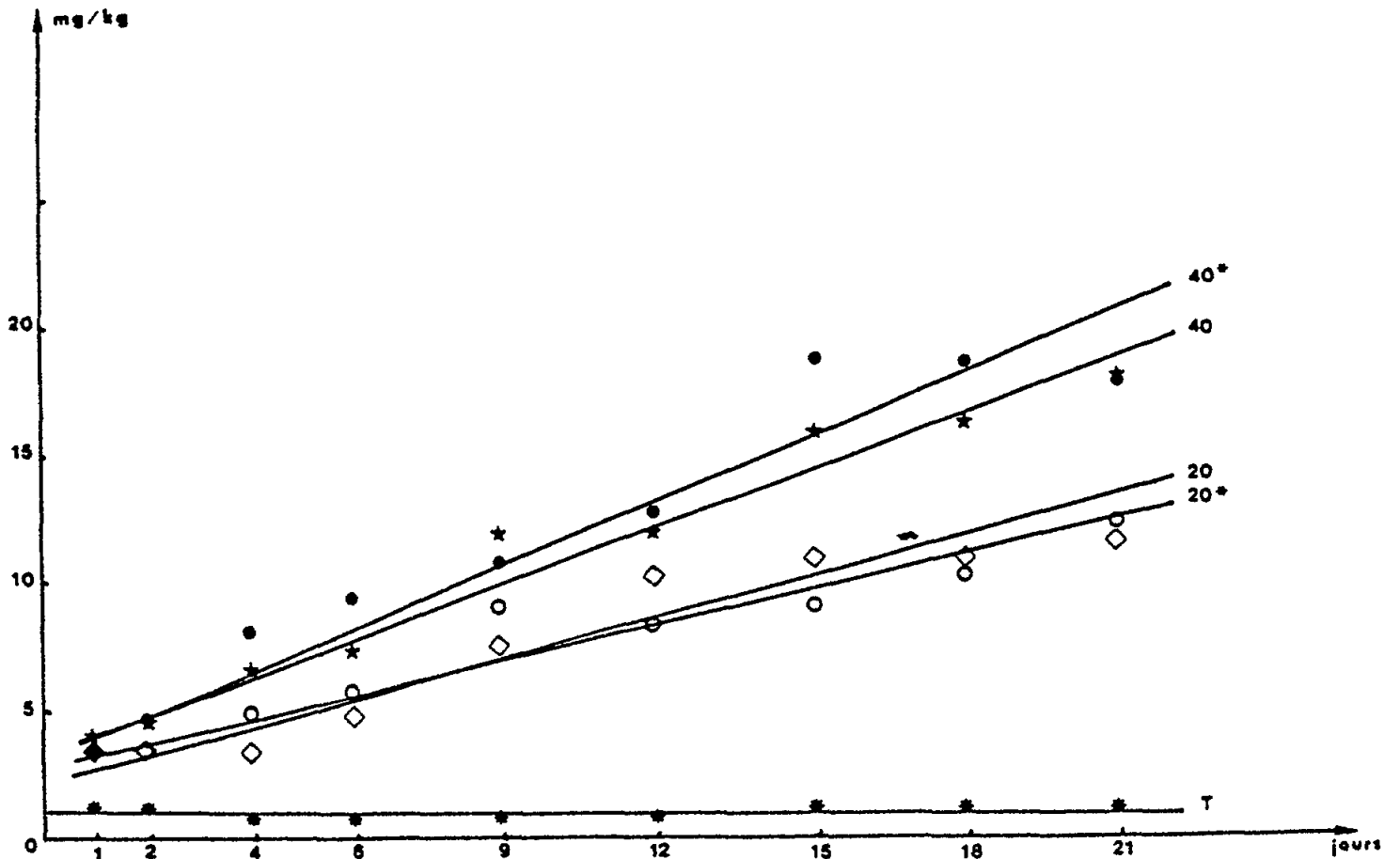


Fig. 18 Bioaccumulation du cadmium dans les coques au bout de 21 jours de contamination

F. eau → coques (20 ppb au bout de 21 jours) = 600

F. eau → coques (40 ppb au bout de 21 jours) = 450

En conclusion, la contamination chronique de coques (Cerastoderma glaucum) par des solutions à 20 et 40 $\mu\text{g l}^{-1}$ de cadmium n'augmente pas la mortalité et n'affecte pas le comportement de ces organismes pendant une période de 3 semaines. Ils ont toujours leurs siphons largement ouverts et filtrent l'eau des bacs.

Les coques concentrent plus intensément le cadmium quand la teneur de celui-ci dans le milieu est plus faible; les facteurs de concentration (F) ci-dessus en témoignent. Les systèmes de défenses de l'animal (rétraction des siphons, fermeture de la coquille, etc...) semblent agir plus rapidement aux plus fortes concentrations.

Cette expérience de contamination directe doit être complétée par d'autres expériences de contamination induite par une souche phytoplanctonique elle-même contaminée par le cadmium (Vicente et al., 1984), afin de suivre elle-même le transfert de cet élément d'un maillon à l'autre de la chaîne alimentaire et comparer ainsi les facteurs de concentration dans les deux cas.

3.8 Toxicité et bioaccumulation du cadmium chez Ruditapes decussatus (Henry et Huang, 1982b)

La synthèse des résultats concernant la toxicité et l'accumulation de cadmium dans les palourdes en fonction des facteurs temps, température et concentration du polluant sera faite en utilisant le modèle logistique conditionnel de Cox avec regroupement des événements (Cox, 1972) Figs. 19 et 20, Tableau VIII.

Mais d'ores et déjà, à partir de l'analyse de nos résultats expérimentaux, nous constatons l'importance des trois paramètres (temps, dose et température) sur la toxicité et l'accumulation du cadmium chez Ruditapes decussatus. La DL 50 96h. diminue de 7.03 ± 3 à 4.26 ± 2 mg l^{-1} quand la température augmente de $14^{\circ}\text{C} \pm 2$ à $19^{\circ}\text{C} \pm 2$. Cet effet de la température se retrouve dans la bioaccumulation du polluant, car quelle que soit la dose polluante utilisée, les quantités de cadmium accumulées dans les animaux sont toujours plus importantes à température plus élevée, pour une même durée de contamination. L'effet de la température pourrait s'expliquer par le fait que l'activité métabolique augmente en général avec la température (Chassard-Bouchaud, 1980). Or quand le métabolisme s'accroît le battement ciliaire augmente ainsi que la sécrétion de mucus, tous ces facteurs connus agissant en synergie pour favoriser une pénétration plus rapide du polluant.

La discordance rencontrée dans la littérature sur l'effet de la température semble être le fait des conditions d'expérimentation: l'effet nul signalé par Carpenne et Georges (1981) se rapporte à des branchies isolées; tandis que la différence de température n'intervient pas en hiver mais influe en été (Jackim et al., 1977).

Tableau VIII

Quantités de cadmium ($\mu\text{g g}^{-1}$ matière sèche) accumulées dans les palourdes contaminées pendant 7 jours par le cadmium aux concentrations de 0,05; 0,1; 0,5; 1; 2; 5 et 10 mg l^{-1} et aux températures de 14°C et 19°C .

JOURS / DOSES d.c	Témoins	0,005	0,1	0,5	1	2	5	10	
8 h.	14°	2,6	2,7	6,4	7,4	11,1	21,5	44,5	69,2
	19°	2,6							
J.1 24 h.	14°		6,4	7,9	31,7	82,8	182,5	256,4	
	19°			11,2	30,4	91,4	94,5	386,6	861,3
J.2	14°		4,4	9,6	23,9	36,4	133,4	322,1	535,7
	19°		12,8	19,2	76,9	101,0	344,5	525,2	642,9
J.3	14°			11,2		57,0	165,6	370,2	471,4
	19°							676,5	
J.4	14°								
	19°		12,8	24,0	34,6	155,5	352,9	451,0	
J.5	14°	2,6	6,9	12,7	45,7	126,6	193,3	394,2	471,4
	19°								
J.6	14°							600,0	
	19°					399,2	1037,8	1096,6	
J.7	14°								
	19°	2,6	14,4	12,7	145,8	193,0	265,3	504,8	542,9
						326,9	428,0	1308,8	1423,4

En ce qui concerne le facteur "concentration" du cadmium, il est important de retenir sa grande influence sur la toxicité et la bioaccumulation qui sont très nettement proportionnelles à son augmentation. Toutefois, il n'a pas été identifié de seuil de contamination ou vérifié de relation directe entre le taux de mortalité et la quantité de polluant accumulé. En effet, pour une même température et pour un même bac les animaux meurent en ayant accumulé des quantités différentes de cadmium. Il semble donc plutôt que, dans ces conditions expérimentales, la vitesse de pénétration de quantités importantes de polluant soit une cause essentielle de la toxicité du cadmium. Ceci suggère l'impossibilité, dans ces conditions, pour l'animal, de mettre en oeuvre son système de défense - vraisemblablement de type métallothioneines - synthétisées en trop faible quantité dans les différents tissus ou dans un organe cible. L'analyse ultrastructurale de la branchie montrant la lyse très rapide de cet organe vital à forte dose et après une courte durée de contamination (Cornet, 1982) conforte cette hypothèse.

3.9 Etudes physiologiques et structurales

3.9.1 Modifications physiologiques

En début d'expérience, l'eau des aquariums est claire, les animaux ont des siphons bien apparents; des phénomènes de locomotion peuvent être observés; un léger choc donné sur les parois des bacs entraîne le réflexe immédiat de fermeture des valves.

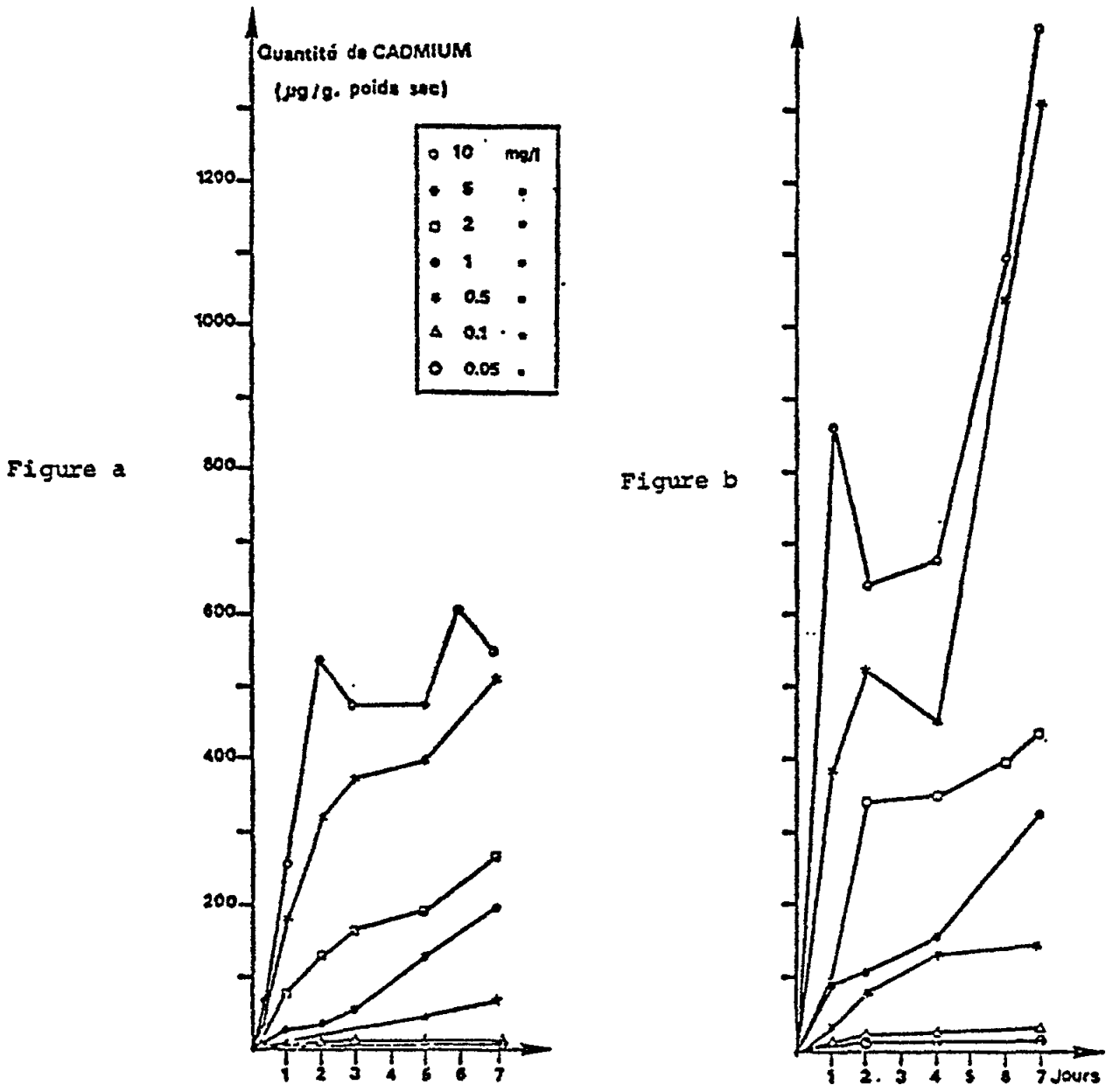


Fig. 19 Courbes d'accumulation du cadmium dans les palourdes en fonction du temps et de la dose aux températures de 14°C (a) et 19°C (b)

L'apparition du phénomène de toxicité se décèle aisément par certaines modifications physiologiques dont la première et la plus marquante consiste en une abondante sécrétion de mucus, dès la fin du premier jour dans les bacs contaminés à 10 et 20 mg Cd l⁻¹ au 2ème jour dans le bac pollué à 5 mg Cd l⁻¹, au 4ème jour dans le bac à 2 mg l⁻¹ et au 5ème jour, dans le bac à 1 mg Cd l⁻¹. Nous constatons que, plus la dose de polluant est forte, plus la quantité de mucus dans les aquariums est importante.

Au fur et à mesure de l'intoxication, nous observons des phénomènes d'extension démesurée des siphons: extension d'autant plus visible que la dose de polluant est forte.

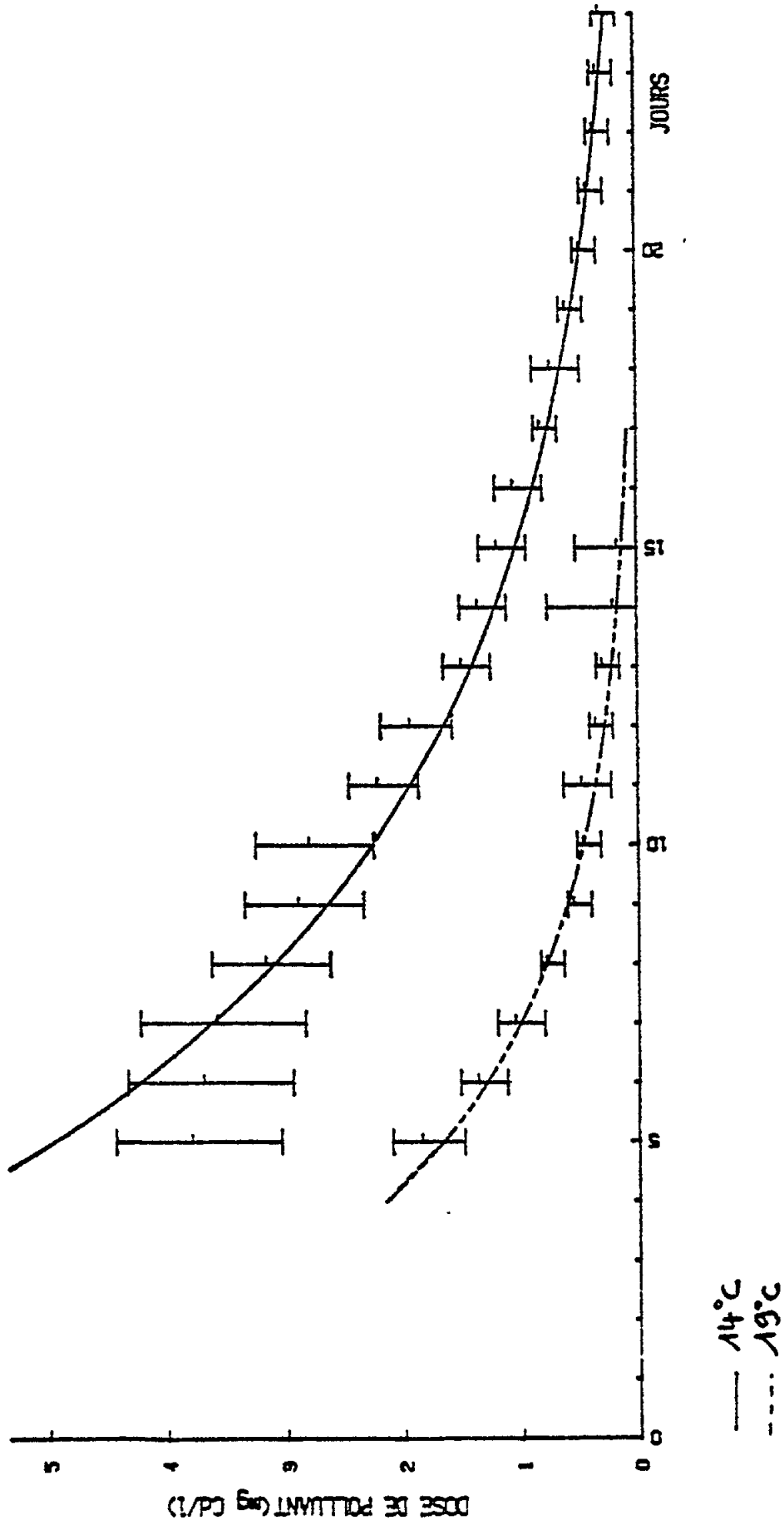


Fig. 20 Toxicité aiguë de cadmium. Courbe d'accumulation en fonction du temps, d'après le modèle logistique

Puis l'animal a des réflexes de plus en plus lents; il ne se déplace plus et ferme très lentement ses valves en réponse à un choc sur les parois de l'aquarium ou sur les valves elles-mêmes par la suite. Finalement l'animal meurt et ses valves demeurent définitivement ouvertes.

3.9.2 Etude histologique

Chez les organismes filtreurs que sont les mollusques bivalves, la branchie représente un organe hautement spécialisé et complexe. Elle assure deux fonctions essentielles: une fonction respiratoire et un rôle de nutrition.

D'autre part, une analyse comparée de l'accumulation du cadmium dans les différents tissus de la palourde a désigné la branchie comme organe-cible (Henry et Huang, 1982a).

Compte tenu de ces deux éléments, nous avons choisi comme premier tissu à étudier, la branchie et les modifications cellulaires résultant de l'action du cadmium à une concentration dans l'eau de mer de 5 mg l^{-1} sur ce tissu.

La branchie des lamellibranches est composée de deux rangées de filaments, chacune représentant une lame branchiale partant d'un axe longitudinal. Les filaments repliés sur eux-mêmes, au même niveau, forment un feuillet direct et un feuillet réfléchi: une coupe transversale de la branchie présente l'aspect d'un W. Les filaments branchiaux d'une même lame sont maintenus cohérents, ainsi que les feuillets directs et réfléchis qu'ils constituent, par des ponts ou sutures localisés. Ils sont revêtus d'un épithélium extrêmement cilié. Chaque filament peut être considéré comme la structure élémentaire de base de la lamelle branchiale, constituée d'un ensemble de cellules spécialisées dans la structure d'ensemble et similaire à celle récemment étudiée chez Cerastoderma glaucum (Henry et al., 1981).

Une étude au microscope optique du filament branchial de Venerupis decussata (Planche I) montre une région antérieure libre constituée d'un épithélium cilié et une région postérieure dépourvue de cils (Planche I, no. 1 et 2).

Les tissus branchiaux des palourdes contaminées à 5 mg Cd l^{-1} présentent de fortes altérations. Certaines cellules de l'épithélium branchial apparaissent desquamées (Planche I, no. 3 et 4). Dans la partie postérieure nous observons une prolifération de cellules phagocytaires (Planche I, no. 3). Les cellules sont lysées, leur noyau est optiquement vide avec une chromatine entièrement marginalisée (Planche I, no. 5 et 6). Elles peuvent être alors ingérées, par des macrophages présents en grand nombre (Planche I, no. 7).

3.9.3 Etude au microscope électronique

- Etude structurale du filament branchial de palourde témoin (Planche II).

L'étude au microscope électronique du filament branchial de Venerupis decussata nous a permis de déterminer les différentes catégories cellulaires existantes de l'avant vers l'arrière (Planche II, no. 8).

- Les cellules frontales (F) (Planche II, no. 8) dont l'apex présente de nombreuses micro-villosités (Mv) recouvertes d'un revêtement granulo-fibrillaire (Gf) ainsi que des cils (Ci) rares et courts. Leur cytoplasme (C) contient un appareil de Golgi (G) supranucléaire, des mitochondries (M) nombreuses et de petite taille et de l'ergastoplasme (E). Leur noyau (N) est basal.

- Les cellules latéro-frontales (LF) (Planche II, no. 8 et 10) sont caractérisées par une paire de cils (Ci) en région apicale. Elles possèdent de nombreuses microvillosités (Mv) avec un épais cell-coat (Gf). Le noyau (N) est gros et en position vasale. Le cytoplasme (C) montre l'appareil de Golgi (G) disposé souvent en saccules concentriques, et des mitochondries (M) à crêtes courtes.

- Les cellules intermédiaires (I) (Planche II, no. 8 et 9) ne sont pas ciliées. Les microvillosités (Mv) ont un important revêtement granulo-fibrillaire (Gf) et constituent une véritable bordure en brosse. Le cytoplasme (C) est relativement pauvre en organites et le noyau (N) basal est volumineux.

- Les cellules latérales (L) (Planche II, no. 8 et 11) sont souvent de grande taille. Elles ne présentent qu'une seule rangée de cils nombreux, serrés et particulièrement longs. Le cytoplasme (C) contient un appareil de Golgi (G) constitué de dictyosomes épars, et d'abondantes mitochondries (M). Leur noyau (N) est basal et de forme ovoïde.

- Les cellules post-latérales (PL) (Planche II, no. 8) sont dépourvues de cils. Leur apex montre de nombreuses microvillosités (Mv). Le cytoplasme (C) renferme des mitochondries (M) en grand nombre. Le noyau (N) est gros et basal.

Dans la région postérieure (Planche II, no. 8) le filament finement pédonculé présente, reposant sur une cellule de type basal (b), un ensemble de cellules non ciliées; des cellules à grains denses (CG) et d'autres cellules contenant des grains de mucus (CM): grosses inclusions ovoïdes peu denses aux électrons.

- Modifications cellulaires observées sur la branchie de palourdes contaminées (Planches III et IV).

A l'échelle ultra-structurale, les cellules des filaments branchiaux présentent d'importantes altérations cellulaires que nous allons analyser successivement (Planche III, no. 12 à 15).

Les microvillosités (Mv) se détachent et le revêtement granulo-fibrillaire (Gf) se dissocie (Planche III, no. 12). Nous observons une prolifération des vésicules golgiennes (G) (Planche III, no. 13). Les mitochondries (M) hypertrophiées ont une matrice claire aux électrons et leurs crêtes sont fortement altérées. L'ergastoplasme (E) prolifère en lamelles concentriques. Nous constatons une augmentation générale des lipides (L), les lysosomes (Ly), du mucus et des figures myeliniques (Fm): figures myeliniques qui sont parfois observées en cours d'exocytose (Planche III, no. 14). Les noyaux (N) présentent un nucléoplasme clair et une chromatine condensée uniformément marginalisée. Au stade ultime, les cellules lysées se séparent des filaments branchiaux (Planche III, no. 15).

Les premières altérations structurales observées concernent une hypertrophie mitochondriale. Corrélativement l'appareil de Golgi (G) émet de nombreuses vésicules (→) et l'ergastoplasme (E) prolifère (Planche IV, no. 16). Nous observons fréquemment des lamelles ergastoplasmiques concentriques encerclant des mitochondries (M) (Planche IV, no. 17). La membrane externe de tels "corps" peut être parfois dépourvue de ribosomes. Des images de corps denses à membranes limitante unique et à matrice interne très dense aux électrons sont observées libres dans la cavité branchiale (Planche IV, no. 18) ou épars dans le hyaloplasme.

- PLANCHE I: Coupes semi-fines de filaments branchiaux de palourdes témoins (1 et 2) et de palourdes contaminées à 5mg Cd l^{-1} (3 à 7).
- no.1: Vue d'ensemble de filaments branchiaux: Av = région avant, Ar = région arrière.
- no.2: Région antérieure de 2 filaments branchiaux delimitant l'ostie(o); Av = région avant, Ar = région arrière, C1 = cils.
- no.3: Vue d'ensemble de filaments branchiaux avec prolifération de macrophages (Ma); Av = région avant, Ar = région arrière.
- no.4: Région antérieure de 2 filaments branchiaux avec cellule frontale (F) altérée; C1 = cils.
- no.5: Région arrière de filaments branchiaux; macrophages avec une énorme vacuole de phagosome contenant des éléments cellulaires dégénérés (Ma); cellule lysée à noyau optiquement vide et chromatine entièrement marginalisée (→).
- no.6: Détail d'une cellule lysée avec cytoplasme fortement vacuolisé, à noyau optiquement vide et chromatine marginalisée (→).
- no.7: Détail d'un macrophage, à noyau arqué repoussé sur le côté, ayant ingéré une cellule de type 6 lysée (Ma).

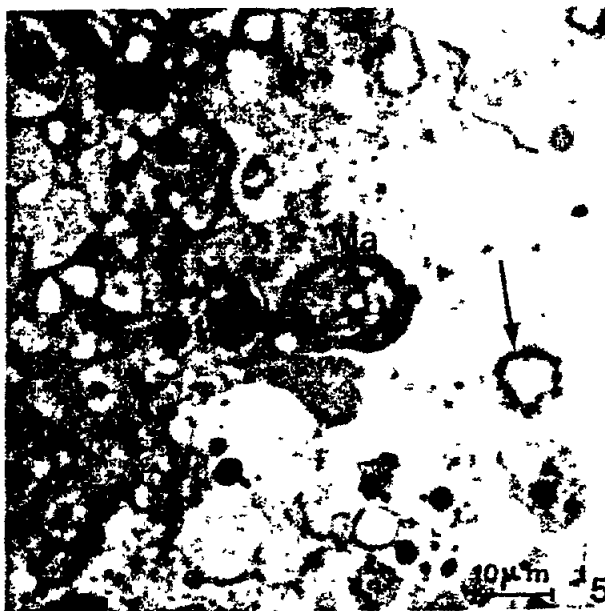
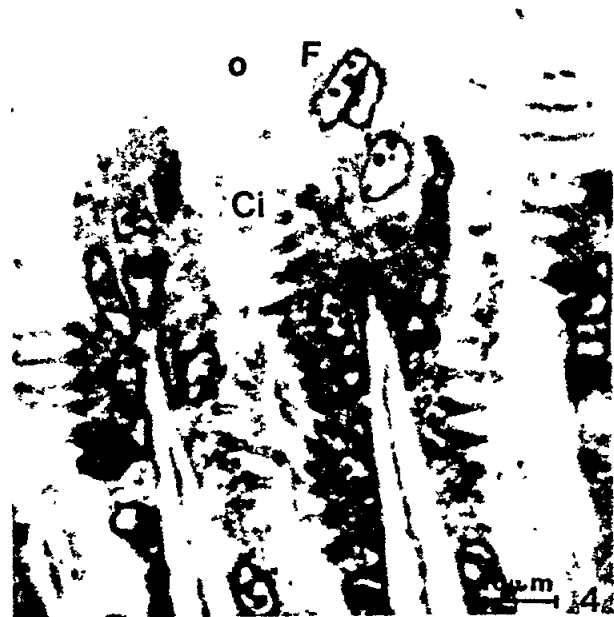
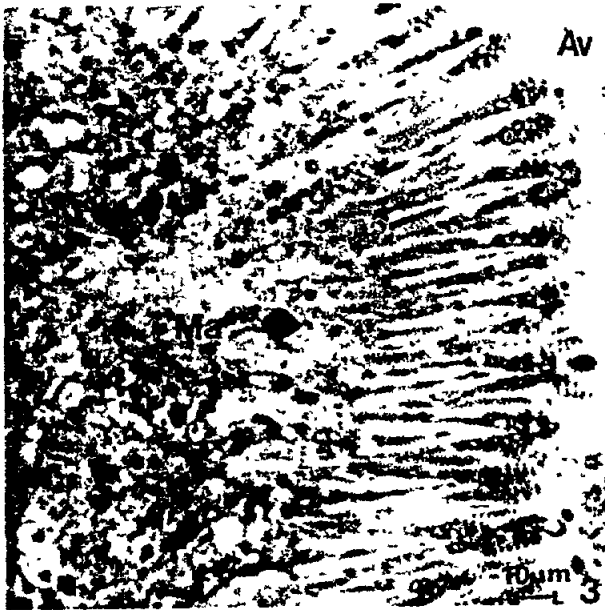
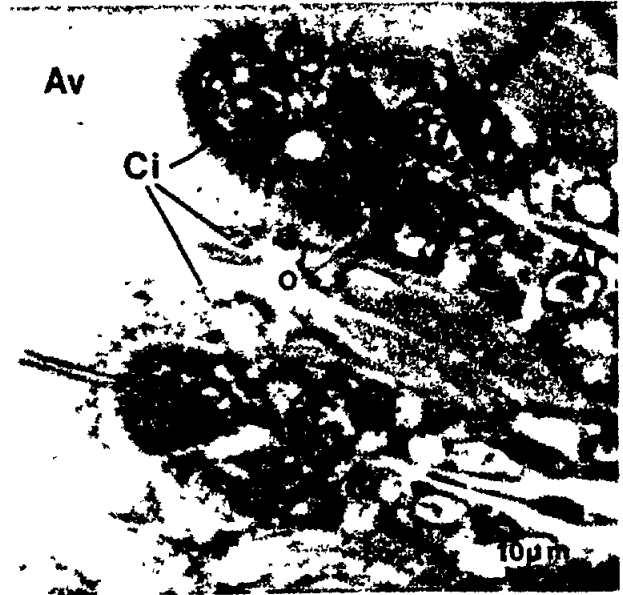


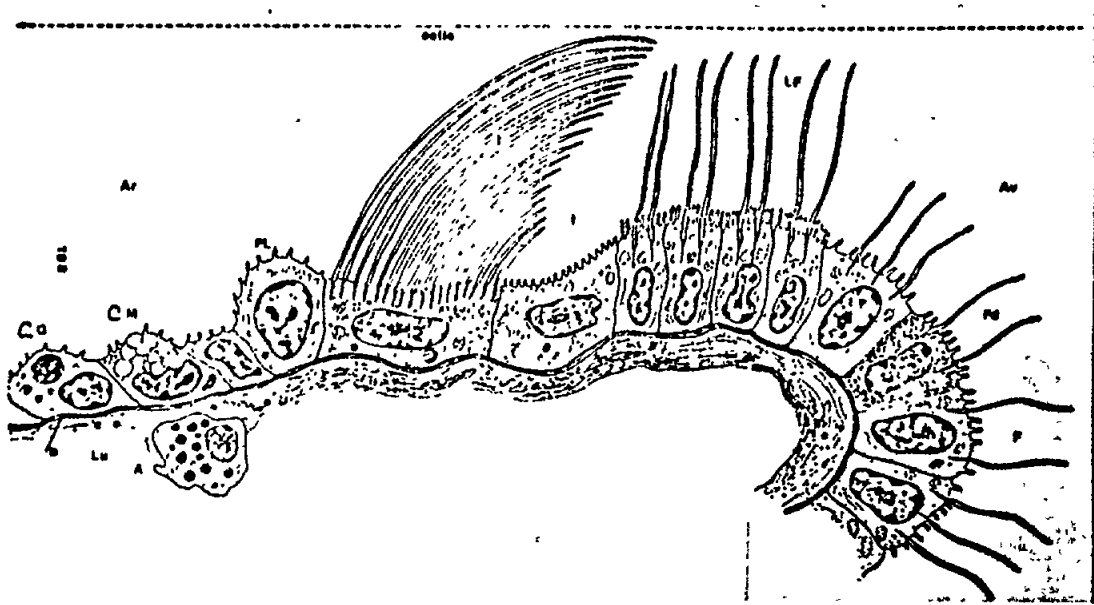
PLANCHE II: Coupes ultrafines de filaments branchiaux de palourdes témoins (9 à 11).

no.8: Shéma d'ensemble du filament branchial; AV = région avant, Ar = région postérieure, F = cellule frontale, Fd = frontale dense, LF = laterofrontale, I = intermédiaire, L = latérale, PL = post-latérale, CM = cellule à mucus, CG = cellule à grains, A = amœbocytes, Lu = lumière du filament, c = conjonctif, b = basale.

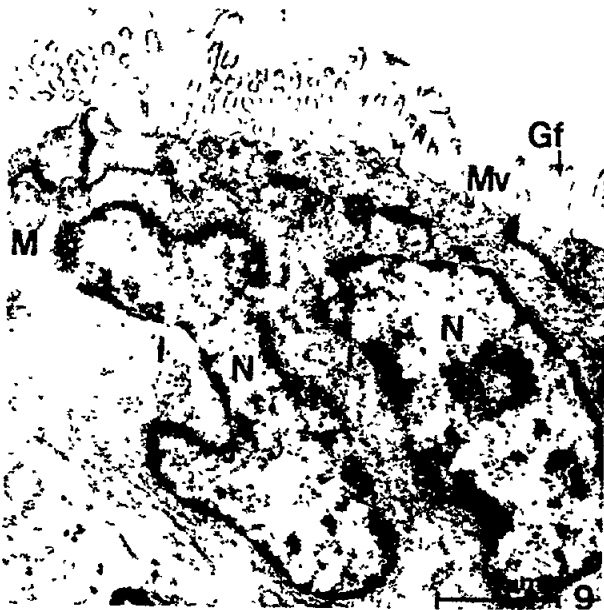
no.9: Vue d'ensemble de cellules intermédiaires(I); Mv = microvillosités, Gf = revêtement granulo-fibrillaire, M = mitochondrie, N = noyau basal volumineux.

no.10: Vue d'ensemble de cellules latéro-frontales (LF); Ci = cils formant une paire, Rc = racine ciliaire, Mv = microvillosités nombreuses, Gf = épais cell-coat, C = cytoplasme, G = appareil de Golgi en saccules concentriques, M = mitochondries nombreuses et à crêtes courtes, N = noyau basal.

no.11: Cellule latérale (L) avec une rangée de cils très longs et nombreux (Ci); Rc = racine ciliaire, C = cytoplasme, M = mitochondries abondantes.



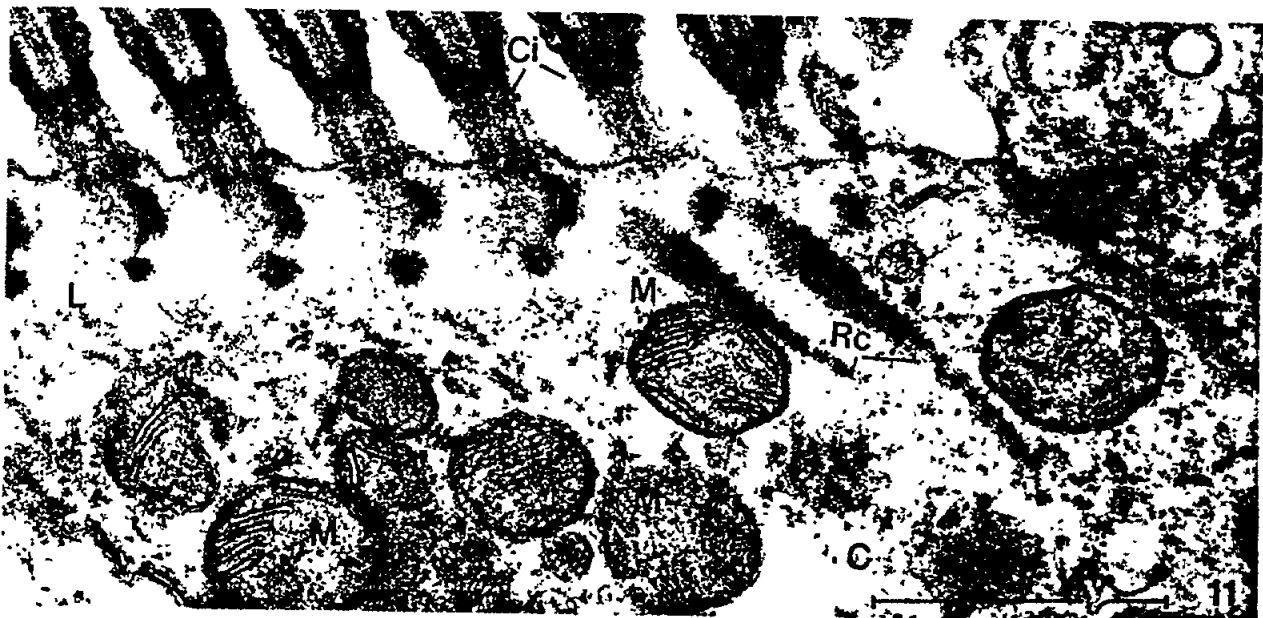
8



9



10



11

PLANCHE III: Coupes ultrafines de cellules branchiales de palourdes polluées à 5 mg Cd l⁻¹.

no.12: Fortes altérations des cellules avec détachement des microvillosités(Mv), dissociation du cell-coat(Gf), mitochondries hypertrophiées aux crêtes altérées(M), prolifération ergastoplasmique(E), augmentation des lipides(L), noyaux(N) à nucléoplasme clair et chromatine(Ch) condensée uniformément marginalisée.

no.13: Détail d'une cellule altérée; micro-villosités(Mv) et cell-coat(Gf) altérés, multiplication des vésicules golgiennes(G), augmentation du nombre des lysosomes(Ly) et de lipides(L), noyau(N) présentant une dégénérescence myelinique(Dm) et à chromatine marginalisée(Ch).

no.14: Cellule latérofrontale(LF); milieu externe(Me), Mv = microvillosités, Gf = revêtement granulo-fibrillaire; à noter, des figures myeliniques (Fm) en cours d'exocytose.

no.15: Cellule lysée se séparant du filament branchial; Me = milieu externe, GF = cell-coat, N = noyau avec dégénérescence myelinique(Dm) et à chromatine entièrement marginalisée(O).

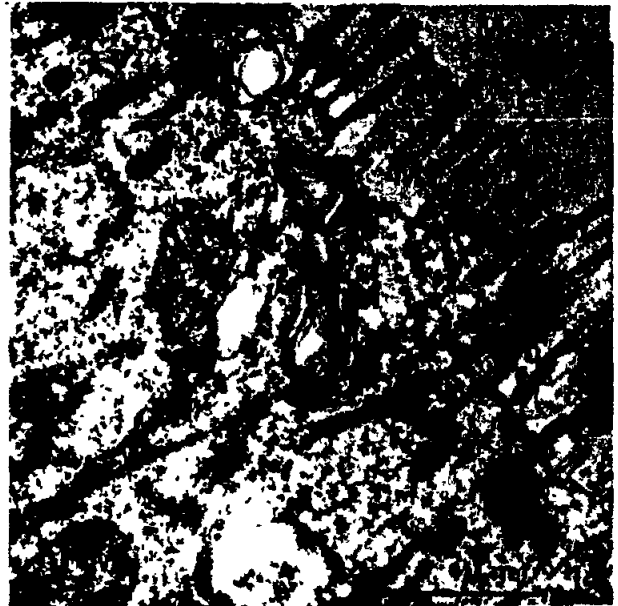
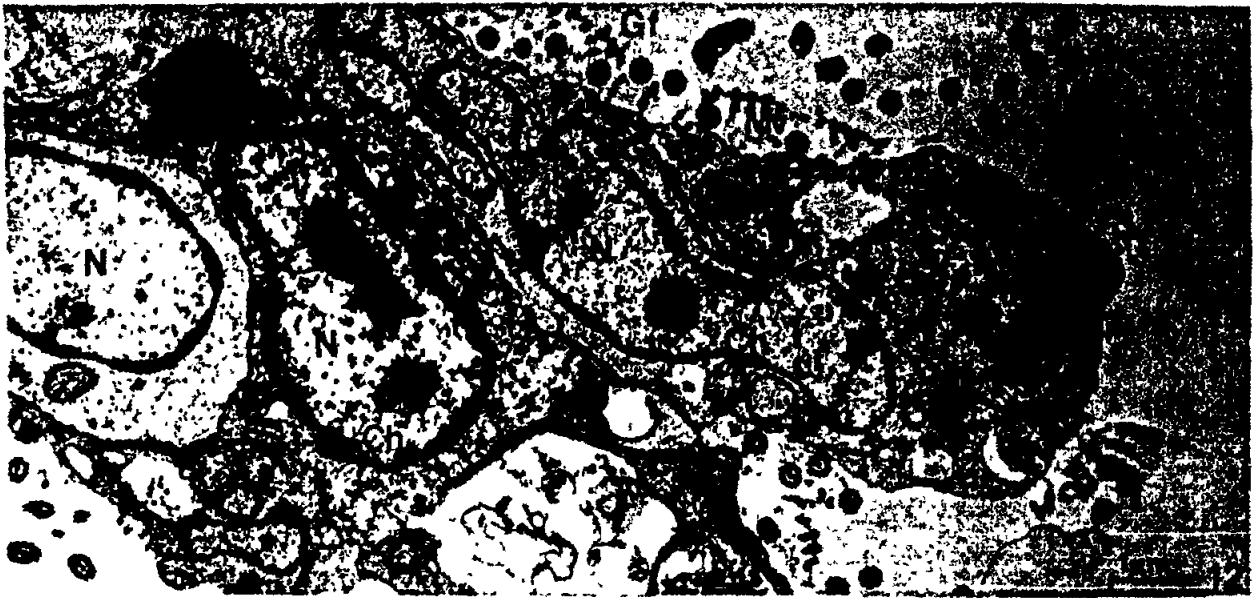


PLANCHE IV: Modificatons ultrastructurales de cellules branchiales de palourdes contaminées à 5 mg Cd l⁻¹.

no.16: Cellule lysée avec prolifération de vésicules golgiennes multiplication de l'ergastoplasme (E), augmentation des lysosomes (Ly), noyau altéré (N).

no.17: Ergastoplasme(E) encerclant des mitochondries (M); presence de nombreux ribosomes(Ri).

no.18: Rmq: 3 stades différents de mitochondries (1.2.3.)
1: mitochondrie altérée, 2: mitochondrie entourée d'ergastoplasme dépourvu de ribosomes (—→), 3: lysosome II(Ly) dégradant des mitochondries, libre dans la cavité branchiale.

no.19: Mitochondries dégradées par des lysosomes II(Ly) épars dans le hyaloplasme.



4. CONCLUSIONS

Le contrôle de la contamination des écosystèmes littoraux par les métaux lourds (Cu, Pb, Cd, Ni, Zn) sur de nombreux cycles annuels a été effectué principalement dans deux zones relativement protégées, la lagune du Brusco et les rades du Parc National de Port-Cros où persistent des activités plaisancières ou de pêche.

C'est pendant l'hiver que la pollution par les métaux apparaît le moins importante, le cas surtout du cadmium, dont les teneurs sont plus faibles dans l'eau, dans les phanérogames, dans les mollusques et dans les sédiments pendant la saison froide.

Si l'on compare les résultats obtenus dans la lagune du Brusco avec les concentrations en métaux trouvés en d'autres secteurs méditerranéens ou océaniques, on observe que nos valeurs sont comparables ou inférieures à celles couramment rencontrées. C'est en particulier le cas des taux de cuivre et de plomb dans le sédiment qui, en moyenne, ne dépasse pas 19 et 38,5 ppm, tandis que dans la mer du Nord des concentrations de 58 ppm de cuivre et 280 ppm de plomb ont été observées (Personne et Uyttersprot, 1975) (tableau IX).

Les concentrations dans l'eau sont inférieures à celles rencontrées dans l'Adriatique en mer du Nord et en Méditerranée (Stirn et al., 1974, Personne et Uyttersprot, 1975, Aubert et al., 1975).

Les teneurs en métaux dans les mollusques sont comparables à celles mesurées par d'autres auteurs; cependant nous avons pu vérifier que le plomb est trouvé en quantités plus faibles que dans les moules étudiées par Fowler et Oregoni (1976) sur les côtes françaises et italiennes de la Méditerranée.

La lagune du Brusco présente un milieu d'une grande qualité biologique, qui a permis de lancer des expériences d'aquaculture à partir de ses eaux. De ce fait, un contrôle régulier de la pollution est indispensable, de même qu'en d'autres secteurs littoraux, en particulier dans les étangs et les estuaires.

Toutefois, les différences rencontrées pour des secteurs voisins et d'un échantillon à l'autre, montrent que les analyses ponctuelles sont insuffisantes pour déterminer la contamination d'un secteur donné. La pollution évolue considérablement et dépend étroitement des facteurs météorologiques, physiques et chimiques. L'étude du milieu doit être complétée obligatoirement par une expérimentation in situ et in vitro.

L'analyse chimique des différents échantillons prélevés mensuellement au cours de deux cycles annuels, dans un bassin expérimental contenant des Mollusques bivalves (Cerastoderma glaucum), nous a permis d'évaluer l'état de pollution ou de contamination du milieu ainsi que d'envisager, par des calculs de corrélations, les relations pouvant exister d'une part entre micropolluants et la température de l'eau, d'autre part entre les divers types de micropolluants.

L'étude d'une chaîne alimentaire courte (eau mollusques fèces) en bassin aménagé nous a permis de déterminer des facteurs de concentrations importants par rapport à l'eau de mer pour les mollusques ainsi que pour leurs fèces alors qu'ils sont faibles entre mollusques et fèces. L'étude des corrélations montre que dans les fèces, la teneur d'un métal dépend de la concentration de chacun des autres métaux. En effet, tous les éléments pris deux à deux présentent une corrélation positive, cette corrélation étant souvent significative.

Tableau IX

Comparaison des concentrations en métaux lourds dans l'eau, la matière biologique et le sédiment de différentes régions.

Location	Sampling	Cu	Cd	Pb	References
		$\mu\text{g l}^{-1}$ for water $\mu\text{g g}^{-1}$ dry weight for biological material and Sediment			
Adriatic Sea	Water	1 - 88	0.5 - 2	2 - 48	Stirn <u>et al.</u> (1974)
North Sea	Water	59	5	58	Personne & Uyttersprot (1975)
Mediterranean Sea	Water	16	1.1	15	Aubert <u>et al.</u> (1975)
Marseilles (France)					
British Isles coastal	<u>Fucus vesiculosus</u>	3.2 - 10.1	1.1 - 1.4	2.1 - 4.0	Preston <u>et al.</u> (1972)
	<u>Porphyra umbilicalis</u>	8.9 - 11.5	0.25 - 0.35	2.7 - 3.1	Preston <u>et al.</u> (1972)
Mediterranean Sea	<u>Cymodocea nodosa</u>	23.2	3.1	18.2	Vicente & Chabert (1980)
(National Park of Port-Cros France)	<u>Monodonta turbinata</u>	40.5	8.7	18.7	Vicente & Chabert (1980)
Mediterranean Sea	<u>Mytilus galloprovincialis</u>	54	1.95	60	Fowler & Oregoni (1976)
Marseilles (France)					
Toulon (France)	<u>Mytilus galloprovincialis</u>	77.4	2.8	66.5	Fowler & Oregoni (1976)
Spezia Fort (Italy)	<u>Mytilus galloprovincialis</u>	6.9 - 33.7	2 - 6.8	13.9 - 44.6	Capelli <u>et al.</u> (1978)
Promontory of Portofino (Italy)	<u>Mytilus galloprovincialis</u>	3.3 - 4.2	0.8 - 1.1	-	Capelli <u>et al.</u> (1976)
British Isles coastal	<u>Patella vulgata</u>	9.9 - 14.4	8.4 - 13.1	7.8 - 7.9	Preston <u>et al.</u> (1972)
North Sea	<u>Patella vulgata</u>	11.0	4.4	3.7	Dutton <u>et al.</u> (1973)
Long Island Bay (U.S.A.)	Sediment	2 - 269	ND - 4.2	24 - 210	Grieg <u>et al.</u> (1977)
North Sea	Sediment	58	-	280	Personne & Uyttersprot (1975)
Mediterranean Sea	Sediment	25.4	2.4	111	Vicente & Chabert (1980)
(National Park of Port-Cros France)					

Des contaminations au laboratoire mettant en jeu le cadmium sous forme de chlorure de cadmium, montrent que cet élément présent dans les eaux du littoral méditerranéen français peut contaminer les chaînes alimentaires et s'accumuler dans des animaux marins d'intérêt économique comme les mollusques Bivalves.

Le but de la contamination de souches phytoplanctoniques était de définir une teneur en cadmium compatible avec un développement convenable de la souche phytoplanctonique de Tetraselmis suecica afin de pouvoir disposer d'une culture contaminée pour alimenter des lots de mollusques bivalves.

A la lumière des deux séries d'expériences réalisées, on peut, dans l'optique d'une contamination d'une chaîne alimentaire courte, envisager l'utilisation de souches algales contaminées à des concentrations se situant dans la fourchette de 0,5 à 1 ppm de cadmium, les concentrations supérieures inhibant la culture.

La concentration de 0,5 ppm semble, elle, stimuler le développement et permet de disposer d'une grande quantité d'algues permettant l'alimentation de nombreux lots expérimentaux de bivalves. Le développement étant rapide, il est possible de lancer plusieurs cultures contaminées et décalées dans le temps, dans le cas d'expériences de longue durée.

Les concentrations utilisées au cours de ces expériences sont celles de toxicités aiguës et non des doses sublétales proches de celles qui peuvent se rencontrer dans les eaux polluées. Ces dernières sont de l'ordre de 5 à 10 $\mu\text{g l}^{-1}$ avec des valeurs pouvant atteindre par exemple 30 $\mu\text{g l}^{-1}$ à Dunkerque (Aubert et al., 1975).

Malgré les fortes doses utilisées dans notre expérience, on constate que le seuil de sensibilité de Tetraselmis suecica se situe au-delà de 1 ppm de cadmium puisque les doses de 0,5 à 1 ppm favorisent plutôt la croissance de la culture. Pour d'autres espèces comme le Dinoflagellé: Prorocentrum micans Prévot (1978), Prévot et Soyer (1978) introduisent du chlorure de cadmium dans la culture, soit en début, soit à l'initiation de la phase exponentielle de croissance. Ils constatent pour des concentrations variant de 5 à 150 $\mu\text{g l}^{-1}$ un ralentissement de la croissance. Pour une concentration de 100 $\mu\text{g l}^{-1}$, l'action du cadmium semble sensible au début de la phase exponentielle, alors que pour les concentrations les plus faibles, elle se manifeste plutôt en fin de phase exponentielle de la culture.

Pour une diatomée comme Skeletonema costatum le seuil de sensibilité se situe à 250 $\mu\text{g l}^{-1}$ (Berland et al. 1977). Enfin, il est intéressant d'observer l'action de divers micropolluants en bassins de simulation situés en pleine mer.

L'introduction de cadmium dans de telles enceintes à des concentrations de 5 à 50 μg favorise la croissance de la biomasse phytoplanctonique sans modifier la composition des espèces de la communauté. Par contre, l'action sur les organismes benthiques s'avère dégradante aux concentrations utilisées qui sont celles des eaux polluées.

Dans le cas d'une contamination chronique d'un bivalve comme la coque par des solutions à 10 et 40 $\mu\text{g l}^{-1}$, celle-ci n'augmente pas la mortalité et n'affecte pas le comportement de l'organisme pendant une période de 3 semaines.

Des expériences de toxicité aiguë sur un autre Bivalve Ruditapes decussatus ont montré outre la détermination des DL 50^{96h}, quel est le niveau de toxicité au niveau physiologique et ultrastructural.

La cinétique de la bioaccumulation du cadmium montre que Ruditapes decussatus doit être classée parmi les espèces à haute affinité pour le cadmium. Ce résultat corrobore les observations en milieu naturel selon lesquelles le cadmium est concentré dans les mollusques plus que dans tout autre phylum et en particulier chez des gastéropodes: Patella vulgata (Peden et al. 1973), Littorina sp. (Leatherland et Burton, 1974), Nucella sp. (Stenner et Nickless, 1974) et des bivalves Pecten maximus, Mytilus edulis et Crassostrea gigas (Frazier, 1979).

Par ailleurs, les palourdes, pour des concentrations de 5 mg Cd l^{-1} accumulent de façon régulièrement croissante le polluant. Cette capacité d'acceptation de l'animal suggère que la palourde serait capable, en réponse à l'agression du polluant, de synthétiser des substances susceptibles d'inhiber ce polluant. Ces substances mériteraient d'être recherchées chez Ruditapes decussatus et pourraient correspondre aux métallothionéïnes décelées pour la

première fois chez le cheval (Margoshes et Vallée, 1957) et retrouvées chez l'huître (Frazier, 1979) et la moule (Noël-Lambot et al., 1978). De telles substances doivent au moins jusqu'à un certain seuil pouvoir protéger l'animal contre les effets toxiques du cadmium; elles sont donc bénéfiques pour lui mais néfastes dans l'écosystème où elles permettent une concentration énorme de polluant.

Inversement, aux fortes concentrations utilisées: 10 mg l^{-1} , le cadmium pénètre très vite, atteint des teneurs très élevées et engendre rapidement la mortalité de tous les individus. Les teneurs en cadmium dans les animaux, au delà d'un certain seuil, n'augmentent plus régulièrement en fonction du temps et de la dose, mais fluctuent. Corrélativement, les teneurs en cadmium dans l'eau de mer atteignent un palier. Donc dans nos conditions expérimentales, les animaux, aux fortes concentrations, ne sont plus capables d'accumuler le polluant. Cette limite ne semble pas liée à la concentration du polluant dans l'animal puisque dans d'autres conditions, température plus élevée, pollution chronique, des quantités de cadmium accumulées bien plus considérables ont été signalées. Elle pourrait résulter d'un ensemble de facteurs synergiques particuliers à nos conditions expérimentales (température basse, dose élevée, temps court...) (Henry et Huang, 1982b).

Cette toxicité rapide du cadmium aux fortes doses et à temps court pourrait correspondre à un dépassement en rapidité de synthèse et quantité de métallothionéines face à l'énorme quantité de polluant trop rapidement accumulé. Ce dépassement pourrait entraîner rapidement la mort de l'animal par altération d'un organe vital.

Dans cette optique, des sites d'accumulation préférentiels du cadmium ont été recherchés dans les palourdes et ont été trouvés d'abord dans les branchies puis dans la masse viscérale (Henry et Huang, 1982a).

L'analyse des modifications physiologiques et structurales conforte cette hypothèse. La sécrétion de mucus, réaction classique à l'irritation d'un animal est en fait un facteur supplémentaire favorisant la pénétration du polluant dans l'animal. Nous avons observé que plus la dose de polluant était forte, plus la quantité de mucus sécrété était importante et en conséquence la pénétration du polluant en était facilitée. Aux doses et temps étudiés (5 mg Cd l^{-1} à 4 jours) les branchies des animaux ont été observées à divers degrés de lyse.

Lorsque nous analysons les stades les moins modifiés par rapport aux branchies témoins, la première modification visible est l'hypertrophie du chondriome. Il est connu que le cadmium inhibe l'activité Na. K. ATPase des mitochondries isolées, interfère avec la phosphorylation oxydative et modifie la synthèse d'ATP (Mustapha et al., 1971). Ceci pourrait expliquer la modification des mitochondries qui sont le site de synthèse de l'ATP. Nous avons observé un processus d'autophagie rappelant les phénomènes observés en cas d'anoxie (Glinsmann et Ericsson, 1966). Dans un premier temps, les mitochondries hypertrophiées sont enfermées dans des lamelles ergastoplasmiques. Ces lamelles perdent leurs ribosomes et le réticulum endoplasmique devient lisse. La prolifération des lysosomes primaires dans ces cellules, suggère que les vacuoles autophagiques ou phagosomes précédemment formées fusionnent avec les lysosomes primaires émis par les saccules golgiens, pour donner un phagolysosome où les mitochondries sont classiquement dégradées.

Il serait intéressant de placer à nouveau les palourdes en milieu pollué afin de constater si, à ce stade, les phénomènes toxiques sont réversibles. Lorsque l'altération des filaments branchiaux est à un stade plus avancé, toute une série de modifications ultra-structurales drastiques (lyse nucléaire, dégénérescence myélinique...) engendre le décrochement des cellules de l'épithélium et progressivement la lyse de celui-ci. L'animal ne pourra alors plus survivre à la lyse de ses branchies.

5. BIBLIOGRAPHIE

- Afnor (1976), Essais des eaux. Dosage de dix éléments métalliques par spectrophotométrie d'absorption atomique. Norme expérimentale. T. 90-112:1-9.
- Aubert, M., J. Aubert, M. Gauthier (1975), Enquête nationale sur l'état sanitaire des zones marines côtières. 3. Mer Méditerranée. R.N.O., 1-138.
- Augier, H., D. Chabert et N. Vicente (1980), Le port de Porquerolles (Iles d'Hyères, Méditerranée, France). II. Contamination par les métaux lourds. Travaux Sci.Part Nation.Port-Cros, Fr., 6:253-285.
- Berland, B.F., D.J. Bonin, O.J. Guerin-Ancey, V. I. Kapkov et D.P. Arlhac (1977), Action des métaux lourds à des doses sublétales sur les caractéristiques de la croissance chez la diatomée: Skeletonema costatum, Marine Biology, 42:17-30.
- Carpene, E. et S.G. Georges (1981), Absorption of cadmium by gills of Mytilus edulis L. Molecular physiology, 1:23-24.
- Cétama, G. (1975), Analyses des traces métalliques dans l'eau de mer. A. Méthode par absorption atomique avec flamme après extraction. Manuel de méthodes de prélèvements et d'analyses. 2. Micropolluants organiques et minéraux, R.N.O.: 55-60.
- Chabert, D. (1984), Bioaccumulation du cadmium chez un mollusque bivalve: Cerastoderma glaucum (Poiret 1789), après contamination. Vie Marine. 6:57-61.
- Chabert, D. et N. Vicente (1981), Pollution chimique par les métaux lourds et les composés organochlorés d'un milieu lagunaire (lagune du Brusq, Méditerranée, France), Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):323-334.
- Chabert, D. et N. Vicente (1982a), Contamination par les métaux lourds (Cu, Pb, Cd) d'un secteur marin lagunaire (lagune du Brusq. Var - France). 1. Contamination de l'eau, de la matière biologique et du sédiment durant un cycle annuel, Vie Marine, 4:80-91.
- Chabert, D. et N. Vicente (1982b), Transfert de métaux de l'organisme aux fèces d'un mollusque bivalve Cerastoderma glaucum, (Poiret 1789). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):145-150.
- Chabert, D., N. Vicente et W. Huang (1983), La pollution par les métaux lourds dans les rades du Parc National de Port-Cros. II. Contrôle pluriannuel. Trav.Sci.Parc Nation.Port-Cros, Fr., 9:17-34.

- Charlou, J.L. (1976), Analyse de traces métalliques par spectrophotométrie d'absorption atomique dans les sédiments marins. In: Manuel de méthodes de prélèvements et d'analyses. 2. Micropolluants organiques et minéraux. R.N.O., 85-101.
- Chassard-Bouchaud, C. (1980), Effets de la température sur la bioaccumulation du cadmium par l'écrevisse Pontastacus leptodactylus. Microanalyse par spectrographie des rayons X et par émission ionique secondaire. C.R.Acad.Sc.Paris. 290:347-350.
- Cornet, C. (1982), Effets de la contamination accidentelle par le cadmium d'un mollusque bivalve endogé méditerranéen, la palourde Venerupis decussata L. toxicité, bioaccumulation et altération structurales. D.E.A. d'Ecologie Méditerranéen Univ. Aix-Marseille III:1-30.
- Cox, D.R. (1972), Regression models and life tables (with discussion). J.Roy.Statist.Soc., B. 34:187-197.
- Fowler, S.W. et B. Oregioni (1976), Trace metals in mussels from the N.W. Mediterranean Marine Pollution Bulletin, 7:26-29.
- Frazier, J.M. (1979), Bioaccumulation of cadmium in marine organisms. Environ.Health Persp., 28:75-79.
- Glinzmann, W.H. et J.L.E. Ericsson (1966), Observation on the subcellular organization of hepatic parachymal cells (Evolution of reversible alterations induced by hypoxia). Lab.Invest., 15:762.
- Henry, M. et W. Huang (1982a), Toxicité, bioaccumulation et répartition tissulaire du cadmium chez la palourde Venerupis decussata après contamination accidentelle in vitro. 17^e European Marine Biology Symposium.
- Henry, M. et W. Huang (1982b), Toxicité et bioaccumulation du cadmium chez la palourde Venerupis decussata en fonction des facteurs temps, concentration et température. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982).
- Henry, M., N. Vicente et C. Cornet (1981), Analyse ultrastructurale du filament branchial d'un mollusque bivalve: Cerastoderma glaucum, Poiret, 1789. Association particulière avec des microorganismes. Haliotis, 11:101-114.
- Jackim, E., G. Morrison et R. Steele (1977), Effects of environment factors on radiocadmium uptake by four species of marine bivalves. Mar.Biol. 40:303-308.
- Johansson, C.G. (1975), Digestion methods for the determination of the total content of heavy metals. In: Manual of methods in aquatic environment research. Part. 1. Methods for detection, measurement and monitoring of water pollution. FAO Fisheries Technical Paper., 137:200.
- Leatherland, T.M., J.D. Burton (1974), The occurrence of some trace metals in coastal organisms with particular reference to the Solent region. J.Mar.Biol.Assoc. UK, 54:457-468.
- Margoshes, M., B.L. Vallee (1957), A cadmium protein from equine kidney cortex. J. Ann. Chem. Soc., 79:4813-4814.

- Mustapha, M.G., C.E. Cross et W.S. Tyler (1971), Interferences of cadmium ion with oxydative metabolism macrophages. Archs Intern.Med., 127:1050-1058.
- Noel-Lambot, F., J.M. Bouquegneau, J.M. Frankenne, A. Distèche (1978), Le rôle des métallothionéines dans le stockage des métaux lourds chez les animaux marins Rev.Int.Oceanogr.Med., 49:13-20.
- Peden, J.D., H.H. Crothers, C.E. Waterfall, J. Beasley (1973), Heavy metals in Somerset marine organisms. Mar.Pollut.Bull., 4:7-9.
- Personne, G. et G. Uyttersprot (1975), The influence of inorganic and organic pollutants on the rate of reproduction of a marine hypotrichous ciliate: Euphotes vannus Muller. Rev.Intern.Oceanogr.Med., 37-38:125-151.
- Preston, A., D.F. Jefferies, J.W.R. Dutton, B.R. Harvey and A.K. Stecle (1972), British Isle coastal waters: the concentrations of selected heavy metals in sea water suspended water and biological indicators. A pilot survey. Environ.Pollut., 3:69-82.
- Prevot, P. (1978), Sensibilité au cadmium d'un Dinoflagelle libre: Prorocentrum micans E., Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):347-350.
- Prevot, P. et M.O. Soyer (1978), Action du cadmium sur un Dinoflagelle libre: Prorocentrum micans E.,: croissance, absorption du cadmium et modifications cellulaires, C.R.Acad.Sc.Paris, 287:833-836.
- Stenner, R.D., G. Nickless (1974), Absorption of cadmium, copper and zinc by dog whelks in the Bristol Channel, Nature, 247:198-199.
- Stirn, J., A. Avein, J. Cenceli, M. Dorer, S. Gomiscek, S. Dueder, A. Malej, D. Meischner, I. Nozina, J. Paul and P. Tusnik (1974), Pollution problems of the Adriatic sea: an interdisciplinary approach. Rev.Intern.Oceanogr.Med., 35-36:21-78.
- Vicente, N. et D. Chabert (1981), La pollution par les métaux lourds dans les rades du Parc National de Port-Cros. I - Etude préliminaire. Trav.Sci.Parc Nation.Port-Cros. Fr., 7:25-34.
- Vicente, N., A. Riva et D. Ferrat (1984), Contamination d'une culture phytoplanctonique Tetraselmis suecica, Stein par le chlorure de cadmium. Vie Marine, 6:49-55.

PUBLICATIONS OF THE MAP TECHNICAL REPORTS SERIES

- No. 1 UNEP/IOC/WMO: Baseline studies and monitoring of oil and petroleum hydrocarbons in marine waters (MED POL I). MAP Technical Reports Series No. 1. UNEP, Athens 1986 (96 pages) (parts in English, French or Spanish only).
- No. 2 UNEP/FAO: Baseline studies and monitoring of metals, particularly mercury and cadmium, in marine organisms (MED POL II). MAP Technical Reports Series No. 2. UNEP, Athens 1986 (220 pages) (parts in English, French or Spanish only).
- No. 3 UNEP/FAO: Baseline studies and monitoring of DDT, PCBs and other chlorinated hydrocarbons in marine organisms (MED POL III). MAP Technical Reports Series No. 3. UNEP, Athens 1986 (128 pages) (parts in English, French or Spanish only).
- No. 4 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 (118 pages) (parts in English, French or Spanish only).
- No. 5 UNEP/FAO: Research on the effects of pollutants on marine communities and ecosystems (MED POL V). MAP Technical Reports Series No. 5. UNEP, Athens 1986 (146 pages) (parts in English or French only).
- No. 6 UNEP/IOC: Problems of coastal transport of pollutants (MED POL VI). MAP Technical Reports Series No. 6. UNEP, Athens 1986 (100 pages) (English only).
- No. 7 UNEP/WHO: Coastal water quality control (MED POL VII). MAP Technical Reports Series No. 7. UNEP, Athens 1986 (426 pages) (parts in English or French only).
- No. 8 UNEP/IAEA/IOC: Biogeochemical studies of selected pollutants in the open waters of the Mediterranean (MED POL VIII). MAP Technical Reports Series No. 8. UNEP, Athens 1986 (42 pages) (parts in English or French only).
- No. 8 Add. UNEP: Biogeochemical studies of selected pollutants in the open waters of the Mediterranean (MED POL VIII). Addendum, Greek Oceanographic Cruise 1980. MAP Technical Reports Series No. 8, Addendum. UNEP, Athens 1986 (66 pages) (English only).
- No. 9 UNEP: Co-ordinated Mediterranean pollution monitoring and research programme (MED POL - PHASE I). Final report. 1975- 1980. MAP Technical Reports Series No. 9. UNEP, Athens 1986 (276 pages) (English only).
- No. 10 UNEP: Research on the toxicity, persistence, bioaccumulation, carcinogenicity and mutagenicity of selected substances (Activity G). Final reports on projects dealing with toxicity (1983-85). MAP Technical Reports Series No. 10. UNEP, Athens 1987 (118 pages) (English only).

- No. 11 UNEP: Rehabilitation and reconstruction of Mediterranean historic settlements. Documents produced in the first stage of the Priority Action (1984-1985). MAP Technical Reports Series No. 11. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1986 (158 pages) (parts in English or French only).
- No. 12 UNEP: Water resources development of small Mediterranean islands and isolated coastal areas. Documents produced in the first stage of the Priority Action (1984-1985). MAP Technical Reports Series No. 12. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (162 pages) (parts in English or French only).
- No. 13 UNEP: Specific topics related to water resources development of large Mediterranean islands. Documents produced in the second phase of the Priority Action (1985-1986). MAP Technical Reports Series No. 13. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (162 pages) (parts in English or French only).
- No. 14 UNEP: Experience of Mediterranean historic towns in the integrated process of rehabilitation of urban and architectural heritage. Documents produced in the second phase of the Priority Action (1986). MAP Technical Reports Series No. 14. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (500 pages) (parts in English or French only).
- No. 15 UNEP: Environmental aspects of aquaculture development in the Mediterranean region. Documents produced in the period 1985- 1987. MAP Technical Reports Series No. 15. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (101 pages) (English only).
- No. 16 UNEP: Promotion of soil protection as an essential component of environmental protection in Mediterranean coastal zones. Selected documents (1985-1987). MAP Technical Reports Series No. 16. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (424 pages) (parts in English or French only).
- No. 17 UNEP: Seismic risk reduction in the Mediterranean region. Selected studies and documents (1985-1987). MAP Technical Reports Series No. 17. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (247 pages) (parts in English or French only).
- No. 18 UNEP/FAO/WHO: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by mercury and mercury compounds. MAP Technical Reports Series No. 18. UNEP, Athens 1987 (354 pages) (English and French).
- No. 19 UNEP/IOC: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by petroleum hydrocarbons. MAP Technical Reports Series No. 19. UNEP, Athens 1988 (130 pages) (English and French).

- No. 20 UNEP/WHO: Epidemiological studies related to Environmental Quality Criteria for bathing waters, shellfish-growing waters and edible marine organisms (Activity D). Final report on project on relationship between microbial quality of coastal seawater and health effects (1983-86). MAP Technical Reports Series No. 20. UNEP, Athens 1988 (156 pages) (English only).
- No. 21 UNEP/UNESCO/FAO: Eutrophication in the Mediterranean Sea: Receiving Capacity and Monitoring of Long term Effects. MAP Technical Reports Series No. 21. UNEP, Athens 1988 (200 pages) (parts in English or French only).
- No. 22 UNEP/FAO: Study of ecosystem modifications in areas influenced by pollutants (Activity I). MAP Technical Reports Series No. 22. UNEP, Athens 1988 (146 pages) (parts in English or French only).
- No. 23 UNEP: National Monitoring programme of Yugoslavia, Report for 1983-1986. MAP Technical Reports Series No. 23. UNEP, Athens 1988 (223 pages) (English only).
- No. 24 UNEP/FAO: Toxicity, persistence and bioaccumulation of selected substances to marine organisms (Activity G). MAP Technical Reports Series No. 24. UNEP, Athens 1988 (122 pages) (parts in English or French only).
- No. 25 UNEP: The Mediterranean Action plan in a Functional Perspective: A Quest for Law and Policy. MAP Technical Reports Series No. 25. UNEP, Athens 1988 (105 pages) (English only).
- No. 26 UNEP/IUCN: Directory of Marine and Coastal Protected Areas in the Mediterranean Region - part I Sites of biological and ecological value. MAP Technical Reports Series No. 26. UNEP, Athens 1989 (195 pages) (English only).
- No. 27 UNEP: Implications of Expected Climate Changes in the Mediterranean Region: An Overview. MAP Technical Reports Series No. 27. UNEP, Athens 1989 (52 pages) (English only).
- No. 28 UNEP: State of the Mediterranean Marine Environment. MAP Technical Reports Series No. 28. UNEP, Athens 1989 (221 pages) (English only).
- No. 29 UNEP: Bibliography on Effects of Climatic Change and related topics. MAP Technical Reports Series No. 29. UNEP, Athens 1989 (143 pages) (English only).
- No. 30 UNEP: Meteorological and Climatological Data from Surface and Upper Measurements for the Assessment of Atmospheric Transport and Deposition of Pollutants in the Mediterranean Basin: A Review. MAP Technical Reports Series No. 30. UNEP, Athens, 1989 (137 pages) (English only).
- No. 31 UNEP/WMO: Airborne Pollution of the Mediterranean Sea. Report and Proceedings of a WMO/UNEP Workshop. MAP Technical Reports Series No. 31. UNEP, Athens 1989 (243 pages) (parts in English or French only).

PUBLICATIONS "MAP TECHNICAL REPORTS SERIES"

- No. 1 PNUE/COI/OMM: Etudes de base et surveillance continue du pétrole et des hydrocarbures contenus dans les eaux de la mer (MED POL I). MAP Technical Reports Series No. 1. UNEP, Athens 1986 (96 pages) (parties en anglais, français ou espagnol seulement).
- No. 2 PNUE/FAO: Etudes de base et surveillance continue des métaux, notamment du mercure et du cadmium, dans les organismes marins (MED POL II). MAP Technical Reports Series No. 2. UNEP, Athens 1986 (220 pages) (parties en anglais, français ou espagnol seulement).
- No. 3 PNUE/FAO: Etudes de base et surveillance continue du DDT, des PCB et des autres hydrocarbures chlorés contenus dans les organismes marins (MED POL III). MAP Technical Reports Series No. 3. UNEP, Athens 1986 (128 pages) (parties en anglais, français ou espagnol seulement).
- No. 4 PNUE/FAO: Recherche sur les effets des polluants sur les organismes marins et leurs peuplements (MED POL IV). MAP Technical Reports Series No. 4. UNEP, Athens 1986 (118 pages) (parties en anglais, français ou espagnol seulement).
- No. 5 PNUE/FAO: Recherche sur les effets des polluants sur les communautés et écosystèmes marins (MED POL V). MAP Technical Reports Series No. 5. UNEP, Athens 1986 (146 pages) (parties en anglais ou français seulement).
- No. 6 PNUE/COI: Problèmes du transfert des polluants le long des côtes (MED POL VI). MAP Technical Reports Series No. 6. UNEP, Athens 1986 (100 pages) (anglais seulement).
- No. 7 PNUE/OMS: Contrôle de la qualité des eaux côtières (MED POL VII). MAP Technical Reports Series No. 7. UNEP, Athens 1986 (426 pages) (parties en anglais ou français seulement).
- No. 8 PNUE/AIEA/COI: Etudes biogéochimiques de certains polluants au large de la Méditerranée (MED POL VIII). MAP Technical Reports Series No. 8. UNEP, Athens 1986 (42 pages) (parties en anglais ou français seulement).
- No. 8 Add. PNUE: Etudes biogéochimiques de certains polluants au large de la Méditerranée (MED POL VIII). Addendum, Croisière Océanographique de la Grèce 1980. MAP Technical Reports Series No. 8, Addendum. UNEP, Athens 1986 (66 pages) (anglais seulement).
- No. 9 PNUE: Programme coordonné de surveillance continue et de recherche en matière de pollution dans la Méditerranée (MED POL - PHASE I). Rapport final. 1975 - 1980. MAP Technical Reports Series No. 9. UNEP, Athens 1986 (276 pages) (anglais seulement).

- No. 10 PNUE: Recherches sur la toxicité, la persistance, la bioaccumulation, la cancérogénicité et la mutagénicité de certaines substances (Activité G). Rapports finaux sur les projets ayant trait à la toxicité (1983-85). MAP Technical Reports Series No. 10. UNEP, Athens 1987 (118 pages) (anglais seulement).
- No. 11 PNUE: Réhabilitation et reconstruction des établissements historiques méditerranéens. Textes rédigés au cours de la première phase de l'action prioritaire (1984-1985). MAP Technical Reports Series No. 11. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1986 (158 pages) (parties en anglais ou français seulement).
- No. 12 PNUE: Développement des ressources en eau des petites îles et des zones côtières isolées méditerranéennes. Textes rédigés au cours de la première phase de l'action prioritaire (1984-1985). MAP Technical Reports Series No. 12. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (162 pages) (parties en anglais ou français seulement).
- No. 13 PNUE: Thèmes spécifiques concernant le développement des ressources en eau des grandes îles méditerranéennes. Textes rédigés au cours de la deuxième phase de l'action prioritaire (1985-1986). MAP Technical Reports Series No. 13. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (162 pages) (parties en anglais ou français seulement).
- No. 14 PNUE: L'expérience des villes historiques de la Méditerranée dans le processus intégré de réhabilitation du patrimoine urbain et architectural. Documents établis lors de la seconde phase de l'Action prioritaire (1986). MAP Technical Reports Series No. 14. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (500 pages) (parties en anglais ou français seulement).
- No. 15 PNUE: Aspects environnementaux du développement de l'aquaculture dans la région méditerranéenne. Documents établis pendant la période 1985-1987. MAP Technical Reports Series No. 15. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (101 pages) (anglais seulement).
- No. 16 PNUE: Promotion de la protection des sols comme élément essentiel de la protection de l'environnement dans les zones côtières méditerranéennes. Documents sélectionnés (1985-1987). MAP Technical Reports Series No. 16. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (424 pages) (parties en anglais ou français seulement).
- No. 17 PNUE: Réduction des risques sismiques dans la région méditerranéenne. Documents et études sélectionnés (1985-1987). MAP Technical Reports Series No. 17. UNEP, Priority Actions Programme, Regional Activity Centre, Split 1987 (247 pages) (parties en anglais ou français seulement).
- No. 18 PNUE/FAO/OMS: Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par le mercure et les composés mercuriels. MAP Technical Reports Series No. 18. UNEP, Athens 1987 (354 pages) (anglais et français).

- No. 19 PNUE/COI: Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par les hydrocarbures de pétrole. MAP Technical Reports Series No. 19. UNEP, Athens 1988 (130 pages) (anglais et français).
- No. 20 PNUE/OMS: Etudes épidémiologiques relatives aux critères de la qualité de l'environnement pour les eaux servant à la baignade, à la culture de coquillages et à l'élevage d'autres organismes marins comestibles (Activité D). Rapport final sur le projet sur la relation entre la qualité microbienne des eaux marines côtières et les effets sur la santé (1983-86). MAP Technical Reports Series No. 20. UNEP, Athens 1988 (156 pages) (anglais seulement).
- No. 21 PNUE/UNESCO/FAO: Eutrophisation dans la mer Méditerranée: capacité réceptrice et surveillance continue des effets à long terme. MAP Technical Reports Series No. 21. UNEP, Athens 1988 (200 pages) (parties en anglais ou français seulement).
- No. 22 PNUE/FAO: Etude des modifications de l'écosystème dans les zones soumises à l'influence des polluants (Activité I). MAP Technical Reports Series No. 22. UNEP, Athens 1988 (146 pages) (parties en anglais ou français seulement).
- No. 23 PNUE: Programme national de surveillance continue pour la Yougoslavie, Rapport pour 1983-1986. MAP Technical Reports Series No. 23. UNEP, Athens 1988 (223 pages) (anglais seulement).
- No. 24 PNUE/FAO: Toxicité, persistance et bioaccumulation de certaines substances vis-à-vis des organismes marins (Activité G). MAP Technical Reports Series No. 24. UNEP, Athens 1988 (122 pages) (parties en anglais ou français seulement).
- No. 25 PNUE: Le plan d'action pour la Méditerranée, perspective fonctionnelle; une recherche juridique et politique. MAP Technical Reports Series No. 25. UNEP, Athens 1988 (105 pages) (anglais seulement).
- No. 26 PNUE/UICN: Répertoire des aires marines et côtières protégées de la Méditerranée. MAP Technical Reports Series No. 26. UNEP, Athens 1989 (196 pages) (anglais seulement).
- No. 27 PNUE: Implications des modifications climatiques prévues dans la région méditerranéenne: une vue d'ensemble. MAP Technical Reports Series No. 27. UNEP, Athens 1989 (52 pages) (anglais seulement).
- No. 28 PNUE: Etat du milieu marin en Méditerranée. MAP Technical Reports Series No. 28. UNEP, Athens 1989 (225 pages) (anglais seulement).
- No. 29 PNUE: Bibliographie sur les effets des modifications climatiques et sujets connexes. MAP Technical Reports Series No. 29. UNEP, Athens 1989 (143 pages) (anglais seulement).

- No. 30 PNUE: Données météorologiques et climatologiques provenant de mesures effectuées dans l'air en surface et en altitude en vue de l'évaluation du transfert et du dépôt atmosphériques des polluants dans le Bassin méditerranéen: un compte rendu. MAP Technical Reports Series No. 30. UNEP, Athens 1989 (137 pages) (anglais seulement).
- No. 31 PNUE/OMM: Pollution par voie atmosphérique de la mer Méditerranée. Rapport et actes des Journées d'étude OMM/PNUE. MAP Technical Reports Series No. 31. UNEP, Athens 1989 (243 pages) (parties en anglais ou français seulement).