



MEDITERRANEAN ACTION PLAN
MED POL

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME



FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS

ASSESSMENT OF THE STATE OF POLLUTION OF THE MEDITERRANEAN SEA
BY ORGANOHALOGEN COMPOUNDS

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

MAP Technical Reports Series No. 39

In cooperation with



WHO



IAEA

UNEP
Athens, 1990

Note: The designations employed and the presentation of the material in this document do not imply the expression of any opinion whatsoever on the part of UNEP, FAO, WHO or IAEA concerning the legal status of any State, Territory, city or area, or of its authorities, or concerning the delimitation of their frontiers of boundaries.

Note: Les appellations employées dans ce document et la présentation des données qui y figurent n'impliquent de la part du PNUE, de la FAO, de l'OMS ou de l'AIEA aucune prise de position quant au statut juridique des Etats, territoires, villes ou zones, ou de leurs autorités, ni quant au tracé de leurs frontières ou limites.

For bibliographic purposes this volume may be cited as:

UNEP/FAO/WHO/IAEA: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by organohalogen compounds. MAP Technical Reports Series No. 39. UNEP, Athens, 1990.

Pour des fins bibliographiques, citer le présent volume comme suit:

PNUE/FAO/OMS/AIEA: Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par les composés organohalogénés. MAP Technical Reports Series No. 39. UNEP, Athens, 1990.

This volume is the thirty-ninth issue of the Mediterranean Action Plan Technical Reports 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-neuvième 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 Mediterranean States meeting in Barcelona in 1975, adopted an Action Plan for the Protection of the Mediterranean Sea against pollution. The legal framework for this co-operative regional programme is the Convention for the Protection of the Mediterranean Sea against pollution (also known as Barcelona Convention) and its related protocols which has been ratified by 17 Mediterranean states and the European Economic Community. So far, four protocols have been adopted and entered into force one of them being the Protocol for the Protection of the Mediterranean Sea against pollution from Land-based Sources (LBS protocol).

The MED POL programme, is the scientific/technical component of the Mediterranean Action Plan and is concerned with assessing and evaluating the environmental problems, The environmental assessment undertaken, provides a basis for assisting national policy makers to manage their natural resources in a more effective and sustainable manner.

The specific objectives of the MED POL programme are designed to provide the Contracting Parties to the Barcelona Convention, inter alia, with:

- information required for the implementation of the Convention and 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.

One of the basic components of the MED POL programme is the implementation of the LBS protocol according to which Contracting Parties undertake to eliminate pollution from land-based sources by the substances listed in Annex I to the Protocol. Assessment documents have already been prepared and recommendations adopted for mercury and mercury compounds, cadmium and cadmium compounds, used lubricating oils, organochlorine compounds and organotin compounds. Assessment documents are already under preparation for the remaining groups of substances of Annex I, i.e.:

- organophosphorus compounds
- persistent synthetic materials which may float, sink or remain in suspension
- carcinogenic, teratogenic or mutagenic substances
- radioactive substances

The present document on the assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by organohalogen compounds was prepared by the Coordinating Unit for the Mediterranean Action Plan, in close cooperation with FAO, WHO and IAEA. It was presented to the Joint Meeting of the Scientific and Technical Committee and the Socio-Economic Committee (Athens, 26-30 June 1989) as document UNEP(OCA)/MED WG.3/Inf.6. Based on this assessment document, a set of recommendations on organohalogen compounds was adopted by the Sixth Ordinary Meeting of the Contracting Parties to the Convention for the Protection of the Mediterranean Sea against pollution and its related protocols (Athens, 3-6 October, 1989).

INTRODUCTION

La réunion d'Etats méditerranéens tenue à Barcelone en 1975 a adopté un Plan d'action pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution. Le cadre juridique de ce programme de coopération régionale consiste en la Convention pour la protection de la mer Méditerranée contre la pollution (connue également comme Convention de Barcelone) avec les protocoles y relatifs qui a été ratifiée par 17 Etats méditerranéens et la Communauté économique européenne. Jusqu'à ce jour, quatre protocoles ont été adoptés et sont entrés en vigueur; l'un d'eux est le protocole relatif à la protection de la mer Méditerranée contre la pollution d'origine tellurique.

Le programme MED POL est la composante scientifique/technique du Plan d'action pour la Méditerranée et vise à évaluer les problèmes de l'environnement. L'évaluation de l'environnement qui est entreprise fournit une base permettant d'aider les décideurs nationaux à gérer leurs ressources nationales d'une manière plus efficace et judicieuse.

Les objectifs spécifiques du programme MED POL sont destinés à procurer notamment aux Parties contractantes à la Convention de Barcelone:

- les renseignements nécessaires pour l'application de la Convention et de ses protocoles;
- des indicateurs et une évaluation de l'efficacité des mesures de protection prises en vertu de la Convention et de ses protocoles;
- des renseignements scientifiques susceptibles d'aboutir à des révisions et modifications des dispositions concernées de la Convention et des protocoles et de permettre la formulation de protocoles supplémentaires;
- des renseignements pouvant servir à formuler des décisions de gestion au niveau national, bilatéral et multilatéral qui soient respectueuses de l'environnement et essentielles à la poursuite du développement socio-économique de la région méditerranéenne sur une base judicieuse.

L'une des composantes fondamentales du programme MED POL consiste en l'application du Protocole tellurique conformément auquel les Parties contractantes s'engagent à éliminer la pollution d'origine tellurique par les substances énumérées à l'annexe I au dit Protocole. Des documents d'évaluation ont déjà été établis et des recommandations adoptées pour le mercure et les composés de mercure, pour le cadmium et les composés de cadmium, pour les huiles lubrifiantes usées, pour les composés organohalogénés et pour les composés organostanniques. Des documents d'évaluation sont déjà en cour d'élaboration pour les groupes restants de substances de l'annexe I, à savoir:

- les composés organophosphorés
- matières synthétiques persistantes qui peuvent flotter, couler ou rester en suspension
- substances cancérigènes, tératogènes ou mutagènes
- substances radioactives

Le présent document sur l'évaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par les composés organohalogénés a été établi par l'Unité de coordination du Plan d'action pour la Méditerranée, en étroite coopération avec la FAO, l'OMS et l'AIEA. Il a été présenté à la réunion conjointe du Comité scientifique et technique et du Comité socio-économique (Athènes, 26-30 juin 1989) sous la cote UNEP(OCA)/MED WG.3/Inf.6. Sur la base de ce document d'évaluation, un ensemble de recommandations sur les composés organohalogénés ont été adoptées par la Sixième réunion ordinaire des Parties contractantes à la Convention pour la protection de la Méditerranée contre la pollution et aux Protocoles y relatifs (Athènes, 3-6 octobre 1989).

Table of contents/Table des matières

First part - English version

	<u>Page No.</u>
BACKGROUND	1
1. INTRODUCTION	2
2. GENERAL FACTS ON ORGANOHALOGEN COMPOUNDS	3
2.1 DDT and its metabolites	3
2.2 Hexachlorocyclohexane (HCH)	3
2.3 Aldrin/Dieldrin/Endrin	3
2.4 Hexachlorobenzene (HCB)	5
2.5 Heptachlor/Heptachlor epoxide	5
2.6 Polychlorinated biphenyls (PCBs)	5
3. SOURCES AND INPUTS OF HALOGENATED HYDROCARBONS INTO THE MEDITERRANEAN SEA	5
3.1 Production and use	5
3.1.1 Chlorinated pesticides	5
3.1.2 Polychlorinated biphenyls	5
3.2 Inputs into the sea	6
3.2.1 Atmosphere inputs	6
3.2.2 Other discharges	9
4. FATE OF CHLORINATED HYDROCARBONS IN THE MEDITERRANEAN SEA	20
4.1 Pollutant-particle association and dynamics in coastal marine environment	20
4.1.1 Hydrophobic association with surfaces	22
4.1.2 Biological incorporation, aggregation and cycling	23
4.2 Bioaccumulation and biomagnification processes	27
5. LEVELS AND TRENDS OF CHLORINATED HYDROCARBONS IN THE MEDITERRANEAN SEA	30
5.1 Methodology and intercalibration exercises	30
5.2 Levels and trends	32
5.2.1 Water	32
5.2.2 Sediments	37
5.2.3 Plankton and plants	42

	<u>Page No.</u>
5.2.4 Mussels (<u>Mytilus galloprovincialis</u> and <u>Mytilus edulis</u>) and crustacea (various species)	46
5.2.5 Fishes	55
5.2.6 Birds, mammals and other organisms	63
5.3 Concluding remarks concerning concentrations of organochlorine compounds in the Mediterranean	65
6. EFFECTS ON MARINE ORGANISMS	68
6.1 DDT and its metabolites DDE and DDD	68
6.1.1 Marine flora	68
6.1.2 Marine fauna	68
6.1.3 Marine birds	70
6.2 Hexachlorocyclohexane	70
6.2.1 Marine flora	70
6.2.2 Marine fauna	71
6.2.3 Marine birds	71
6.3 Polychlorinated biphenyls	71
6.3.1 Marine flora	71
6.3.2 Marine fauna	72
6.3.3 Marine birds	73
6.4 Hexachlorobenzene	74
6.5 The Drins (aldrin, dieldrin and endrin)	74
6.6 Heptachlor and Heptachlor epoxide	75
7. RISK ASSESSMENT	75
7.1 Risk to organisms	76
7.1.1 Concentration in water and sediments	76
7.1.2 Risk assessment	76
7.1.2.1 DDT	76
7.1.2.2 HCH	77
7.1.2.3 PCBs	77
7.1.2.4 HCB	78
7.1.2.5 Drins	78
7.1.2.6 Heptachlor	78
7.2 Risk to man	78
7.2.1 Concentrations in mussels, crustaceans and fish	78
7.2.2 The use of data for intake estimates	79

	<u>Page No.</u>
7.2.3 Estimates of daily intake	80
7.2.4 Risk related to acceptable daily intakes	80
7.3 Daily intake and the acceptable level of cancerogenic risk	80
8. CONTROL MEASURES	84
8.1 Present national and international provisions	84
8.2 Scientific rationale for establishing common control measures in the Mediterranean region	87
8.3 Requirement for control and reduction of organochlorine pollution	89
9. REFERENCES	90

Deuxième partie - Version française

	<u>Page No.</u>
HISTORIQUE	1
1. INTRODUCTION	2
2. DONNEES GENERALES SUR LES COMPOSES ORGANOHALOGENES	3
2.1 DDT et ses métabolites	3
2.2 Hexachlorocyclohexane (HCH)	3
2.3 Aldrine/dieldrine/endrine	3
2.4 Hexachlorobenzène (HCB)	5
2.5 Heptachlore/époxyde d'heptachlore	5
2.6 Polychlorobiphényles (PCB)	5
3. SOURCES ET APPORTS D'HYDROCARBURES HALOGENES EN MER MEDITERRANEE	5
3.1 Production et utilisation	5
3.1.1 Pesticides chlorés	5
3.1.2 Polychlorobiphényles	6
3.2 Apports dans la mer	6
3.2.1 Apports par voie atmosphérique	6
3.2.2 Autres rejets	10
4. SORT DES HYDROCARBURES CHLORES DANS LA MER MEDITERRANEE	20
4.1 Association polluants-particules et dynamique dans le milieu marin côtier	22
4.1.1 Association hydrophobe avec des surfaces	22
4.1.2 Incorporation, aggrégation et cycle biologiques	23
4.2 Processus de bioaccumulation et de bioamplification	28
5. NIVEAUX ET TENDANCES DES HYDROCARBURES CHLORES EN MER MEDITERRANEE	31
5.1 Méthodologie et exercices d'inter-étalonnage	31
5.2 Niveaux et tendances	33
5.2.1 Eau	33
5.2.2 Sédiments	38
5.2.3 Plancton et végétaux	44
5.2.4 Moules (<u>Mytilus galloprovincialis</u> et <u>Mytilus edulis</u>) et crustacés (diverses espèces)	48

	<u>Page No.</u>
5.2.5 Poissons	57
5.2.6 Oiseaux, mammifères et autres organismes	65
5.3 Remarques finales concernant les concentrations de composés organochlorés en Méditerranée	67
6. EFFETS SUR LES ORGANISMES MARINS	71
6.1 DDT et ses métabolites DDE et DDD	71
6.1.1 Flore marine	71
6.1.2 Faune marine	71
6.1.3 Oiseaux marins	73
6.2 Hexachlorocyclohexane	74
6.2.1 Flore marine	74
6.2.2 Faune marine	74
6.2.3 Oiseaux marins	75
6.3 Polychlorobiphényles	75
6.3.1 Flore marine	75
6.3.2 Faune marine	75
6.3.3 Oiseaux marins	77
6.4 Hexachlorobenzène	77
6.5 Les drines (aldrine, dieldrine et endrine)	78
6.6 Heptachlore et époxyde d'heptachlore	79
7. EVALUATION DU RISQUE	79
7.1 Risque pour les organismes	80
7.1.1 Concentrations dans l'eau et dans les sédiments	80
7.1.2 Evaluation du risque	80
7.1.2.1 DDT	80
7.1.2.2 HCH	81
7.1.2.3 PCB	82
7.1.2.4 HCB	82
7.1.2.5 Drines	82
7.1.2.6 Heptachlore	83
7.2 Risque pour l'homme	83
7.2.1 Concentrations dans les moules, les crustacés et les poissons	83
7.2.2 L'exploitation des données pour les estimations d'apport	84

	<u>Page No.</u>
7.2.3 Estimations de l'apport quotidien	84
7.2.4 Risque en rapport avec les apports quotidiens admissibles	85
7.3 Apport quotidien et niveau admissible de risque cancérigène	85
8. MESURES ANTIPOLLUTION	89
8.1 Dispositions actuelles aux niveaux national et international	89
8.2 Justification scientifique de l'instauration de mesure antipollution communes dans la région méditerranéenne	92
8.3 Conditions requises pour la maîtrise et la réduction de la pollution par les organochlorés	94
9. REFERENCES	95

ASSESSMENT OF THE STATE OF POLLUTION OF THE MEDITERRANEAN SEA
BY ORGANOHALOGEN COMPOUNDS

BACKGROUND

One of the primary aims of the Coordinated Mediterranean Pollution Monitoring and Research Programme (MED POL Phase I) launched in 1975 as the scientific/technical component of the Mediterranean Action Plan, was to compile information on the quality of the Mediterranean marine environment which could be used for the implementation of the Barcelona Convention and its related protocols.

Organohalogen compounds were among those substances which received high priority and a pilot project on baseline studies and monitoring of DDT, PCBs and other chlorinated hydrocarbons in marine organisms (MED III) was initiated and jointly coordinated by FAO and UNEP.

The results of this pilot project are published in MAP Technical Reports no. 3 and 9. Halogenated hydrocarbons are among the mandatory parameters for monitoring in the framework of MED POL Phase II.

The Protocol for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution from Land-based sources (LBS protocol) was adopted in 1980 and entered into force in 1983.

Article 5 of this Protocol stipulates that:

- a) The Parties undertake to eliminate pollution of the Protocol Area from land-based sources by substances listed in annex I to this Protocol.
- b) To this end they shall elaborate and implement, jointly or individually, as appropriate, the necessary programmes and measures.
- c) These programmes and measures shall include, in particular, common emission standards and standards for use.
- d) The standards and the time-tables for the implementation of the programmes and measures aimed at eliminating pollution from land-based sources shall be fixed by the Parties and periodically reviewed, if necessary every two years, for each of the substances listed in annex I, in accordance with the provisions of article 15 of this Protocol.

Annex I includes organohalogen compounds and substances which may form such compounds in the marine environment with the exception of those which are biologically harmless or which are rapidly converted into biologically harmless substances.

The meeting on the technical implementation of the LBS protocol (December, 1985) recommended that an assessment document on the state of the pollution in the Mediterranean Sea should be prepared for each of the substances listed in Annex I and II of the LBS protocol.

The assessments should be used as a basis for proposing specific measures to the Contracting Parties.

The Contracting Parties which approved the recommendations of the meeting added that these assessments should include inter alia chapters on:

- sources, point of entries and amounts of pollution for industrial, municipal and other discharges to the Mediterranean Sea
- levels of pollution
- effects of pollution
- present legal, administrative and technical measures at national and international level.

The present document on the assessment of the state of pollution of the Mediterranean Sea by organohalogen compounds and proposed measures has been prepared in conformity with the above decisions. The document does not deal with all organohalogen compounds but only with some of those specified by the Working Group for Scientific and Technical Co-operation for MED POL (6-10 April 1987) which are the following: ppDDT, opDDT, ppDDE, ppDDD, aldrin/dieldrin, hexachlorobenzene, heptachlor/heptachlor epoxide, gamma-HCH and all other isomers of HCH and PCBs. Little or no data could be found for endrin, chlordane, toxaphene or endosulfan and the document therefore makes no further mention of them.

1. INTRODUCTION

The Mediterranean Sea is an almost completely land-locked body of water which is contaminated by extensive discharges from the industrialized hinterland, by the dumping of sewage sludge and by various other sources of pollution. This has stimulated interest in the assessment of existing levels of potentially harmful chemicals in the Mediterranean Sea environment.

In recent years, considerable concern has been expressed over the worldwide distribution, the fate and ecotoxicological effects of various organic, persistent chemicals, especially the so-called chlorinated pesticides such as DDT, HCH, aldrin, dieldrin, heptachlor, mirex and chlorinated hydrocarbons such as polychlorinated biphenyls, terphenyls, and paraffins used in industry.

The present document presents a picture of the state of pollution in the Mediterranean by certain specific organohalogen compounds, outlines the scientific rationale for establishing controls and measures and recommends measures to be adopted by the Contracting Parties.

Part I, which comprises the bulk of the document, gives details of the compounds covered and their uses and provides information on sources and inputs and reviews the available data on levels in the various compartments of the marine environment (seawater, sediments, biota, etc).

Part II includes information on existing national and international controls and measures for the prevention of pollution by certain organohalogen compounds. It also outlines the scientific rationale for the establishment of environmental quality criteria and control measures.

2. GENERAL FACTS ON ORGANOHALOGEN COMPOUNDS

Organohalogen is a group of organic compounds which are substituted with halogens ie. chlorine, bromine, fluorine or iodine. The list of organohalogen compounds which is believed to be of economical or pollutional importance consists of more than one thousand substances. Approximately 20% of these are pesticides while the rest are miscellaneous compounds used, produced or by-produced by the industries. By far the majority of environmental information available refers to chlorinated hydrocarbons and especially to chlorinated pesticides. Little interest has been shown to industrial compounds with the exception of polychlorinated biphenyls (PCBs).

2.1 DDT and its metabolites

DDT is the abbreviation for dichloro-diphenyl trichloroethane but its correct chemical name for the p,p' isomer is 2,2-bis(p-chlorophenyl)-1,1,1-trichloroethane. The technical product usually contains up to 30% of the o,p' isomer and the material is used against a wide variety of agricultural and forest pests and against insect pests including disease vectors such as mosquito and tse-tse fly.

In the environment it can be degraded by solar radiation or metabolised in organisms. Dehydrochlorination gives the metabolite DDE and dechlorination the metabolite DDD. (See Fig. 1 for the structural formulas).

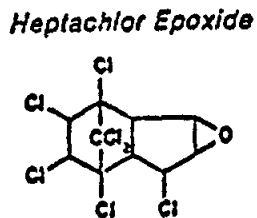
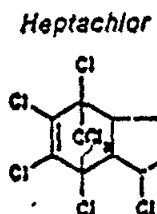
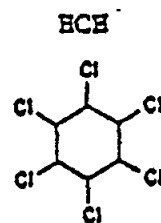
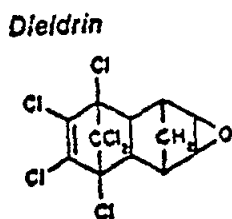
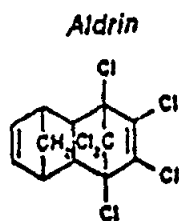
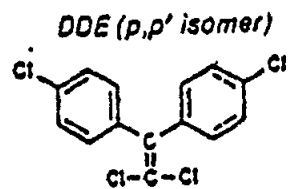
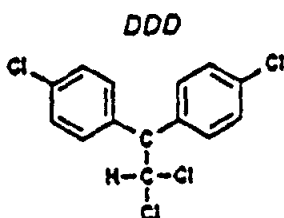
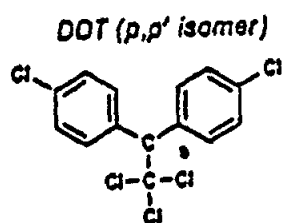
2.2 Hexachlorocyclohexane (HCH)

This fully chlorinated alicyclic compound (Fig. 1), was also known (incorrectly but commonly) as benzene hexachloride (BHC). HCH can exist in seven stereo-isomers but the technical product contains only 5 of these, the most common being alpha, beta, gamma and delta. The gamma-isomer known as lindane is the one normally used as an agricultural pesticide.

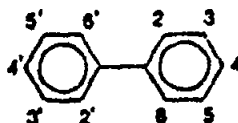
HCH is a reasonably stable compound and only under alkaline conditions decomposes to yield trichlorobenzene. It is considered as one of the less persistent organochlorine pesticides.

2.3 Aldrin/Dieldrin/Endrin

Aldrin is an alicyclic chlorinated hydrocarbon and is therefore less resistant to oxidation than the aromatics, being rapidly converted to the epoxide, dieldrin, which is also used as a pesticide (Fig. 1).



POLYCHLORINATED BIPHENYLS



Hydrogens replaced with chlorine to form 210 possible isomers.

Fig.1 Structural formula of some chlorinated pesticides and PCBs

Further degradation of the epoxide dieldrin does take place but much more slowly. Endrin is a stereoisomer of dieldrin and is one of the most toxic of the chlorinated pesticides.

2.4 Hexachlorobenzene (HCB)

Hexachlorobenzene is a fully chlorinated compound formed when all the hydrogen atoms in benzene are substituted by chlorine atoms. It is generally accepted to be stable and persistent. It is used as a general fumigant and especially as a fungicide in grain storage. It occurs in many products as an impurity and thus may reach the environment by a variety of routes.

2.5 Heptachlor/Heptachlor epoxide

Heptachlor is the common name for 1,4,5,6,7,8,8- heptachloro-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methan-1H-indane and has the structural formula shown in Fig. 1. In the environment it is degraded or metabolised and is more commonly found as its epoxide. It is used as an insecticide and it also occurs in technical chlordane.

2.6 Polychlorinated biphenyls (PCBs)

PCBs are a group of aromatic organochlorine industrial products similar in structure to chlorinated hydrocarbon insecticides such as DDT. PCBs are produced commercially by the chlorination of biphenyl with anhydrous chlorine. The mixture obtained is purified and, during this process, hydroxylated biphenyls and chlorinated dibenzofurans can be formed. Commercially produced PCBs are mixtures of chlorinated biphenyl isomers and homologues. Impurities found in commercial PCBs can include polychlorinated naphthalenes (PCNs) and polychlorinated dibenzofurans (PCDFs). The structure, extent of chlorination, and theoretical number of derivatives of chlorinated biphenyls, chlorinated naphthalenes, and chlorinated dibenzofurans are given in Table I (Geyer *et al.*, 1984).

3. SOURCES AND INPUTS OF HALOGENATED HYDROCARBONS INTO THE MEDITERRANEAN SEA

3.1 Production and use

3.1.1 Chlorinated pesticides




There are no sales or production statistics for the Mediterranean countries. In the implementation of MED POL X of MED POL Phase I consumption figures were collected for the 1973/1976 period which are shown in Table II. However, Cyprus, Egypt, Greece, Israel, Italy, Libya and Turkey reported to FAO that in 1985 no chlorinated pesticides were used in their countries for agricultural purposes.

3.1.2 Polychlorinated biphenyls

PCBs have been produced industrially since 1929 and were or are manufactured in many industrial countries, including some Mediterranean countries. PCBs are nowadays used primarily in the electrical industry

Table I

Structures, extent of chlorination, and maximum number of chlorinated derivatives of chlorinated biphenyls, naphthalenes, and dibenzofurans.

Name	Structure	Number of chlorine	Number of chlorinated derivatives
Poly-chlorinated biphenyls (PCBs)		$x + y = 1-10$	209
Poly-chlorinated naphthalenes (PCNs)		$x + y = 1-8$	75
Poly-chlorinated dibenzofurans (PCDFs)		$x + y = 1-8$	135

- Extracted from Geyer *et al.* (1984)

in capacitors and transformers. In the past they were far more widely used, for example in hydraulic systems, in the formulation of cutting and lubricating oils, and in pesticides, paints, plastics and inks (Geyer *et al.*, 1984).

Table III includes the trade name of PCBs manufactured in Mediterranean countries and production figures.

3.2 Inputs into the sea

3.2.1 Atmosphere inputs

Exchange of matter across the air/sea interface can occur in a variety of ways, illustrated by the simple outline below: (GESAMP, 1980).

a) Downward transport

Gaseous

- (i) Wet - incorporation in precipitation
- (ii) Dry - direct transfer across air-sea interface

Particulate

Wet:

- (iii) Rainout
- (iv) Washout

Table II

Pesticide consumption by agriculture in the Mediterranean watershed
(excluding Albania, Algeria, France, Malta, Monaco, Morocco,
Yugoslavia, 5 regions of Italy)
(UNEP/ECE/UNIDO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA, 1984 - modified).

Kind of Pesticide	Cyprus (1976)	Egypt (1975/76)	Consumption (t active ingredient per year)					Tunisia (1973/74)	Turkey (1976)	Total	estimated area treated (10 ³ km ²)		
			Greece (1973)	Israel (1974)	Italy ¹ (1975)	Lebanon (1973)	Libya (1974)					Spain ² (1976)	Syria ² (1976)
1. Organochlorine compounds	14.9	743.3	85.5	132.3	2972.4	35.3	5.8	323.2	65.8	39.0	1266.8	5684.3	216.8
1.1 DDF and related compounds	11.2	169.3	-	10.3	866.4	-	-	12.7	36.7	-	864.1	1970.7	29.1
1.2 BHC and lindane	0.6	21.9	-	25.0	1563.7	-	1.7	122.3	9.1	36.0	163.0	1943.3	126.6
1.3 Cyclodienes (aldrin, dieldrin, endrin, etc.)	0.1	98.7	-	0.8	-	-	2.0	99.2	6.3	3.0	81.2	291.3	15.4
1.4 Other organo- chlorine compounds	3.0	453.4	85.5	96.5	542.3	-	2.1	89.0	13.7	-	158.5	1444.3	44.4

¹ Except Piemonte, Valle d'Aosta, Lombardia, Trentino, Alto Adige and Umbrian regions

² Mediterranean watershed only

Table III

Manufacturers, Trade Names of PCBs and 1980 production figures.
(after Geyer et al., 1984).

Country	Manufacturer	Trade name	Production (m.tons)
France	Prodelec	Phenoclor, Pyralene	6557 ^a
Italy	Caffaro	Fenoclor, Apirolio	1479
Spain	Cross, S.A.	Fenoclor	1241

^a Includes T 60 which is 100% triphenyl

Dry:

(v) Gravitational / Brownian deposition

(vi) Trapping by whitecap bubbles

b) Upward transport

Gaseous

(vii) Molecular evaporation from surface

(viii) Purging by bubbles

Particulate

(ix) Bursting bubbles and spray

The discovery of DDT and other chlorinated hydrocarbons in many parts of the world's oceans far from apparent direct inputs, shows that the mechanisms of global dispersion of some of these pollutants had to be by a more rapid mode than was possible by oceanic turbulence and current systems. The trans-Atlantic atmospheric transport of DDT by the Northeast Trade Wind System was first deduced from observations by Risebrough et al., (1968). The presence of chlorinated hydrocarbons in the Sargasso Sea atmosphere and surface waters has been investigated more intensively by Bidleman and Olney (1974 and 1975).

Atmospheric polychlorinated biphenyls were monitored over a two-year period at a coastal sampling station in Monaco and from ships in the Mediterranean sea (Villeneuve, 1985). Concentrations of PCBs in the near ocean atmosphere at Monaco, temperature and wind direction are presented in Table IV. Plotting PCB concentrations versus temperatures gives a correlation coefficient of 0.95 for wind blowing from the north and 0.79 for winds blowing from north/northwest. This can be explained by the fact that wind coming from the north passes over the Alps where there are no industries, whereas winds coming from north/northwest are loaded with industrial discharges from the Rhône Valley. An increase in PCB concentrations of one order of magnitude was also noted with an increase of temperature of 20 K. Table V shows PCB concentrations in samples taken during various cruises aboard research ships in the Mediterranean sea. Results from Table V gave an

average of 0.23 ng m^{-3} for 1975 cruises and 0.07 ng m^{-3} for 1977 cruises. The wide spatial coverage and relatively small number of analyses reported in the paper for atmospheric samples mean that the decrease in atmospheric levels recorded over the two year period is of doubtful significance. Concentrations of PCBs reported in the atmosphere of the Mediterranean sea were similar to values reported for the Central Pacific ($0.19\text{--}0.32 \text{ ng m}^{-3}$) the Antarctic ocean ($0.11\text{--}0.25 \text{ ng m}^{-3}$) the South Pacific (0.012 ng m^{-3}) the North Pacific (0.049 ng m^{-3}) and for Bermuda samples ($0.21\text{--}0.65 \text{ ng m}^{-3}$) collected during 1974.

Although Ljubljana (Yugoslavia) is more than 50 km inland, it is interesting to note the results of the investigation of chlorinated hydrocarbons in the atmosphere carried out by Jan *et al.* (1978). Airborne particulate matter was continuously sampled from the atmosphere of the residential town area of Ljubljana and trapped on a filter. The PCB concentration in the particulate matter in the atmosphere was 1.3 ng m^{-3} and the concentration levels of the total DDT, dieldrin, alpha, gamma, delta HCH and heptachlor epoxide were 0.86, 0.03, 0.08, 0.05, 0.03 and 0.01 ng m^{-3} respectively. Since gaseous forms of chlorinated hydrocarbons were not efficiently trapped, true atmospheric levels could be considerably higher than those actually reported here (Jan *et al.*, 1978).

Table VI summarises data on the concentration of PCBs and chlorinated pesticides in some samples of rain water collected during 1979/80 in Rijeka, Yugoslavia (Picer and Picer, 1985) and in the south of France, Menton (Villeneuve and Cattini, 1986). The concentrations reported in this study are in line with those reported in the word literature for other areas (Table VII). No other published data on the concentrations of chlorinated hydrocarbons in rainwater could be found for either the open or coastal waters of the Mediterranean Sea.

Comparison of atmospheric and riverine input rates of organohalogen compounds to the World Ocean made recently by GESAMP (1989) shows that pollution of the marine environment by these substances through the atmosphere is more important than that through river discharges (Table VIII).

3.2.2 Other discharges

Beside atmospheric deposition, halogenated hydrocarbons reach the marine environment through agricultural run-off, rivers and discharge of industrial and municipal wastes. Project Med X of MED POL-PHASE I which was concerned with the sources and amounts of pollutants entering the Mediterranean Sea from land-based sources estimated a total load of organochlorine pesticides of about 90 t/a (range 50-200) carried by surface run-off, either directly or through rivers. This project does not include polychlorinated biphenyls and was based on a number of assumptions as to use patterns, with the end result being expressed as a percentage of the field used pesticides entering the sea. The results are summarised in Figure 2 and Table IX and suggest that the minimum input occurs in Area VII 2.9 t/a (3%) and the maximum in Area II 14.9 t/a (17%). However, the reliability of the data for Area II are questionable since France provided no agricultural use data.

Table IV

PCB concentrations in the near ocean atmosphere
(Musée Océanographique Monaco).

Date	Temperature °C	Volume of Sample m ⁻³	wind direction	PCB (Ar. 1254) ng m ⁻³
75-08-05	25.6	190	N/NW	0.5
-08-25	21.5	200	N/NW	0.5
-10-03	20.1	370	N/NW	1.0
-10-06	18.9	400	N/NW	0.4
-10-07	14.5	320	E	0.5
-10-28	16.6	400	N/NW	0.2
-12-01	11.9	410	N	0.3
-12-08	11.3	410	N	0.4
-12-09	11.2	410	N/NW	0.4
-12-10	11.5	430	E	0.3
76-01-14	10.4	360	N	0.3
-01-26	6.4	380	SW	0.1
-01-27	4.5	280	N/NW	0.04
-01-28	4.8	400	N	0.04
-01-29	6.1	390	N	0.05
-02-02	8.2	390	NW	0.08
-02-03	10.2	390	N/NW	0.07
-02-04	9.3	390	N/NW	0.07
-02-05	10.7	380	E/NE	0.04
-02-06	13	380	NE	0.03
-02-09	6.1	410	E	0.07
-02-10	8.2	410	N/NW	0.05
-02-11	9.1	410	N/NW	0.08
-02-12	9.3	410	NW	0.05
-11-09	12	340	N/NW	0.96
-11-15	11.5	320	N/NW	0.5
77-01-25	10.5	430	SW	0.47
-01-31	9.5	410	N/NW	0.48
-02-03	8	410	N/NW	0.47
-02-07	10	380	E/NE	0.91
-02-10	12	510	W/SW	0.66
-02-14	10	430	S/SW	0.38
-02-23	11	380	E/NE	0.63
-02-25	13	510	W/SW	0.45
-03-02	10	470	N/NW	0.41

- Extracted from Villeneuve (1985)

Surveys of chlorinated hydrocarbons in marine environments along the French coast (Elder, 1976) have shown that high concentrations occur near the mouth of the Rhône river. Similar results were obtained by Burns and Villeneuve (1982) working off the Var river estuary near Nice. Contamination of the waters and sediments of the Tiber estuary with polychlorinated biphenyls and hexachlorobenzene was studied in

Table V

Over ocean air concentration of PCBs in the Mediterranean sea
(Aroclor 1254 equivalents).

	Sampling station	(PCB) ng m ⁻³
<u>Western Basin</u> September 1975	Cavalaire OC	0.3
	Harbour 42°30'N OC/1 6°30'N	0.3
	40°30'N OC/3 6°30'E	0.2
	37°30'N OC/6 6°30'E	0.2
	July 1977	41°12'N CS 41 8°41'E
40°00'N CS 44 7°30'E		0.05
<u>Tyrrhenian Sea</u> September 1975	40°00'N OC/9 11°40'E	0.1
<u>Ligurian Sea</u> September 1975	42°17'N OC/13 9°45'E	0.3
<u>Adriatic Sea</u> November 1977	Off Split CAL	0.1
	Off Mljet CAL	0.04
	40°20'N CAL 1 18°54'E	0.08

- Extracted from Villeneuve (1985)

1976 and 1977 (Puccetti and Leoni, 1980). PCBs were detected in all samples analysed at mean levels of 0.297 µg l⁻¹ (1976) and 0.135 µg l⁻¹ (1977). The amounts of PCBs are expressed as decachlorobiphenyl. It is interesting that where contamination was found it increased with increasing distance from the shore. Possibly, Tiber waters act as a microbiological decontaminating agent, as, in fact, waters of the estuary are strongly polluted by microorganisms. Hexachlorobenzene was identified in only 16% of the water samples analysed and was not detected in sediment samples. Although hexachlorobenzene was always

Table VI

Organohalogens in rainwater over Rijeka (Yugoslavia) and Menton (southern France). Concentrations in ng l⁻¹.

Compound	Rijeka (19/9/80) Mean	Menton (1985)	
		Dissolved	Mean total
pp DDT	0.95	1.54	3.44
pp DDE	0.30	0.06	1.47
pp DDD	0.12	-	-
Dieldrin	0.05	-	-
alpha HCH	-	4.7	5.74
Lindane	-	30	31.25
HCB	-	0.64	0.65
Toxaphen	-	7.2	32.4
PCBs	4.53	1.3	25.1

References: Picer and Picer (1985); Villeneuve and Cattini (1986)

Table VII

Chlorinated hydrocarbons in rain water (ng l⁻¹)
(Marchand et al. (1983) modified).

Area	Year	DDT	total average	HCH total range	PCB
1. New Brunswick, Canada	1967-1968	10-1330			
2. Ohio, USA	1965	187 (70-370)	25	6-50	
3. Florida, USA	1970	1000			
4. Hawaii, USA	1970-1971	3 (1-13)	5	1-19	
5. California, USA	1972				10
6. New, York, USA	1974	n.d.-2			
7. Tokyo, Japan	1968-1969		322	74-1228	
8. Great Britain	1964-1965	2-3 (pp DDT)	75	12-164	
9. Great Britain	1966-1967	79 (30-115)	83	37-156	
10. Great Britain	1970				50-100
11. Germany	1970-1972	1-100			
12. Great Britain	1975-1976	7.8 (0.3-44)	10.4	5.7-17	14.9 (1.8-74)
13. Great Lakes, Canada	1976	3.3±4.6	17.0		21±30
14. Brest, France	1977-1978	1.7±0.6	29.2		8.3±3.7

n.d.- under sensitivity limit

± - standard deviation

detectable at the fresh water surface (Leoni and D'Arca, 1976), its only occasional presence and the low values which were found at sea suggest that this compound is not stable in the marine environment or is diluted there (Puccetti and Leoni, 1980).

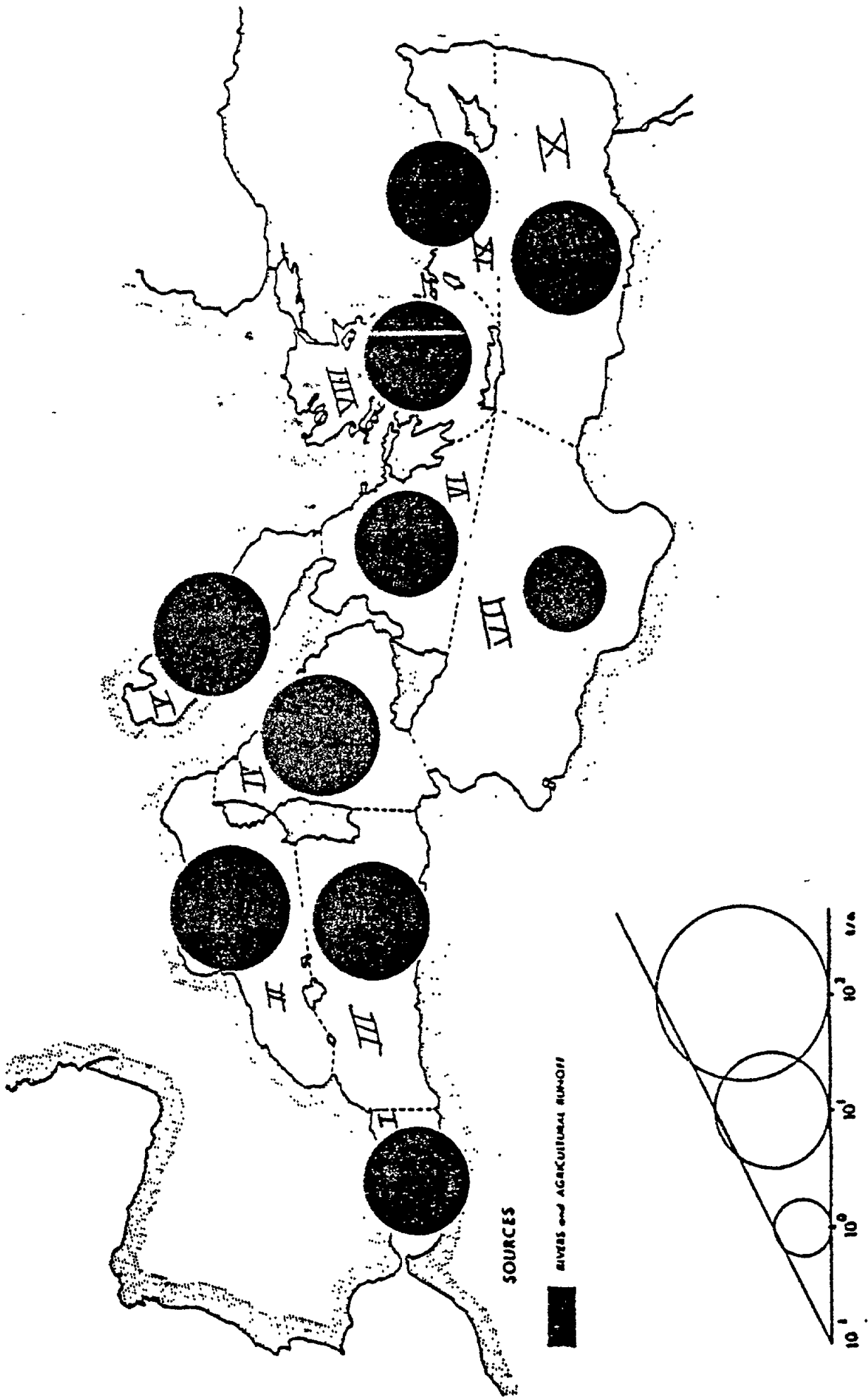


Fig. 2 Regional contributions of organochlorine pesticides

Table VIII

Comparison of Atmospheric and Riverine Input Rates of Organochlorine Compounds to the World Oceans ($\mu\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$).

Compound	Atmospheric	<u>Estimated</u> Riverine	% Atmospheric
ΣHCH	14.3	0.1-0.2	99
ΣPCB	0.72	0.1-0.2	78
ΣDDT	0.49	0.01	98
Chlordane	0.066	0.01	87
Dieldrin	0.13	0.01	93
HCB	0.23	0.01	96

Table IX

Estimated annual pollution loads of organochlorine pesticides in the regional Mediterranean sea areas.

Mediterranean Region	Pollution load tons/year	% of total
I	6.4	7
II	14.9	17
III	10.4	12
IV	12.1	13
V	14.0	16
VI	6.1	7
VII	2.9	3
VIII	7.4	8
IX	6.7	7
X	9.1	10

- Table extracted from UNEP (1984)

The process of dispersion and the diminution of concentrations of chlorinated hydrocarbons (PCB, DDT and Lindane) in sediment of Rhône estuary is very well shown in Fig. 3 (Marchand *et al.*, 1985). Stations where sediment samples were collected are presented in Fig. 4.

Fig. 5 shows the amounts (in mg sec^{-1}) of chlorinated pesticides which were carried by the river Po in January, April and July 1973 (Anonymous, 1977).

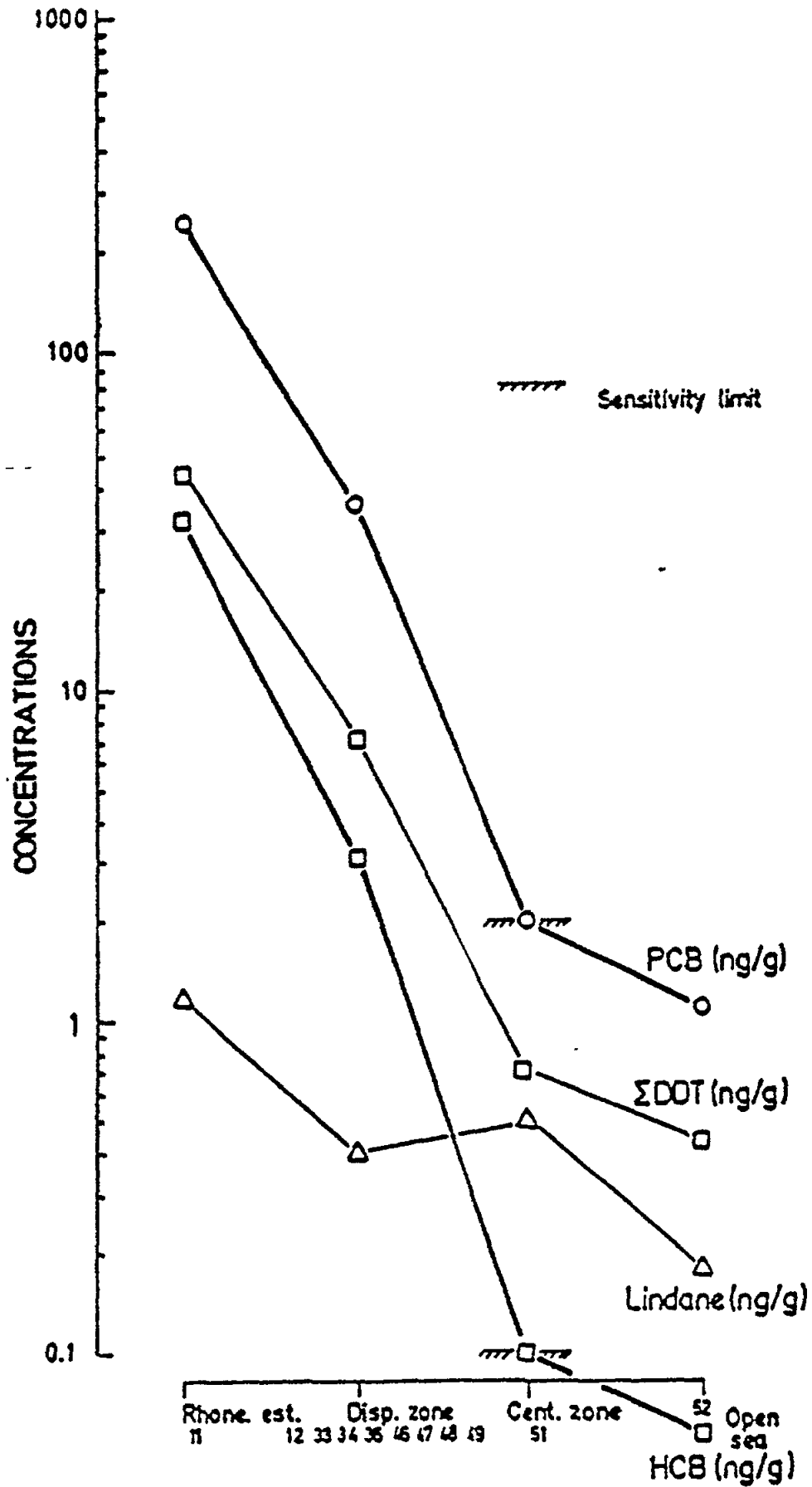


Fig. 3 Dispersion of chlorinated hydrocarbons in the Rhône estuary and the Golfe du Lion (Marchand *et al.*, 1985)

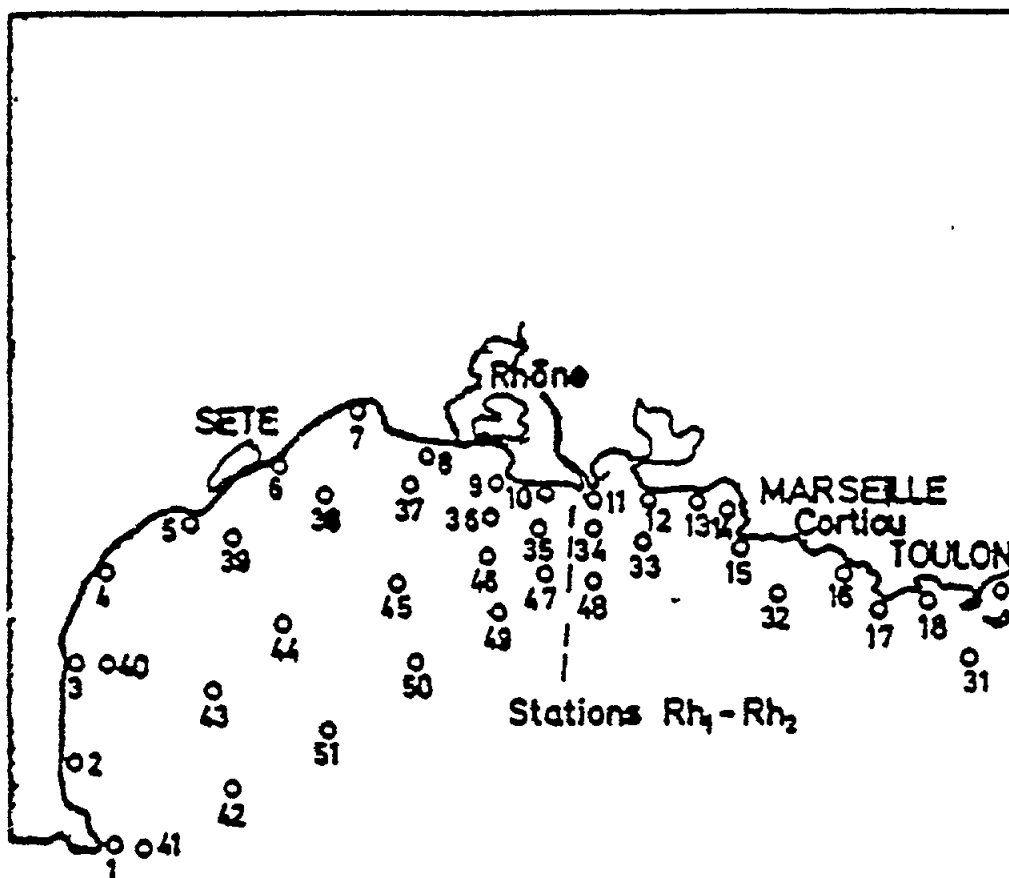


Fig. 4 Sediment sampling stations in the Rhône estuary

Polychlorinated biphenyls can be used as tracers of long-term integrated flow of contaminants in the sea. Dexter and Pavlou (1973) used PCBs to map the distribution of effluents from sewage outfalls on the southern Greek coast. For both DDT and PCB distributions, the trends are similar and indicate that the observed gradients result mainly from diffusive transport of contaminated material discharged at the sewage outfall. The PCB distribution also shows relatively high concentrations in the western Keratsini Bay and south of Cape Kinosoura. The latter suggests either the existence of a significant local input, or the highly industrialized eastern Elefsis Gulf, as a major PCB source.

The influence of metropolitan waste on the concentration of chlorinated hydrocarbons in striped mullet sampled in the Saronikos Gulf (Greece) was studied by Voutsinou-Taliadouri and Satsmadjis (1982). They demonstrated the powerful influence of the main sewage outfall. As can be seen in Table X from the ratios A/E, B/E etc., the concentrations of the major chlorinated hydrocarbons fall dramatically from one area to the next in the sequence A, B, C, D, and E (Fig. 6), and especially from A to B. This shows that *Mullus barbatus* readily takes in the compounds, either through the gills or from food at the bottom of the sea. The rate of decrease depends on the constituent.

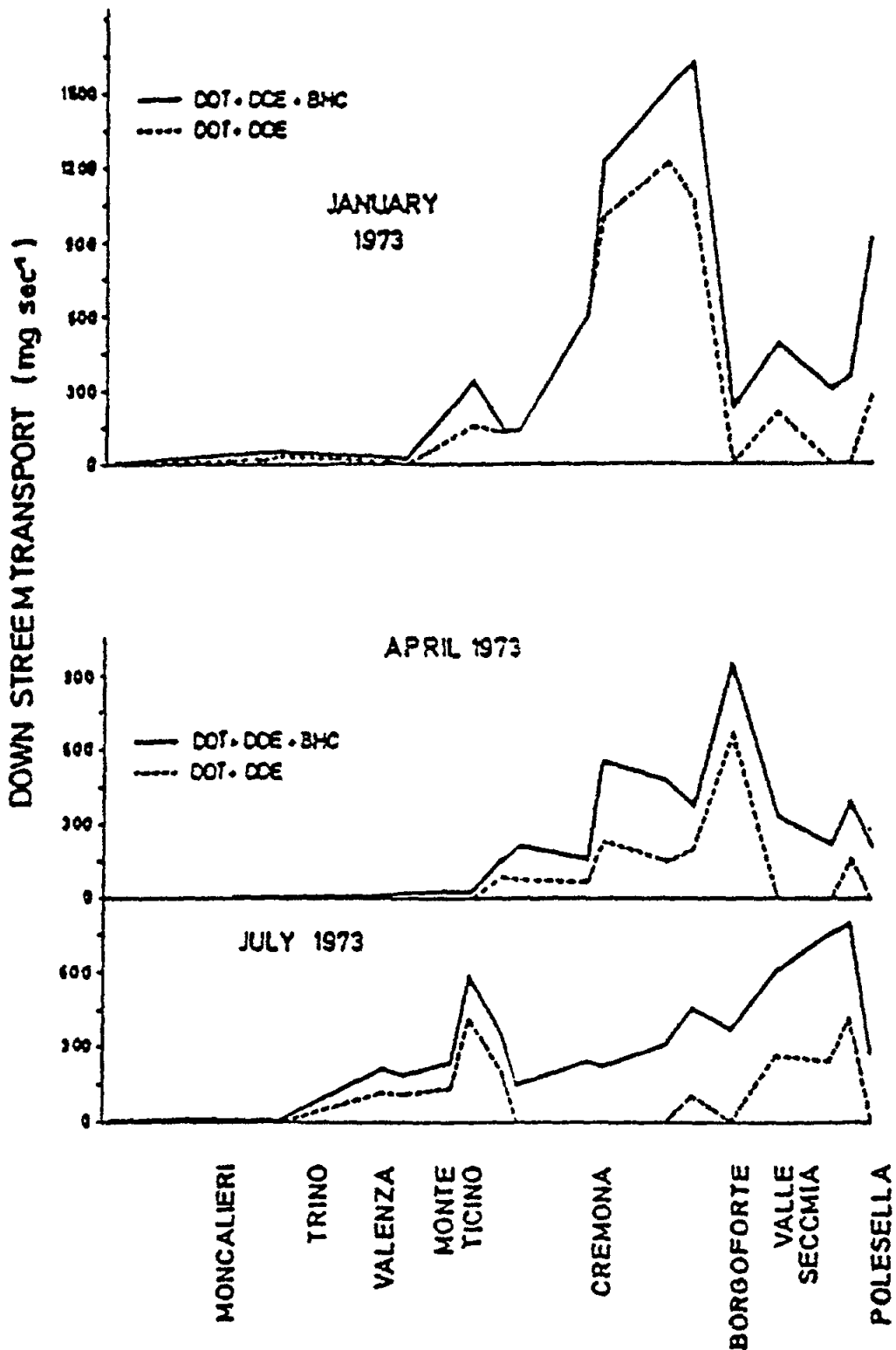


Fig. 5 Downstream transport of chlorinated hydrocarbons in the river Po. (Anonymous, 1977)

Table X

Influence of metropolitan waste on the concentration of chlorinated hydrocarbons in striped mullet from the Saronikos Gulf.

Area (No. sampl..)	Parameter	Length (mm)	Weight (g)	Extract (%)	PCBs (ppb)	DDE (ppb)	DDT (ppb)	DDD (ppb)	DDTs (ppb)	BHCs (ppb)	Hept. epox. (ppb)	Dieldrin (ppb)	Endrin (ppb)
A (13)	Mean	135	44	4.24	460	72	78	66	216	5.6	0.3	17	2.3
	High	145	58	7.40	1200	151	118	145	400	8.2	0.5	50	3.5
	Low	125	35	2.80	170	39	48	26	125	3.8	0.2	0.4	0.9
		7	8	1.70	380	35	24	52	105	1.4	0.2	17	1.5
	A/E	1.07	1.29	2.42	17.56	8.89	15.6	27.5	13.94	3.73	1.5	34	11.5
B (14)	Mean	147	58	2.92	176	29.7	20.3	12.4	62.4	5.6	0.3	2.4	1.5
	High	205	139	5.30	340	48	41	20	102	10	0.6	4.7	2
	Low	124	29	1.16	63	8.6	5.3	5	20.1	1	0.1	0.1	0.5
		34	62	1.84	87	12	10	8	24	3.5	0.2	2.2	0.8
	B/E	1.17	1.71	1.67	6.72	3.67	4.06	5.17	4.03	3.73	1.5	4.8	7.5
C (17)	Mean	137	44	3.59	36.5	14.2	9.7	4.3	28.2	4.6	0.3	1.1	0.9
	High	155	68	6.20	90	35	18	7.7	58	9.9	0.7	3.1	2.2
	Low	129	33	1.33	3.8	4	3.5	0.6	8.4	0.4	0.0	0.0	0.3
		9	16	1.65	36	14	8	3.3	23	4.8	0.1	1.4	0.9
	D/E	1.09	1.29	2.05	1.39	1.75	1.94	1.79	1.82	3.07	1.5	2.2	4.5
D (17)	Mean	137	44	3.59	36.5	14.2	9.7	4.3	28.2	4.6	0.3	1.1	0.9
	High	155	68	6.20	90	35	18	7.7	58	9.9	0.7	3.1	2.2
	Low	129	33	1.33	3.8	4	3.5	0.6	8.4	0.4	0.0	0.0	0.3
		9	16	1.65	36	14	8	3.3	23	4.8	0.1	1.4	0.9
	D/E	1.09	1.29	2.05	1.39	1.75	1.94	1.79	1.82	3.07	1.5	2.2	4.5
E (12)	Mean	126	34	1.75	26.2	8.1	5	2.4	15.5	1.5	0.2	0.5	0.2
	High	145	56	3.79	53	20.5	12	5.2	37.7	2.5	0.5	0.9	0.6
	Low	107	21	0.79	13.9	2.3	1	0.3	3.6	0.3	0.1	0.1	0.0
		11	11	1.05	13.1	5.9	3.5	1.9	10.8	0.8	0.2	0.3	0.2

- Extracted from Voutsinou-Taliadouri and Satsmadjisi (1982)

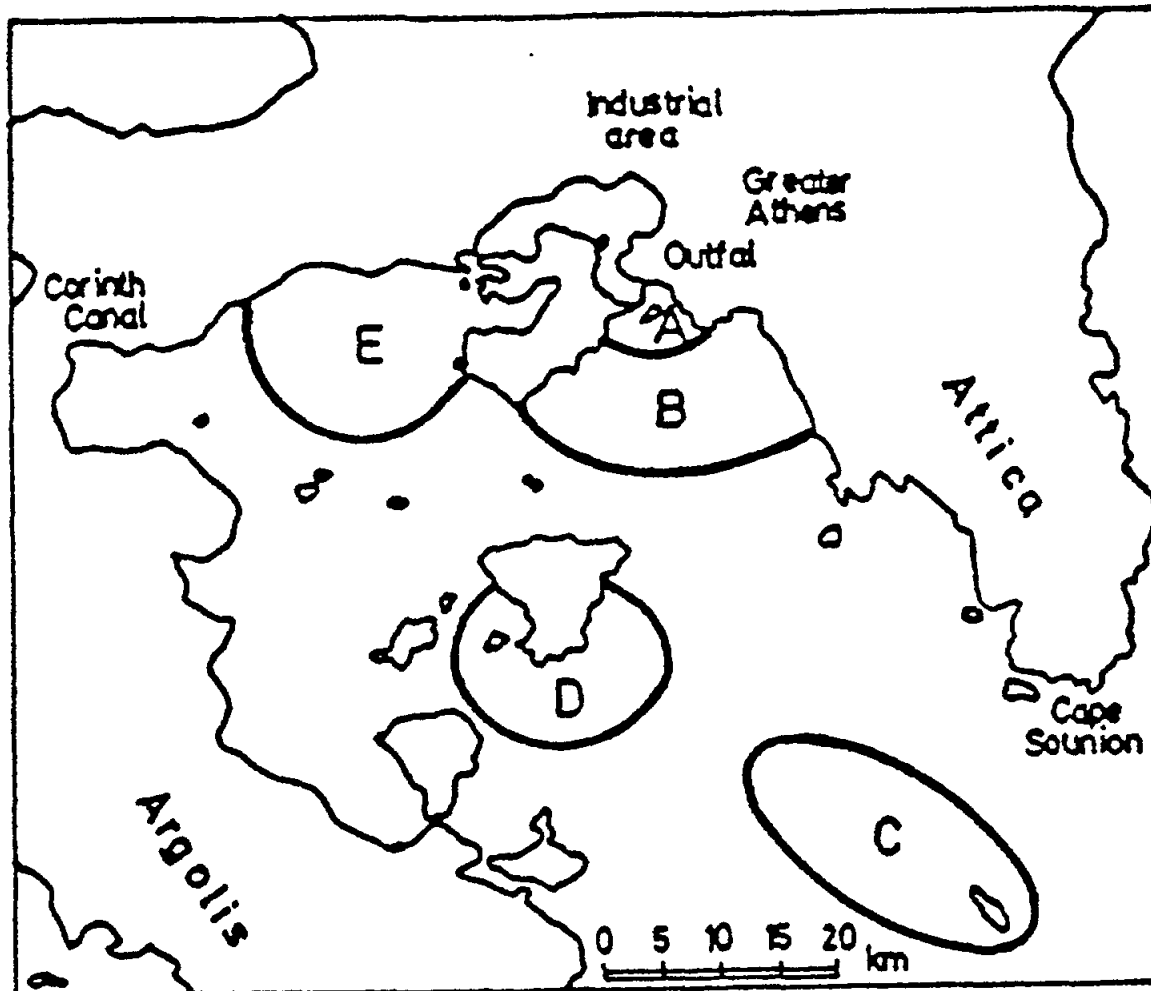


Fig. 6 Study area in the Saronikos Gulf

The potential effects of pesticidal pollutants carried by the river Nile and its associated canals and drainage systems were investigated by El-Sebae and El-Amayem (1979). The results (Table XI) indicated the presence of some chlorinated hydrocarbon pesticides in concentrations ranging from 0.34 to 0.95 $\mu\text{g l}^{-1}$ in Mahmoudieh canal water and from 0.19 to 0.95 $\mu\text{g l}^{-1}$ in slaughter waste water.

In order to evaluate the effects of municipal waste-waters on communities, one of two experimental basins in the lagoon of Strunjan (North Adriatic -Piran) was treated with 300 l of primary settled sewage daily, while the other was kept clean as control (Salihoglu et al., 1980). The resulting accumulation of organochlorine compounds in mussels, sediments, crabs and holothuria was determined. The concentrations of chlorinated hydrocarbons in sediments of the polluted

basin were found to be higher than in the clean one. The sum of the DDT and DDT derivatives was approximately three times higher in the polluted basin than the values obtained in the clean basin. The same applied to PCBs. Similar trends were also found in mussels and holothuria, but this was not the case for the crabs which are both predators and scavengers.

Table XI

Chlorinated pesticides in Alexandria city municipal waters.

Pesticide	Canal raw water	($\mu\text{g l}^{-1}$) Slaughter-house waste water
BHC	0.39	0.19
Lindane	0.34	0.63
Heptaclor	0.70	0.19
p,p' DDE	0.65	0.95
o,p' DDT	0.95	0.25

- Extracted from El-Sebae and El-Amayem (1979)

4. FATE OF CHLORINATED HYDROCARBONS IN THE MEDITERRANEAN SEA

Despite the difficulties associated with the analysis of organochlorane compounds, especially at the low concentrations normally found in marine samples, there is now little doubt that the chlorinated hydrocarbons such as DDT, dieldrin and PCBs, are major long-term contaminants of the total environment and small traces can be found in almost all compartments of the world's ecosystem (Edwards, 1975). An attempt to summarize the cycling of pesticides through the environment is made in Fig. 7 which illustrates the movements of residues through the various compartments of the environment. Care must however be exercised in applying data from different studies to the compartmentalised conception of the environment, because of the analytical problems referred to earlier.

4.1 Pollutant-particle association and dynamics in coastal marine environment

A wide variety of substances, including chlorinated hydrocarbons, become associated with "particles" in coastal marine environment. This association may result from:

- (i) precipitation or hydrophobic interactions with the particle surface,
- (ii) co-precipitation with hydrous oxides of iron and manganese either as coatings, or as flocs of the precipitate,
- (iii) incorporation into mineral lattices, organisms or faecal material or
- (iv) flocculation of colloidal organic and inorganic matter during river and sewage mixing. (Olsen *et al.*, 1982).

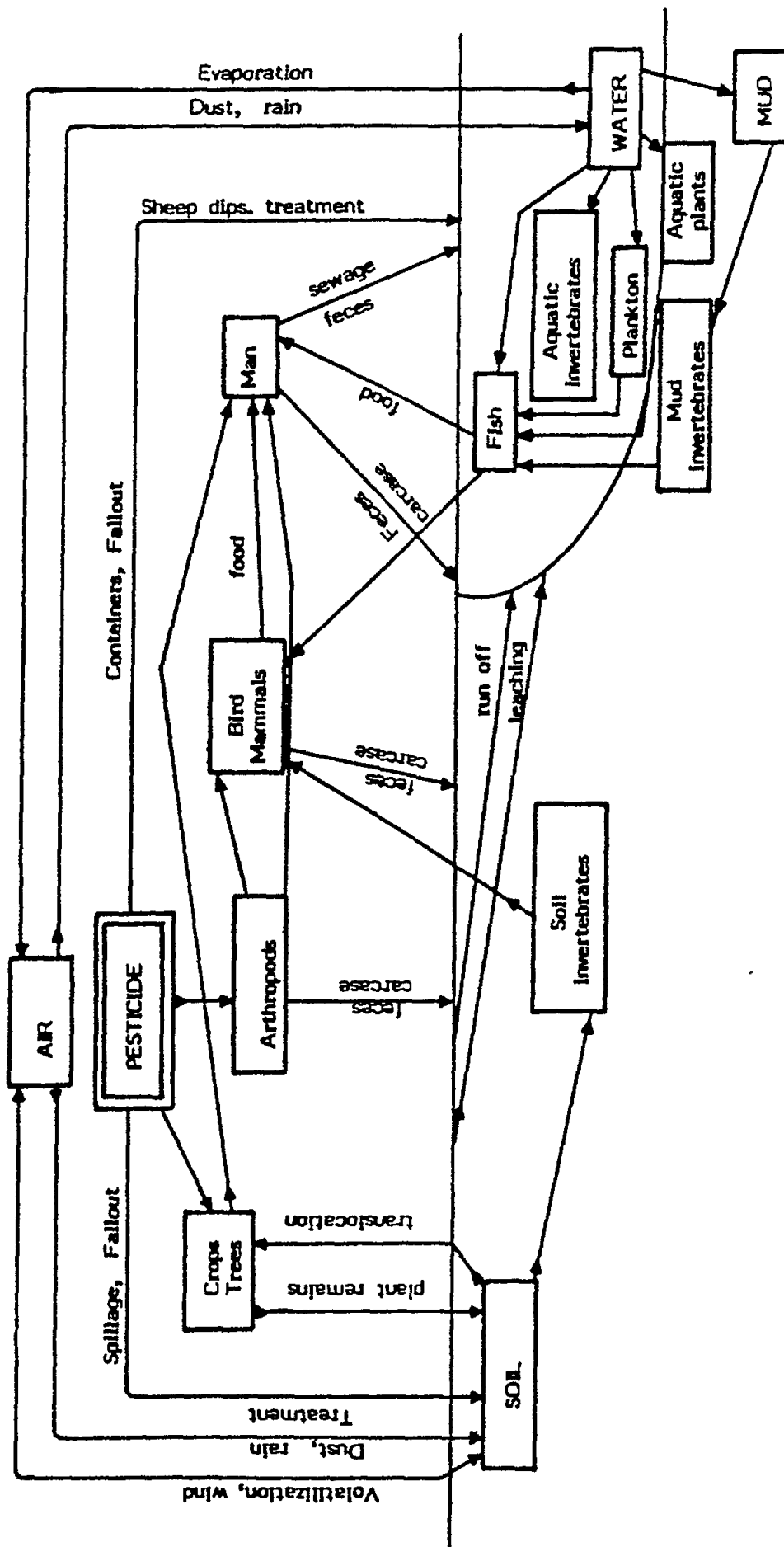


Fig. 7 Movement of a pesticide between environmental compartments

One of the most basic geochemical tools for assigning a quantitative value to this association is the distribution coefficient which is here defined as $K_d = C_p / C_w$ where C_p is the concentration of a specific pollutant associated with a given weight of particles and C_w is the concentration of the pollutant in an equal weight of water. Distribution coefficients for highly reactive pollutants such as chlorinated insecticides and PCBs are generally of the order of 10^5 . Consequently, in an aqueous system having a suspended matter concentration of 10 mg l^{-1} (which is typical in near-shore coastal areas) approximately 50% of the mass of such pollutants will be absorbed into suspended particles and another 50% will be "dissolved" in the water. In shelf and slope waters, where suspended particle concentrations are on the order of 1 mg l^{-1} or less, much of the pollutant mass is transported with the water phase, but particulate phases play an important role in the removal of these pollutants from the water column, and the bottom sediments are their major sink.

4.1.1 Hydrophobic association with surfaces

The distribution coefficient for a specific pollutant may vary depending on the chemical form and concentration of that pollutant. Bopp (1979) showed that the lower-chlorinated biphenyls (di and tri-chlorobiphenyls) have a lower distribution coefficient ($<10^4$) relative to the higher-chlorinated biphenyls (penta- and hexachlorobiphenyls), which have a K_d value of the order of 10^5 .

If the substance is non-polar, i.e. uncharged and unable to engage in electrochemical interactions, it will probably have a very low solubility and a strong affinity for phase boundaries such as air-sea interface or the surface of particles. This tendency of non-polar substances to adhere to one another or to phase boundaries in aqueous environments has been called hydrophobic bonding. Many of the organic molecules of chlorinated hydrocarbon pollutants are non-polar or have non-polar functional groups. In natural waters, these surface active compounds are readily adsorbed, via their hydrophobic functional groups, out of the aqueous phase.

Another important chemical property of non-polar organic pollutants is their affinity for other less-soluble organic phases. For example, the solubility of DDT in water is less than 10^{-4} g l^{-1} , whereas its solubility in vegetable oils, kerosene, and gasoline is 10^2 g l^{-1} , and its solubility in benzene is 10^3 g l^{-1} . Consequently, there is a strong tendency for organic pollutants to become associated and accumulate with other organic phases, whether that be lipid or adipose tissue in organisms (Clayton *et al.*, 1977), oils in sea surface films (Duce *et al.*, 1972), dissolved or particulate humic substance in seawater (Pierce *et al.*, 1974), or organic detritus in sediments (Bopp, 1979).

The equilibrated distribution of DDT between its liquid and solid phases in the Adriatic seawater medium was investigated by means of the radiotracer seawater technique (Picer, M. *et al.*, 1977; Picer, N. *et al.*, 1977). These various investigations examined the influence of DDT concentration on its adsorption on several model solid phases and natural sediments from the Adriatic, the North-West Mediterranean and the Pacific. Desorption experiments indicated that the adsorption process is reversible. Desorption was greatest from quartz than from

limestone, and was significantly lower from marine sediments. Examination of the equilibrium distribution of DDT between sea water and the examined surfaces suggested that DDT in the investigated systems existed as a colloidal dispersion.

Investigations of the fate of DDT and its metabolites DDE and TDE as well as dieldrin and Aroclor 1254 (PCB) in laboratory-grown phytoplankton cultures have been described by Picer *et al.* (1979a; 1979b), and tended to confirm this suggestion. Ranges of recovered investigated pollutants and their distribution within the experimental system are shown in Table XII. The ranges presented suggest that the distribution of the pollutants under the investigated circumstances varies considerably, especially from Millipore filter and Erlenmeyer flask walls. The explanation for such a great variability of results was that the DDT and other pollutants in the experiments described did not exist as a sea-water solution but as a kind of colloidal aggregate. It is obvious that the fate of DDT and other investigated low-solubility organic pollutants added to laboratory grown phytoplankton systems in concentrations which are higher than their solubility, is born very complex and unpredictable.

4.1.2 Biological incorporation, aggregation and cycling

Pollutant incorporation into biogenic particles, coupled with subsequent organism migration, food chain transfer, or faecal pellet deposition, provides a rapid and ecologically important transport system in the marine environment. Pollutant associations with organisms are a result of direct uptake from ingestion of sediment particles, organic-pollutant complexes or contaminated food or passive sorption as water passes over gills, mucous layers, tests, or other exposed surfaces. Bio-assimilation varies depending on the chemistry of the incorporated pollutants. For example, hydrophobic chlorinated hydrocarbons (DDT and PCBs etc.,) are fat soluble and readily become associated with lipid tissue (Olsen *et al.*, 1982).

Salihoglu *et al.* (1980) investigating the influence of pollution on marine organisms and sediments in experimentally polluted ecosystems with waste water, he also looked into the particle size of sediment samples (Table XIII). The pesticide and PCB content of the smaller sized sediment samples was higher than in the larger ones. This was not unexpected, since total surface areas increase with decreasing size which consequently causes an increase in the adsorption of chlorinated hydrocarbons. Villeneuve and Burns (1983) discussed transport of lindane in the Mediterranean Sea in connection with its adsorption properties. They considered the lindane concentration seen in sediments too high to be accounted for just by water mixing and subsequent partitioning into sediments. By using an equilibrium partition model they calculated that in the Mediterranean sediment samples there were three orders of magnitude greater concentrations of lindane than would be expected by partitioning from water. Even assuming complete mixing and equilibration with surface waters this would not account for the sediment concentrations observed.

The rate of vertical mixing in the ocean is too slow to account for the quantities of polychlorinated biphenyls found in Mediterranean abyssal sediments (Elder *et al.*, 1976) if one assumes that they penetrate into the deep ocean only in the dissolved state. An

Table XII

Ranges of recovered investigated pollutants and their distribution within the experimental system.

		DDT	DDE	TDE	Dieldrin	Aroclor
Total recovery(%)	from	3	9	3	4	2
	to	29	32	41	42	18
Recovery distri- bution of pollutants by system component (%)						
Millipore filter	from	0	13	0	0	28
	to	99	90	100	93	93
Filtrate	from	0	0	0	0	0
	to	5	03	01	66	9
Erlenmeyer flask walls	from	0	3	0	0	7
	to	86	75	72	59	36
Vacuum flask walls	from	0	0	0	0	0
	to	15	15	27	26	10
Aluminium cap	from	0	0	0	0	0
	to	26	15	4	4	20

alternative explanation is that PCBs are carried to the sediments by rapidly sinking particles. Elder and Fowler (1977) found that freshly released euphausiid faecal pellets collected from natural populations contained relatively high concentrations of PCBs and they proposed that such biogenic particles make a significant contribution to the vertical transport of PCBs in the ocean. Concentrations of PCBs in euphausiid bodies, molts and faecal pellets as well as in the microplankton upon which they feed are given in Table XIV.

It is conceivable that PCBs could be transported to sediments by way of faecal pellets, molts, eggs, and carcasses released from an overlying euphausiid population. Defaecation would be far more effective in removing PCBs from surface waters than other described processes (Elder and Fowler, 1977). For the three sampling periods shown in Table XIV values for faecal-released PCBs ranging from 5.2×10^{-5} to $15 \times 10^{-5} \mu\text{g m}^{-3} \text{ day}^{-1}$ were calculated. By integrating over for the entire photic zone, the authors obtained delivery rates of PCBs to sediments of 1.4 to $4.1 \mu\text{g m}^{-2} \text{ year}^{-1}$, i.e. between one and two orders of magnitude lower than estimates based on deposition by all routes. However, measurements of zooplankton biomass in the same region indicated that *M. norvegica* comprises only 1 to 5 percent of the total zooplankton mass. The close similarity between PCB flux rates derived from faecal pellet data and those based on sediment values

Table XIII

Chlorinated hydrocarbon content of sediments
(ng g⁻¹ dry weight).

Sampling Point	Particle Size	Lindane (b)	Aldrin	DDT	PCB	<u>DDT</u> / <u>PCB</u>
1 (Polluted)	Coarse (c)	18	55	104	97	1
1 (Polluted)	Fine (d)	37	83	228	50	4.6
2 (Clean)	Coarse	10	0.5	0.4	1	-
2 (Clean)	Fine	28	5	24	44	0.6
3	Coarse	78	18	7	1	-
3	Fine	90	33	33	8	4
4	Coarse	27	6	17	-	-
4	Fine	42	14	25	-	-
5	Fine	18	20	57	67	0.9
6	Fine	5	11	50	96	0.5
7(e)	Fine	14	57	110	201	0.6
8	Fine	32	85	52	37	1.5
9	Fine	23	78	48	39	1.3
10(f)	Fine	21	40	29	55	0.5
11	Fine	-	30	27	43	0.7

(b) The given values are the sum of the alpha-, beta-, gamma-, and delta- isomers

(c) Particle size between 0.4 and 0.1 mm

(d) Particle size equal or less than 0.1 mm

(e) More than 90% of the sediment has a size less than 0.1 mm

(f) Shell fish waste content of the sediments obtained from sampling points 8, 10 and 11 was approximately 30%

-Extracted from Salihoglu *et al.* (1980)

suggests that sinking zooplankton faecal pellets do contribute significantly to the downward vertical transport of surface-introduced PCB compounds.

Measured faecal pellet sinking rates suggest that copepod pellets have the potential to reach the bottom in areas of shallow depth such as most coastal regions (Fowler *et al.*, 1979). However, in deeper waters it is probable that only the rapidly sinking, large pellets from bigger forms (e.g. large copepods and euphasiids) can act as particulate conveyors of pollutants to depth. In these areas, smaller pellets would play an important role in the cycling of these compounds in the upper water layers.

Settling particles collected in semi-permanent particle interceptor devices (PITS) at 100 m depth in a water column of 250 m, 2 km off the Monaco coast in the north western Mediterranean were analysed for petroleum and chlorinated hydrocarbons (Burns *et al.*, 1985). The fluxes of organic contaminants were complicated by irregular inputs but also displayed rapid vertical transport during seasons of high productivity and slow fluxes during seasons of low productivity. PCB fluxes calculated from sediment and settling particles averaged 2 to 4 ng cm⁻² year⁻¹ with good agreement between

Table XIV

Polychlorinated biphenyls in euphausiids (*Meganyctiphanes norvegica*), their particulate products, and microplankton which serve as the euphausiids' food.^x

Sample	Ratio of wet weight to dry weight and Date	PCB (DP-5 equivalent $\mu\text{g kg}^{-1}$ dry weight)
Whole animal	November 1974	620
Molts	4.7	1400
Faecal pellets	4.6	16400
Microplankton ^a	10.7	4500
	January 1975	
Whole animal ^b		260; 290
Molts		170
Faecal pellets		4800
	March 1975	
Whole animal		38
Molts		Not detectable
Faecal pellets ^b		11000 ; 38000
Microplankton ^a		1800

^x Water sampled during the November 1974 collection contained 2.5 ng PCB per liter.

^a Principally copepods, phytoplankton, and detritus.

^b Two separate samples.

- Extracted from Elder and Fowler (1977)

different data sets. Fluxes of PCBs, DDE and lindane predicted from biomass estimates and observed concentrations of chlorinated hydrocarbons in animal faeces are presented in Table XV. Since only two analyses of faeces for DDE and lindane were available it is not possible to speculate on the importance of faeces in the transport of these residues from these data.

Lindane is a relatively soluble residue and probably leached from the PIT material during the trap deployment time. However, the fluxes of the semi-soluble pesticides into sediments clearly demonstrate that both soluble and particulate organic contaminants can be rapidly transported from surface to depth in the ocean by means of sinking zooplankton faeces.

Burns *et al.* (1985) estimated residence times based on their measurements of PIT material at 100 m and on fluxes calculated from sediment data (Table XVI). There were large discrepancies in the residence times calculated for suspended particles and the particles that actually settle. Thus calculations based on suspended particles may give erroneous values and careful consideration of the underlying assumptions and data must be made before drawing conclusions on the actual residence times of hydrocarbons in surface waters. The authors believe that their estimates for PCB fluxes based on settling particles are fairly accurate since they are supported by agreement with fluxes into sediments. Thus, the residence time of PCBs in the upper water column should lie in the range of 2 to 4 years. Table XVI shows the

Table XV

- A. Fluxes of selected hydrocarbons predicted from biomass estimates and observed concentrations of hydrocarbons in animal faeces.
 B. Average flux of hydrocarbons through the water column based on analysis of sediment trap material
 C. Average flux of hydrocarbons into the sediment based on surface sediment concentrations and calculated sedimentation rate.

	PCB	DDE	Lindane
A. Estimated flux on faeces	2.2 ± 1.7 (10) ng cm ⁻² yr ⁻¹	0.03 ± 0.002 (2) ng cm ⁻² yr ⁻¹	0.002 ± 0.001 (2) ng cm ⁻² yr ⁻¹
B. Measured flux at 100 m	4.2 ± 3.4 (30) ng cm ⁻² yr ⁻¹	0.14 ± 0.10 (14) ng cm ⁻¹ yr ⁻¹	0.05 ± 0.03 (13) ng cm ⁻¹ yr ⁻¹
C. Flux into sediments	2.8 ± 2.6 (3) ng cm ⁻¹ yr ⁻¹	0.08 ± 0.06 (3) ng cm ⁻² yr ⁻¹	4.8 ± 0.5 ng cm ⁻¹ yr ⁻¹
D. Log (mg l ⁻¹)	-1	-1	+1

* Calculations are based on the following:

1. Average zooplankton biomass in the top 100 m in this region of the N.W. Mediterranean was estimated at approximately 0.01 g dry wt m⁻³
2. An average faecal pellet production rate for zooplankton is about 0.05 g dry faeces per g dry zooplankton per day
3. Mean concentrations of residues in plankton faecal pellets were 1,222 ± 953 (10) ng g⁻¹ PCB; 0.85 ± 0.36 ng g⁻¹ Lindane; 14.2 ± 8.4 (2) ng g⁻¹ DDE

-Extracted from Burns *et al.* (1985)

very large discrepancy in calculating residence times for lindane. Lindane is apparently leached from/or degraded in PIT material during trap deployment, making it impossible to accurately estimate fluxes from these settling particles. Thus the residence time for lindane in surface waters is much shorter than that predicted on the basis of the observed partitioning between dissolved and particulate phases in surface waters and is probably of the order of 1 year.

4.2 Bioaccumulation and biomagnification processes

For several years data have been accruing on the distribution of chlorinated hydrocarbon pollutants in marine ecosystems. An overall picture of ambient levels in biota, water and sediments is now emerging. However, despite the vast amount of data collected, questions still arise as to whether chlorinated hydrocarbons are indeed biomagnified through the marine food web. Evidence both for and against trophic concentration of PCB and DDT compounds has been cited (Robinson *et al.*, 1967; Baird *et al.*, 1975; Schaefer *et al.*, 1976; Addison, 1976). The answer remains unclear due to lack of adequate knowledge about the relative importance of food and water in the uptake

Table XVI

Estimated residence times, R, of chlorinated hydrocarbon residues in the top 100 m of the Mediterranean water column.

Data Base	PCB	Lindane
Surface particles and sea water concentrations ^a	0.5 yrs	5.8 yrs
Sediment trap material ^b	2.3 yrs	100 yrs
Seawater and sediment concentrations ^c	4.0 yrs	0.9 yrs

^a calculated using the assumptions of Tanabe and Tatsukawa (1983)

and $R = \frac{N_{100}}{3.86 \text{ CHss } C \text{ prod}}$; where N 100 is the amount of hydrocarbons present in the water column 1 m² by 100 m depth, CHss is the average concentration of chlorinated hydrocarbons on suspended matter in the surface waters and C prod is the rate of primary production of carbon at the surface.

^b calculated from sediment trap data;

$R = \frac{N_{100}}{\text{flux at 100 m}}$

^c calculated from sediment data given in the Burns and Villeneuve (1983) and water concentrations integrated over 100 m of the water column;

$R = \frac{N_{100}}{\text{flux into sediments}}$

of these compounds as well as the fact that conclusions are often confounded by comparing pollutant concentrations in successive links in the food chain sampled at different geographical locations and/or at different points in time. Fowler and Elder (1978) have tried to eliminate some of these problems by examining PCB and DDT residue concentrations in species belonging to a relatively well-defined pelagic food chain sampled at one point in space and time. Food chain inter-relationships among examined pelagic organisms have been relatively well defined. Concentrations of PCBs as DP-5 and p,p'-DDE in these organisms are given in Table XVII (Fowler and Elder, 1978).

Table XVII

Chlorinated hydrocarbons in pelagic organisms collected
in November 1974 off Villefranche-sur-Mer.

Organism	Wt. ratio wet/dry	p,p'-DDE $\mu\text{g kg}^{-1}$	PCB dry weight	PCB ^a C.F.
<u>Microplankton</u> ^b	10.4	N.D. ^c	4500	170,000
<u>Meganyctiphanes</u> <u>norvegica</u>	5.0	26	620	50,000
<u>Sergestes arcticus</u>	4.0	15	470	47,000
<u>Pasiphaea sivado</u>	4.2	5	210	20,000
<u>Myctophus glaciale</u>	3.2	1	50	6,000
(Surface water)		N.D.		2.5ng l ⁻¹

- a Concentration factor defined as ppb wet PCB in organism/ppb PCB in water
- b Principally copepods, small crustaceans, chaetognaths, phytoplankton and detritus
- c N.D. = not detectable = $0.5 \mu\text{g kg}^{-1}$
- Extracted from Fowler and Elder (1978)

Considered on a whole organism, dry weight basis, data show that PCB and p,p'DDE concentrations are not biomagnified in this particular food chain. In fact, an approximate 100-fold reduction in PCB concentrations is noted between microplankton and myctophid fish. It must be remembered, however, that accumulation through the food chain is probably only one of several factors affecting the concentration of these compounds in pelagic organisms. Nevertheless, if food intake is the predominant route, it is evident that only by sampling organisms at the same time and from the same water mass will it be possible to acquire a clearer picture of the actual trends in trophic level concentrations of chlorinated hydrocarbons (Fowler and Elder, 1978).

Polikarpov *et al.* (1979) investigated sediments, water and food chains as sources of chlorinated hydrocarbons for benthic organisms in the Mediterranean Sea. The sediment dwelling polychaete worm, Nereis diversicolor, is able to accumulate PCBs from both sediments and seawater. Despite a significantly higher concentration factor for PCBs from water (800) than from sediment (3.5), it was concluded that sediments are the major source of PCBs for worms under existing concentrations of PCBs in the Mediterranean Sea water and sediments. Depuration of PCBs from worms living in an uncontaminated environment follows an exponential function. Experiments with Mytilus galloprovincialis showed that PCBs accumulated over a period of 97 days are readily lost when the mussels are transferred to clean water. The loss of PCBs from the soft tissue of these molluscs amounted to 50%

after one day, 91.3% after one month and 99.6% after three months. The benthic shrimp, Lysmata seticaudata, rapidly accumulated PCBs from both food and water. The experimental results clearly indicate that PCBs in the marine environment are readily cycled through the benthic biota.

Contardi et al. (1983) reported three years data on the distribution of DDTs and PCBs in some organs of Mullus barbatus, Euthynnus alletteratus and Sarda sarda the from Ligurian Sea. Examination of the results clearly showed DDT accumulation in the liver relative to other organs. This accumulation was more evident in Sarda sarda and Euthynnus alletteratus than in Mullus barbatus and it is even more apparent referring to a wet weight basis. Since in general DDE concentrations do not show marked increase in the liver, it seems likely that there is a preferential DDT--DDD metabolism in this organ. With regard to polychlorinated biphenyls, the liver tends to contain more components high in chlorine content, similar to Fenclor 64. This seemed to apply to all the samples examined some of which (e.g. Sarda sarda) varied greatly in length.

The concentrations of chlorinated pesticide residues and polychlorinated biphenyls in ripe female gonads of Clupeiforms of the Adriatic Sea (Sardina pilchardus (Walb.), Engraulis encrasicolus L., and Clupea sprattus L.) were investigated by Crisetig et al. (1973). The values of the residues in the gonads during the corresponding periods of "gonadic activity" are rather low, even if considered altogether (0.558 mg kg⁻¹ in the sardine, 0.184 in the anchovy and 0.278 in the sprat). These concentrations are well below the lowest levels (4.74 mg kg⁻¹) observed as being capable of causing deleterious effects to reproduction in trout.

5. LEVELS AND TRENDS OF CHLORINATED HYDROCARBONS IN THE MEDITERRANEAN SEA

5.1 Methodology and intercalibration exercises

For the quantification of chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls electron capture gas chromatography is most commonly used. However, it is first necessary to employ a suitable and often elaborate cleanup procedure. In the case of polychlorinated biphenyls the normal comparison with a standard compound is not possible because these substances consist of many compounds. Mostly for these compounds, analysis has in the past been performed by matching an arbitrary number of peaks in the sample chromatogram with those of the nearest commercially available PCB formulation and measuring the height or area of the peaks. In most cases PCBs were determined by comparison with Aroclor 1254 and/or 1260, Phenoclor DP-5 or DP-6, or Clophen A 60 as the reference standard.

In some cases quantitative PCB determination was effected after perchlorination to decachlorobiphenyl (DCB) with antimony pentachloride followed by quantification by gas chromatography. It has to be stressed that this method usually yields higher PCB concentrations than those estimated by comparing the chromatograms of commercial mixtures.

It has to be stressed that analysis for chlorinated hydrocarbons in marine samples is difficult and only data from the same laboratory or from investigators who have participated in an interlaboratory comparison exercise should be compared. Otherwise differences in occurrence might just be due to a different analytical efficiency of the reported laboratory work.

In order to overcome these problems and to assist the Mediterranean research centres with their projects on chlorinated hydrocarbons monitoring in marine organisms intercalibration exercises are organized by the International Laboratory of Marine Radioactivity, IAEA, Monaco within the framework of the MED POL programme. The results reported from the world-wide as well as the Mediterranean region laboratories in the 1976-78 period were compiled and treated statistically. The evaluation of the reported results on the oyster sample (MA-M-1/oc) are given on Table XVIII, (Fukai *et al.*, 1979). The "probable concentrations" were estimated on the basis of the results obtained by about 7 experienced laboratories. The standard deviation of the Mediterranean measurements was around $\pm 30\%$. In general, $\pm 20\%$ is considered to be a "state-of-the-art" reproducibility for PCBs environmental samples measurements.

Table XVIII

Evaluation of the intercalibration results for chlorinated hydrocarbon measurements on the oyster homogenate (MAM-1) reported by the Mediterranean research centres.

Compound	Mediterranean			Worldwide		
	No. of results received	No. of "acceptable" results	No. of "good" results	No. of results received	No. of "acceptable" results	No. of "good" results
AR 1254	11	10 (91%)	7 (64%)	26	22 (85%)	15 (58%)
DDT	12	12 (100%)	11 (92%)	34	32 (94%)	20 (59%)
DDD	11	6 (54%)	3 (27%)	30	20 (67%)	7 (23%)
DDE	12	10 (83%)	7 (38%)	36	31 (86%)	24 (67%)
Dieldrin	5	4 (80%)	4 (80%)	22	20 (91%)	8 (82%)
HCH alpha	3	3 (100%)	2 (67%)	14	8 (57%)	7 (50%)
HCH gamma	4	4 (100%)	3 (75%)	25	14 (56%)	9 (36%)

- Extracted from Fukai *et al.* (1979)

As of May 1984, seven laboratories from the Mediterranean had returned results of testing Reference method 14 for the determination of chlorinated hydrocarbons in organisms (ILMR, 1984). These data suggest there is less variation due to differences in methods applied by the same laboratory than the same method applied by different laboratories.

Although some Mediterranean laboratories do report the results of their performance in chlorinated hydrocarbons intercalibration exercises, most do not apply the observed differences to correct the results of their analyses of actual samples (Bastürk et al., 1980; Salihoglu et al., 1981; Marchand, 1983). The group for organic pollutants analysis at the Center for Marine Research, Zagreb, Yugoslavia has been involved in 5 international intercalibration exercises and after summing up all results, has decided to use correction factors (from 1.4 to 2.1) for all their results of measuring chlorinated hydrocarbons in marine samples (Picer, M. et al., 1976).

5.2 Levels and trends

5.2.1 Water

The concentrations of DDT total, HCH total, PCBs and incertain cases dieldrin found by various authors in different seawater samples (film, particulate matter, dissolved phase, and non defined "seawater" samples) collected from various sites in the Mediterranean Sea are summarized in Table XIX.

Elder (1976), found the highest concentrations of PCBs in water samples from the coast of the Golfe du Lion, with lower concentrations in the coastal waters to the east and north. The highest value (38 ng l⁻¹), was found at the mouth of the Rhône suggesting that the Rhône is an important source of PCBs for northwestern Mediterranean coastal waters.

During various cruises conducted during 1977-79, 76 surface and subsurface seawater samples were collected and analysed for PCBs (Villeneuve et al., 1981). Although attempts were made to determine other organochlorine compounds, due to the low levels of other organochlorine compounds in open Mediterranean waters only PCBs could be quantitatively determined. The results show that, although higher PCB concentrations at the surface are encountered at some stations, no systematic vertical variation is generally observed (Table XX). The levels of PCBs in near surface waters were not very much different from those in deep layers beyond 2 km. Thus, it is reasonable to estimate the mean concentration of PCBs in open Mediterranean seawater by averaging all the values available. The data reported by Villeneuve et al. (1981) span a range of 0.1 to 2.5 ng l⁻¹, with an average of 0.7 ng l⁻¹. This compares to an average of 2.0 ng l⁻¹ (range: 0.2 - 8.6 ng l⁻¹) obtained for 80 seawater samples from a similar area in 1975 (Elder and Villeneuve, 1977). Villeneuve et al. (1981) suggest that since these two mean values are significantly different the concentration of PCBs in open Mediterranean seawater appears to have decreased from 1975 to 1977-79. However, it is worth remembering that as early as 1974 Gordon et al. stressed that improvements in analytical methodology and reduction in associated sample contamination may have been responsible for some or all of the observed decrease in concentrations of oceanic contaminants in Atlantic Ocean samples (Gordon et al., 1974).

Table XIX

Chlorinated hydrocarbons in surface film (S.F.), seawater (S.W.),
seawater-dissolved phase (S.W.D.F.), and particulate matter (P.M.)
from the Mediterranean Sea (ng l^{-1}).

Area	Matrix	Pollutant	Average	Minimum	Maximum	References
II	S.F.	HCH _{total} PCB Hexachlorobenzene	4.4 2.0	- ND	- 2.8	Burns & Villeneuve (1982) Burns <u>et al.</u> (1985)
II	S.W.	HCH _{total} PCB Hexachlorobenzene	8.9 8.5 0.4	1 ND ND	14 38 1.0	Elder (1976); Elder <u>et al.</u> (1976); Burns & Villeneuve (1982); Chabert & Vicente (1981); Marchand <u>et al.</u> (1985); Monod & Arnoux (1979)
II	S.W.D.P.	HCH _{total} PCB	0.5 0.3	0.3 -	0.7 -	Burns <u>et al.</u> (1985)
II	P.M.	HCH _{total} PCB	0.03 0.7	0.01 -	0.08 -	Burns <u>et al.</u> (1985)
III	S.W.	PCB	21.1	0.2	19	Elder <u>et al.</u> (1976); Villeneuve <u>et al.</u> (1981)
IV	S.W.	DDT _{total} HCH _{total} PCB	12.4 6.3 2.3	9.0 5.9 0.2	15.7 6.6 11.6	Elder <u>et al.</u> (1976); Leoni <u>et al.</u> (1976) Villeneuve <u>et al.</u> (1981)
IV	S.W.	PCB	210	50	548	Pucetti & Leoni (1980)
V	S.F.	DDT _{total} PCB Dieldrin	1.9 51 0.1	ND 0.9 ND	25.5 597 0.9	Picer <u>et al.</u> (1981); Picer & Picer (1982) Picer, N. <u>et al.</u> (1985)

Table XIX (continued)

Area	Matrix	Pollutant	Average	Minimum	Maximum	References
V	S.W.	DDT _{total}	5.1	ND	95	Fossato <u>et al.</u> (1982) Fossato (1983); Fossato <u>et al.</u> (1986); Fossato & Dolci (1985); Picer, N. <u>et al.</u> (1985); Picer & Picer (1982); Elezovic <u>et al.</u> (1976)
		HCH _{total}	0.8	0.1	7.0	
		PCB	4.1	ND	17	
		Dieldrin	0.03	ND	0.07	
V	S.W.	HCH _{total}	48	1	77	
V	P.M.	DDT _{total}	0.6	ND	2.4	Fossato (1983); Fossato <u>et al.</u> (1982) Fossato <u>et al.</u> (1986); Fossato & Dolci (1985) Fossato <u>et al.</u> (1986); Fossato & Dolci (1985)
		HCH _{total}	0.4	0.1	1.2	
		PCB	3.3	0.7	9.1	
V	S.W.D.P.	DDT _{total}	0.5	-	-	Fossato (1983); Fossato <u>et al.</u> (1982); Fossato <u>et al.</u> (1986); Fossato & Dolci (1985)
		HCH _{total}	1.2	-	-	
		PCB	2.0	-	-	
VI	S.W.	PCB	1.8	1.7	1.9	Villeneuve <u>et al.</u> (1981)
VII	S.W.	HCH _{total}	0.07	-	-	Elder <u>et al.</u> (1976); Villeneuve <u>et al.</u> (1981) Villeneuve & Burns (1983)
		PCB	0.9	0.2	1.7	
VIII	S.W.	DDT _{total}	0.9	0.4	1.5	Elder <u>et al.</u> (1976); Fytianos <u>et al.</u> (1985)
		HCH _{total}	0.05	0.01	0.12	
		PCB	1.5	0.2	2.8	
X	S.W.	HCH _{total}	0.09	0.06	0.12	Villeneuve <u>et al.</u> (1981); Villeneuve & Burns (1983)
		PCB	0.4	0.1	0.8	

- = No available data
 ND = non detected (under detection limit)

Table XX

Concentration of PCBs in the open Mediterranean seawater (ng l^{-1}).

Station No.	AT-02	AT-03	AT-04	AT-05	AT-06	AT-07
Date of coll.	77-04-21	77-04-21	77-04-22	77-04-23	77-04-24	77-04-25
Position	33°00'N 32°00'E	33°50'N 30°00'E	34°00'N 29°00'E	33°20'N 24°00'E	34°50'N 21°00'E	36°00'N 18°00'E
Depth (m)						
Surface	0.6	0.3	0.3	0.8	0.9	1.2
50	1.0	-	0.8	-	0.7	0.4
100	0.5	-	0.7	-	1.4	1.2
225	0.6	-	0.9	1.1	-	-
300	-	-	-	0.6	-	1.1
400	-	-	-	-	-	1.1
500	1.2	-	0.7	-	-	1.9
750	0.8	-	0.4	-	-	1.1
1000	0.8	-	0.4	-	-	1.0
1500	1.5	-	0.7	-	-	1.1
2000	-	-	0.5	-	-	-
2500	-	-	-	-	-	0.7
2900	-	-	0.6	-	-	-
3800	-	-	-	-	-	1.3
Station No.	HY-08	HY-16	HY-23	HY-25	HY-39	SH-01
Date of coll.	77-06-15	77-06-17	77-06-18	77-06-19	77-06-22	77-07-08
Position	36°34'N 21°04'E	39°33'N 19°21'E	38°36'N 15°25'E	39°54'N 14°36'E	40°34'N 10°53'E	33°02'N 33°14'E
Depth (m)						
Surface	1.9	1.7	2.5	0.2	1.1	0.1
500	-	0.7	0.6	0.1	1.0	0.2
1100	-	0.7	1.0	-	-	-
1200	-	-	-	1.1	-	-
2300	-	-	-	-	1.5	-
4500	0.9	-	-	-	-	-
Station No.	AT-02	AT-03	AT-04	AT-05	AT-06	AT-07
Date of coll.	77-07-09	77-07-10	77-07-11	77-07-19	77-07-19	77-07-19
Position	33°10'N 32°24'E	33°21'N 32°35'E	33°42'N 28°06'E	41°30'N 10°12'E	41°12'N 08°41'E	41°00'N 07°30'E
Depth (m)						
Surface	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.6
500	0.3	0.2	0.2	-	-	-

- Extracted from Villeneuve *et al.* (1981)

Table XX (continued)

Station No.	CS-44	CS-46	CS-49	CS-50	CS-51
Date of coll.	77-07-20	77-07-20	77-07-21	77-07-21	77-07-21
Position	40°00'N 07°30'E	40°00'N 06°10'E	39°35'N 03°40'E	39°25'N 03°25'E	39°10'N 03°15'E
Depth (m)					
Surface	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2
Station No.	RS-01	RS-02	RS-03	RS-04	
Date of coll.	79-06-18	79-06-19	79-06-21	79-06-21	
Position	31°59'N 29°58'E	31°59'N 28°00'E	34°01'N 25°01'E	35°00'N 23°30'E	
Depth (m)					
Surface	0.5	0.4	0.3	0.2	
500	-	0.3	0.2	-	
1000	-	0.2	0.1	-	
1500	-	0.1	0.1	-	

Designation of the cruises for the station No.: AT, Atlantis II; HY, Hayes; SH, Shikmona; CS, Cornide de Saavedra; RS, Researcher.

- Extracted from Villeneuve *et al.* (1981)

Risebrough *et al.* (1976) reported significantly lower concentrations of PCBs in French coastal waters than Elder (1976). They concluded, on the basis of mass balance calculations that PCB values in seawater in excess of 1 ng l^{-1} in both the Atlantic and the Pacific appear to be too high since pentachlorobiphenyls, the dominant PCB present in seawater extracts, had not been manufactured in sufficient amounts to account for estimated burdens in seawater.

Persistent chlorinated hydrocarbons were analysed over a two-year period (1977-78) in about 50 water samples collected from North Adriatic coastal waters (1977-78). Most of the results lie below the analytical sensitivity of the method used (for DDT 0.05 ng l^{-1} and for PCBs 0.1 ng l^{-1} (Picer N. and Picer M., 1979). Only a few samples show traces of chlorinated hydrocarbons.

Villeneuve and Burns (1983) have reported data for the concentrations of lindane in seawater from both coastal and open Mediterranean Sea areas (1976-1979). Their results showed levels of this chlorinated hydrocarbon insecticide to be highest at stations close to terrestrial run-off and river inputs from agricultural areas. Levels in surface seawater at off-shore areas of the eastern basin ranged from 61 to 120 pg l^{-1} . Two deep profiles showed that deep waters had concentrations of lindane 3 to 100 times lower than surface waters. As expected on the basis of relative solubility, most lindane occurred in the dissolved state even in the estuaries where particle loading was highest.

The contamination by polychlorinated biphenyls and hexachlorobenzene (HCB) in sea waters of the Tiber River estuary was studied in 1976 and 1977 by Puccetti and Leoni (1980). PCBs were found to be present in 85 samples out of 86 at a mean value of $0.297 \mu\text{g l}^{-1}$ in 1976, and of $0.135 \mu\text{g l}^{-1}$ in 1977. In contrast, HCB was identified in only 16% of the analysed samples.

On the basis of the data on the concentrations of chlorinated hydrocarbons in seawater and particulate matter in water samples from the North Adriatic it seems that an important fraction of chlorinated hydrocarbons is associated with the suspended matter. Moreover, this amount increases ($\gamma \text{HCH} < \text{DDT} < \text{PCB}$) when their solubility in water decreases ($\gamma \text{HCH} > \text{DDT} > \text{PCB}$). Thus, the distribution of chlorinated hydrocarbons in waters of the northern Adriatic Sea may be influenced by the concentration and, perhaps, by the composition of the suspended matter. The levels of chlorinated hydrocarbons in waters from the open north Adriatic are relatively low when compared with published results from other areas of the Mediterranean and the world.

In the period from 1971 to 1975 investigations were carried out concerning the level and extent of contamination of South Adriatic coastal waters by DDT and HCH (Elezovic *et al.*, 1980). 240 water samples were collected and analysed from Kotor, Budva, Bar and Ulcinj.

Table XXI summarises the levels of PCBs in Mediterranean samples analysed by similar methods over the years and often by the same analyst (Burns *et al.*, 1985). The data show there has been a reduction in all components analysed and this may reflect reduced PCB inputs after the implementation of restrictions on industrial discharges by many countries. Nevertheless, PCBs remain an important class of pollutants in the spectrum of halogenated contaminants in Mediterranean samples. Burns *et al.* (1985) also noted the increasing importance of other chlorinated hydrocarbon contaminants such as lindane and hexachlorobenzene.

5.2.2 Sediments

The concentrations of DDT total, HCH total, PCBs and in one case dieldrin found by various authors in sediment samples collected from various sites in the Mediterranean Sea are summarized in Table XXII.

Arnoux *et al.* (1981a,b,c) investigated the contamination of sea sediments during 1976 and 1978 between Toulon and Ajaccio, Fos gulf and Marseille area. Several years after this investigation, Marchand (1983) analysed chlorinated hydrocarbons in sediments collected from the same areas. The average concentrations were only significantly different apart from the Marseille area.

Burns and Villeneuve (1984) measured the concentrations of PCBs in flocculent particles and compacted sediments in a core from the Monaco coastal waters (Table XXIII).

Table XXI

Concentrations of PCB (quantified as Aroclor 1254 or Phenoclor DP-5 equivalents) in the Mediterranean ecosystem and factors of change in approximately 5 years time.

	1974-78	N	1978-82	N	factors of change in approximately 5 years
Seawater	3.2 + 2.2 (ng l ⁻¹)	9 ^a	1.0 + 0.4 (ng l ⁻¹)	6 ^b	-3.3 X
Plankton	1.5 + 1.8x10 ³ (ng g ⁻¹)	6 ^c	2.3 + 1.5(10 ²) (ng g ⁻¹)	14 ^b	-6.5 X
Plankton (faeces)	1.7 + 1.4(x10 ⁴) (ng g ⁻¹)	4 ^c	1.2 + 0.9(x10 ³) (ng g ⁻¹)	10 ^b	14 X
Sediment trap material	4.6 + 2.5(x10 ²) (ng g ⁻¹)	4 ^d	1.3 + 1.7(x10 ²) (ng g ⁻¹)	30 ^b	-3.5 X

N = Number of samples

^a Elder and Villeneuve (1977); ^b Burns & Villeneuve (1982)

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

^d Fowler et al. (1979)

- Extracted from Burns et al. (1985)

Since the core slices analysed were 5 cm thick, the most recently delivered particles containing PCBs would be diluted by unpolluted older sediments in depth. This dilution effect gives about two orders-of-magnitude difference in the concentration between flocculent particles and compacted sediments.

The contamination by chlorinated biphenyls and hexachlorobenzene in sediments of the Tiber river estuary was studied in 1976 and 1977 by Puccetti and Leoni (1980). All samples were found to be polluted with PCBs, but HCB was not found in the sediment samples.

Levels of PCBs, DDTs and HCHs were measured in sediments taken from the central Mediterranean (area IV and VI). HCH was usually 1 ng g⁻¹; DDT total ranged from 1 ng g⁻¹ to 27.5 ng g⁻¹; PCBs generally ranged from ca. 1 ng g⁻¹ to 80 ng g⁻¹ (Amico et al., 1982). The highest levels, particularly with PCBs, were found in the area of the straits of Messina and along the northern coast of Sicily. The exceedingly high levels of PCBs observed within the Augusta Harbor compare closely with those (360-470 ng g⁻¹) found for the Japanese Port of Taganoura, regarded as highly polluted (Rhead, 1975). Contrary to what is normally observed in living organisms, no significant correlation exists between the concentration of chlorinated hydrocarbons and the extractable organic matter from sediments.

Table XXII

Chlorinated hydrocarbons in sediments from the Mediterranean Sea ($\mu\text{g kg}^{-1}$ dry weight).

Area	Pollutant	Average	Minimum	Maximum	References
I	DDT _{total}	2.7	0.4	11.0	Cousteau (1979); Elder <u>et al.</u> (1976) Villeneuve & Burns (1983)
	HCH _{total}	0.3	0.2	0.3	
	PCB	34.6	0.3	323	
II	DDT _{total}	8.2	0.4	200	Arnoux <u>et al.</u> (1981a); Arnoux <u>et al.</u> (1981b); Arnoux <u>et al.</u> (1981c); Burns <u>et al.</u> (1985); Cousteau (1979); Chabert & Vincente (1981); Marchand <u>et al.</u> (1976); Marchand (1983); Marchand <u>et al.</u> (1985); Monod & Arnoux (1979);
	HCH _{total}	225	0.1	1880	
	PCB	85.5	0.2	15850	
	Hexachlorobenzene	5.6	ND	32	
III	DDT _{total}	11.0	1.2	40.0	Cousteau (1979); Elder <u>et al.</u> (1976); Villeneuve & Burns (1983)
	HCH _{total}	1.6	0.9	2.1	
	PCB	7.4	0.1	14	
IV	DDT _{total}	4.3	0.2	27	Amico <u>et al.</u> (1982); Baldi <u>et al.</u> (1983); Cousteau (1978); Elder <u>et al.</u> (1976); Monod & Arnoux (1979); Pucetti & Leoni (1980); Villeneuve & Burns (1983)
	HCH _{total}	1.8	0.1	27	
	PCB	102	0.6	3200	
V	DDT _{total}	6.8	ND	47.8	Cousteau (1979); Donazzolo <u>et al.</u> (1983); Fossato (1983); Picer & Picer (1982); Picer <u>et al.</u> (1985); Picer & Picer (1985); Picer <u>et al.</u> (1978b); Picer <u>et al.</u> (1981); Picer N. <u>et al.</u> (1985); Vilicic <u>et al.</u> (1979)
	HCH _{total}	1.1	0.1	4.6	
	PCB	24.1	ND	332	
	Hexachlorobenzene	7.2	-	-	
	Dieldrin	0.1	ND	0.7	
VI	DDT _{total}	10.3	0.1	35.5	Amico <u>et al.</u> (1982); Cousteau (1979); Elder <u>et al.</u> (1976); Villeneuve <u>et al.</u> (1981); Villeneuve & Burns (1983)
	HCH _{total}	0.7	0.1	2.6	
	PCB	38.1	0.8	347	

Table XXXI (continued)

Area	Pollutant	Average	Minimum	Maximum	References
VII	DDT _{total}	0.2	0.1	0.4	Cousteau (1979); Villeneuve & Burns (1983)
	HCH _{total}	1.1	0.2	2.2	
	PCB	0.8	0.1	1.1	
VIII	DDT _{total}	128	0.3	1893	Cousteau (1979); Dexter & Pavlou (1973); Villeneuve <u>et al.</u> (1981); Villeneuve & Burns (1983)
	HCH _{total}	0.6	0.4	0.8	
	PCB	155	0.6	775	
IX	DDT _{total}	12.0	0.4	29.0	Balkas <u>et al.</u> (1979); Bastürk <u>et al.</u> (1980); Cousteau (1978); Villeneuve <u>et al.</u> (1981); Villeneuve & Burns (1983)
	HCH _{total}	0.2	0.2	0.3	
	PCB	1.5	ND	3.0	
X	DDT _{total}	2.7	ND	780	Cousteau (1979); Villeneuve & Burns (1983); Villeneuve <u>et al.</u> (1981)
	HCH _{total}	0.7	-	-	
	PCB	2.2	0.6	51.1	

Table XXIII

Concentrations per gram dry weight of polychlorinated biphenyls in flocculent particles compared to the compacted sediments of the core.

Flocculent particles	104.5	(ng g ⁻¹)
Sediments 0- 5 cm	0.5	Flocculent-sediments = 10 ²
5-10 cm	0.2	
10-15 cm	0.3	
15-20 cm	0.1	

- Extracted from Burns and Villeneuve (1984)

The contamination of the Bay of Naples and adjacent marine area sediments by chlorinated hydrocarbons was assessed using grab and corer sediment samples collected in July 1980 (Baldi *et al.*, 1983). Inside the Bay of Naples, PCBs attain very high levels (3200 ng g⁻¹ d.w.). Outside the Bay, levels of PCBs though lower, never fall below 10 ng g⁻¹. Concentrations of DDT total (mainly as DDE) are lower than 20 ng g⁻¹ in all, except two samples taken just outside Naples harbour and three from near the Sarno River. In the cores, concentrations of DDT total decrease to non-detectable values at depths greater than 25 cm (Baldi *et al.*, 1983).

One hundred and fifty five surface sediment samples were collected in six zones of the Gulf of Venice and analysed for DDT total and PCBs (Donazzolo *et al.*, 1982). Mathematical analysis of the data indicated a significant correlation between the chlorinated hydrocarbon content and the percentage of the 63 μm fraction of sediment; there was also a linear relationship between the logarithm of the concentration and the percentage of pelite in sediment. A closer examination of the mean values of each zone indicated that three zones are characterized by higher DDT total concentrations, probably because of solid materials transported by the rivers from highly cultivated areas of northern Italy (Donazzolo *et al.*, 1982).

Persistent chlorinated hydrocarbons in more than 100 grab and core sediment samples (1976-1984) collected from open and coastal waters of the Northern Adriatic were analysed over a nine-year period (Picer N. and Picer M., 1979; Picer M. *et al.*, 1981; Picer M. and Picer N., 1982; Picer N. *et al.*, 1985; Picer M. and Picer N., 1985). Istrian coastal water sediment samples from the Pula area show a significantly higher concentration of DDT total and especially PCBs in comparison with those from the well-known tourist Porec area. Relatively high concentrations of pollutants were also found in some samples collected close to sources of pollution in the Rijeka bay. But the results show that a great part of Rijeka bay sediments as well as those from the open Northern Adriatic are relatively free of chlorinated hydrocarbons contamination.

Salihoglu et al. (1980) found much higher concentrations of DDT total and PCBs in sediments from an experimental basin polluted with waste water in comparison with unpolluted one. The high concentration of chlorinated hydrocarbons in the sediment of the polluted basin was attributed to a sewage discharge.

Dexter and Pavlou (1973) measured PCBs and pesticide residues in surface sediment samples collected through the Saronikos Gulf. For both DDT and PCB distribution, the trends were similar and indicated that the observed gradients result mainly from the diffusive transport of contaminated material discharged at the Keratsini sewage outfall. In terms of the maximum concentrations and geographical extent of significant benthic deposits, the Keratsini area can be considered only moderately contaminated in comparison with some American outfalls. However, the oligotrophic nature of the waters, together with the relatively low flushing rate, may increase the impact of pollutants on this marine ecosystem (Dexter and Pavlou, 1973).

The organochlorine residue content of sediments in the vicinity of Erdemli (Icel) Turkey were investigated by Balkas et al. (1979). As with biota samples, DDT and other pesticides residues in sediments were found at much higher concentrations than PCBs.

From July 15 to December 7, 1977, the research vessel Calypso gathered samples of sediments at 141 locations distributed in 12 Mediterranean countries (Cousteau, 1978). The results of the 457 analyses of sediment samples for polychlorinated biphenyls and DDTs were included in Table XXII. Several years later Villeneuve and Burns (1983) analysed measurements of lindane content in the same samples for lindane and noted that concentrations were highest near the mouth of rivers draining major agricultural areas such as the Rhône, Ro, Danube and Ebro, and near agricultural areas of northern Italy, Sicily and Northern Africa. Core samples showed that most of the lindane was contained in the first 3 to 4 cm of sediment. Several of the cores from deep water showed a distinct subsurface maximum in lindane concentrations in the 1-2 cm slices.

Polychlorinated biphenyls were measured in 12 core sediment samples collected from the open Mediterranean Sea during 1977-79. PCBs were detectable in all subsamples analysed with considerably high concentrations in the top centimeter of some core samples. It was generally noted that a subsurface maximum of PCBs appears around 3 cm from the sediment surface, followed by a substantial decrease of PCBs from the first to the second centimeter. The penetration of PCBs below 5 cm depth was considered either to be related to the specific behaviour of PCBs within the sediment layers or, more probably, due to the results of bioturbation. (Elder et al., 1976).

5.2.3 Plankton and plants

The concentrations of DDT total, HCH total and PCBs found by various authors in plankton and plant samples collected from various sites in the Mediterranean Sea are summarized in Table XXIV.

Table XXIV

Chlorinated hydrocarbons in plankton and plants from the Mediterranean Sea ($\mu\text{g kg}^{-1}$ fresh weight).

A. PLANKTON

Area	Pollutant	Average	Minimum	Maximum	References
II	DDT _{total}	1.3	ND	2.2	Burns & Villeneuve (1982); Elder & Fowler (1977); Fowler & Elder (1978)
	HCH _{total}	0.3	0.1	0.7	
	PCB	55	5.0	180	
	Hexachlorobenzene	0.8	0.1	2.2	
IV	DDT _{total}	6.3	0.8	13	Fowler & Elder (1980)
	PCB	16.7	2	66	
V	DDT _{total}	4.9	ND	59	Catani <i>et al.</i> (1980); Fossato (1983); Nazansky <i>et al.</i> (1979); Picer, M. <i>et al.</i> (1981); Picer, M. & Picer, N. (1985) Dujmov <i>et al.</i> (1979); Vilicic <i>et al.</i> (1979)
	HCH _{total}	2.9	0.1	12.8	
	PCB	48.2	ND	453	
	Dieldrin	0.6	ND	3.2	
VI	DDT _{total}	3.4	0.3	61.1	Fowler & Elder (1980)
	PCB	4.7	0.6	9.6	

ND = Non detected (under sensitivity limit)

Table XXIV (continued)

B. PLANTS

Area	Organisms	Pollutant	Average	Minimum	Maximum	References
II	Plants (4 species)	DDT _{total}	3.3	ND	25.6	Alzieu & Duguy (1979)
		HCH _{total}	0.2	0.05	0.5	
		PCB	20.8	ND	28.8	
V	Plants (2 species)	DDT _{total}	1.6	-	-	Fossato (1983)
		HCH _{total}	0.4	-	-	
		PCB	4.3	-	-	
		Hexachlo- benzene	6.5	-	-	
VI	Plants (12 species)	DDT _{total}	0.9	0.1	3.9	Amico <u>et al.</u> (1979a)
		HCH _{total}	0.3	0.1	0.5	
		PCB	11.7	2.7	39.4	

ND = Non detected (under sensitivity limit);
 - = No available data

Elder and Fowler (1977) sampled microplankton twice in coastal French waters. PCBs in the two samples (1800 and 4500 $\mu\text{g kg}^{-1}$, dry weight) were relatively high and probably reflect coastal inputs. The same authors surveyed chlorinated hydrocarbons in pelagic plankton organisms from the central and eastern basins of the Mediterranean Sea (Fowler and Elder, 1980). Euphausiids were the pelagic organisms most common to all stations. A student's t-test indicated that the average DDT total/PCB ratio was significantly higher in euphausiids from the central region (Tyrrhenian and Ionian Seas) than in the eastern sector. This is due to a greater relative decrease in DDT total compared with PCB in going from the central region to the eastern region. The only other generally available data for chlorinated hydrocarbons in Mediterranean euphausiids appear to be those of Elder and Fowler (1977) for Meganycitiphanes norvegica samples. The concentrations (38 to 620 $\mu\text{g kg}^{-1}$ d.w.) were of the same order of magnitude as those measured in the species inhabiting the Tyrrhenian and Ionian Seas. The pelagic tunicate, Pyrosoma atlanticum, from the Ionian sea appears to contain far less PCB and DDT than similar sized individuals from the eastern Mediterranean. A vertically migrating fish, Myctophum glaciale was separated into three size classes. Although no trends were noted for the absolute amounts of PCB and DDT in the different sized fish, the DDT total/PCB and DDE/PCB ratios increased with the increasing size of fish. Since these individuals were from the same water mass and, presumably, the same population, the change in ratios may represent differential metabolism of the two compounds as the fish grow. Finally a good correlation is evident between PCBs and both DDE ($r=0.63$) and DDT total ($r=0.63$), (Fowler and Elder, 1980).

Burns et al. (1985), show (Table XXI) that there has been a reduction in the concentrations of PCBs in plankton organisms (about 6.5 times) and in plankton faeces (about 14 times) in samples collected from the same area over a 5-year period.

Cattani et al. (1981) reported levels of HCH total, DDT total and PCBs found in zooplankton samples collected from two stations in the Italian coastal waters of the Northern Adriatic. The levels of PCBs, which were consistently higher than pesticides, show seasonal variations which seem to be correlated with biomass of Cladocera which are more abundant during summer. The results suggest that levels of chlorinated compounds in zooplankton of the Northern Adriatic were generally lower than levels previously reported for this same area (Stirn et al., 1974). However, a comparison between the data of concentrations of pesticides in planktonic organisms is not straight forward since results can be affected by e.g. the determination, such as taxonomic composition of samples and the size of planktonic organisms.

Picer M. et al. (1981) found that concentrations of chlorinated hydrocarbons in plankton samples collected from the Rijeka Bay varied considerably. Frequently, concentrations at the same station differed by nearly one order of magnitude. In the light of these variations it is not surprising that, as with the sediment samples it was not possible to detect any influence of local pollution sources in the Rijeka Bay.

The levels of organochlorine hydrocarbons, PCB, DDT and lindane found in Cystoseires collected at 7 stations in Cortiou (Marseille) area were reported by Arnoux et al. (1981d). The dry weight concentrations of PCBs ranged from 2 to 34 ng g⁻¹; lindane from 0.4 to 3.0 ng g⁻¹ and DDT total from 0.4 to 9.7 ng g⁻¹. These concentration samples were significantly higher than those found by Chabert and Vicente (1981) in Phanerogames collected from the lagoon of the Brusuc (Var-France).

Concentrations of PCBs, HCHs and DDT total residues in seaweeds of the east coast of Sicily were investigated during 1977/78 by Amico et al. (1979a). The residues have been determined in thalli of 12 species of marine algae. Different seaweeds tend to retain variable amounts of water, so residue concentrations expressed in terms of dry weight are very important. The highest concentrations found were in samples from an area (Priolo) intensively polluted by nearby industrial activity. The ratio DDT total/PCBs were consistently lower in algae than in animals from the same area, whereas the opposite applied to the ratio DDT total/DDE, and peak patterns of PCB obtained from seaweeds were not comparable in proportion with those from animals and were characterized by higher intensity peaks of shorter retention time. The observed differences are probably explained by assuming that the metabolic breakdown of DDT and PCB is a much slower process in seaweeds than in animals. However, it cannot be excluded that a differential intake of contaminants contributes to these differences. A comparison between the values observed in 1977 and those in 1978 suggests a tendency for a decline in DDT concentration (Amico et al., 1979a).

5.2.4 Mussels (*Mytilus galloprovincialis* and *Mytilus edulis*) and crustacea (various species)

The concentrations of DDT total, BHC total, PCBs and dieldrin found by various authors in mussels collected from various sites in the Mediterranean sea are summarized in Table XXV and for crustaceans in Table XXVI.

De Lappe et al. (1973) used the mussel *Mytilus edulis* as an indicator species to express PCB contamination in French coastal waters of the Western Mediterranean. High concentrations in mussels from Marseille and l'Estaque presumably reflect local input and the higher values at Grau-de-la-dent, to the west of the mouth of the Rhône, suggest also that the Rhône is a significant source. Low concentrations were however found in mussels from Valras Plage and Cannes.

A seasonal survey was carried out to measure existing concentrations of PCBs, DDT and its metabolites in mussels (*Mytilus galloprovincialis*) which inhabit the northwestern Mediterranean coast of France and Italy. (Marchand et al., 1976). Fig. 8 shows that each station has a certain uniqueness compared with neighbouring stations, with respect to residue level, variation of concentrations with time and ratio of DDT total to PCB. The ratio of DDT total to PCB was generally less than 1. The most notable exceptions were at stations located in Italy; this is probably because DDT was still in use in Italy. The highest residue concentrations observed were in samples from enclosed locations, Thau pool at Sète, Marseille and Toulon.

Table XXV

Chlorinated hydrocarbons in mussels ($\mu\text{g kg}^{-1}$ fresh weight).

A. Mediterranean Sea (*Mytilus galloprovincialis*)

Area	Pollutant	Average	Minimum	Maximum	References
II	DDT _{total}	54.0	1.5	900	Arnoux <u>et al.</u> (1981b); Ballester <u>et al.</u> (1982); Bolognari <u>et al.</u> (1979); Contardi <u>et al.</u> (1979); Contardi <u>et al.</u> (1981); Ferro <u>et al.</u> (1979); De Lappe <u>et al.</u> (1973); Marchand <u>et al.</u> (1976); Marchand <u>et al.</u> (1985); Monod <u>et al.</u> (1979); Risebrough <u>et al.</u> (1976); Risebrough <u>et al.</u> (1983); Franco Soler (1973)
	HCH _{total}	8.5	0.5	67	
	PCB	177	9.1	2072	
IV	DDT _{total}	34.7	9	57.3	Bolognari <u>et al.</u> (1979); Focardi <u>et al.</u> (1984)
	HCH _{total}	3.2	2.3	4.3	
	PCB	96.4	20	172	
V	DDT _{total}	34363	-	-	Stirn <u>et al.</u> (1974)
	HCH _{total}	6160	-	-	
	DDT _{total}	38.8	ND	301	Bolognari <u>et al.</u> (1979); Dujmov <u>et al.</u> (1979); Fossato and Craboledda (1981) Nasci & Fossato (1979); Nazansky <u>et al.</u> (1979); Picer, M. <u>et al.</u> (1981); Picer, M. & Picer, N. (1982); Picer, M. & Picer, N. (1985); Picer, M. <u>et al.</u> (1978a)
	HCH _{total}	2.1	0.4	10.2	
	PCB	118	ND	1586	
	Dieldrin	0.6	ND	3.2	
VI	DDT _{total}	33.1	9	35.6	Amico <u>et al.</u> (1979b); Bolognari <u>et al.</u> (1979)
	HCH _{total}	1.8	0.3	3.3	
	PCB	78	42	101	
	Dieldrin	1.7	1.4	4.4	
VIII	DDT _{total}	23.9	-	-	Kilikidis <u>et al.</u> (1981)
	HCH _{total}	1.7	-	-	
	PCB	383	-	-	
	Dieldrin	1.6	-	-	

-- = No available data
 ND = Not detected (below detection limit)

Table XXVI

Chlorinated hydrocarbons in crustaceans from the Mediterranean Sea
($\mu\text{g kg}^{-1}$ wet weight).

Area	Organisms	Pollutant	Average	Minimum	Maximum	References
II	Two species	DDT _{total}	6.5	1.2	13	Bolognari <i>et al.</i> (1979); Contardi <i>et al.</i> (1979); Contardi <i>et al.</i> (1981); Ferro <i>et al.</i> (1979); Monod & Arnoux (1979)
		HCH _{total}	0.8	0.01	5.3	
		PCB	71	21	203	
IV	<u>Nephrops</u> <u>Norvegicus</u>	DDT _{total}	3.3	0.2	16	Amico <i>et al.</i> (1979a); Bolognari <i>et al.</i> (1979); Focardi <i>et al.</i> (1984)
		HCH _{total}	1.1	0.3	2.8	
		PCB	9.0	2.9	23.3	
		Dieldrin	0.3	0.2	0.5	
		Hexachlorobenzene	0.3	0.1	0.6	
V	6 species	DDT _{total}	8.8	ND	30.2	Bolognari <i>et al.</i> (1979); Dujmov <i>et al.</i> (1979); Fossato (1983); Fossato & Craboledda (1981); Vilicic <i>et al.</i> (1979)
		HCH _{total}	0.6	-	-	
		PCB	110	ND	796	
		Dieldrin	1.7	ND	5.6	
		Hexachlorobenzene	4.4	-	-	
VI	<u>Nephrops</u> <u>Norvegicus</u>	DDT _{total}	1.2	1.2	1.2	Amico <i>et al.</i> (1979a)
		HCH _{total}	0.5	0.3	0.7	
		PCB	4.9	4.4	5.4	
IX	<u>Parapanaeus</u> <u>kerathurus</u>	DDT _{total}	78.9	8.9	161	Bastürk <i>et al.</i> (1980)
		PCB	ND			

ND = Not detected (below detection limit);
- = No available data

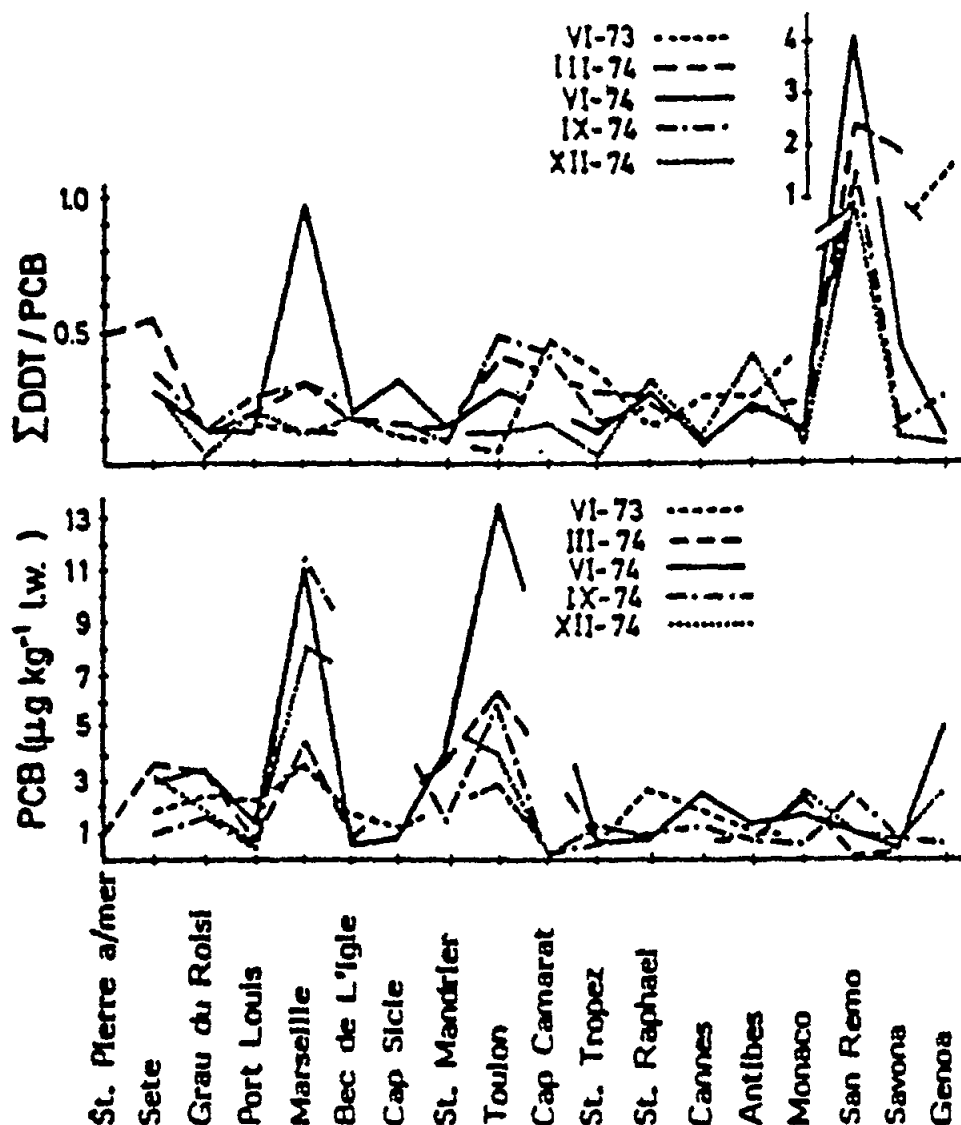


Fig. 8 Seasonal changes in PCB residue and ratio Σ DDT/PCB in the mussel *Mytilus galloprovincialis* Lmk. from the northwestern Mediterranean coast

Since the fluctuations in residue levels are not consistent at each station, it is difficult to determine the exact causes of the variations noted in this survey. The authors listed three important factors which may play a role in causing the observed fluctuations:

- i. Change in the residual pollutant levels in ambient waters.
- ii. Variations in environmental parameters in the surrounding waters.
- iii. The seasonal reproduction cycle in mussels which can alter their metabolism to a marked degree.

Marchand et al. (1976) compared PCB concentrations (Table XXVII) taken at stations which correspond to those studied earlier by De Lappe et al. (1973).

The fact that organic residues, like PCBs and DDTs are lipophilic suggest a possible correlation between chlorinated hydrocarbons and lipid within mussels. Studies on Mytilus from the northwestern Mediterranean indicate that lipid reserves generally reach a maximum in mid-summer and then begin to diminish in early fall during the reproductive stage when the mussels release lipid rich gametes (Bourcart et al., 1964). In order to assess whether this seasonality in lipid content affected chlorinated hydrocarbon concentrations, samples were examined from eight different stations. Although the data (Fig. 9) show only a limited correlation they do suggest that variation in the mussels lipid cycle might be responsible for some of the variation in chlorinated hydrocarbons concentrations observed in the survey of North Western Mediterranean mussels.

Fig. 10 shows PCB and DDT total concentrations in molluscs collected from the North West Mediterranean from 1976 to 1982 (Marchand et al., 1985). The concentrations of PCBs appear to have increased slightly from 1976 to 1982 while DDT total concentrations showed a decrease tendency.

Ballester et al. (1982) studied the distribution of chlorinated hydrocarbons in mussels collected from a drilling platform situated in the Ebro river delta. The concentrations of pesticides found in mussels were lower than those living near shore. PCBs were present but in very low concentration levels.

The concentrations of HCHs, DDTs and PCBs have been determined in samples of mussels collected in different stations of the Ligurian Sea. (Contardi et al., 1979). The concentrations of PCBs and DDTs found in mussels from the Genoa area are presented in Table XXVIII. This table shows the range and mean concentrations for all the samples taken by Marchand in the period June 1973 to December 1974 and of those taken by Contardi et al. (1979) in the period December 1977 to July 1978. The latter values are appreciably smaller.

Lower levels of all chlorinated hydrocarbons were found in crustaceans (Nephrops norvegicus) in comparison with mussels (DDT total from 1.7 to 10.2 $\mu\text{g kg}^{-1}$ F.W.; HCH total from 0.22 to 2.35 $\mu\text{g kg}^{-1}$ F.W. and for PCBs from 21 to 157 $\mu\text{g kg}^{-1}$ F.W.). (Contardi et al., 1979).

Concentrations of DDT, DDD, DDE and PCBs were determined in samples of Mytilus galloprovincialis and Nephrops norvegicus taken in the Northern Tyrrhenian sea between spring 1978 and winter 1981. (Focardi et al., 1984). The data did not show significant variations either with time or age and sex of the animals. In mussels, the levels of DDT and its metabolites were generally low (about 10 $\mu\text{g kg}^{-1}$ F.W. or less), with the exception of samples collected near the mouth of the Arno river. An analogous pattern could be seen for PCBs, although the concentration of these contaminants was higher, than DDTs. The low concentrations of chlorinated hydrocarbons in the Norwegian lobster may be due to the off-shore location of the sampling site.

Table XXVII

Temporal comparison of PCB concentrations (ng g^{-1}) in mussels from four northwestern Mediterranean stations.

Stations	Marchand <u>et al.</u> (1976) Collected July 1973-Dec.1974		+1 Range	De Lappe <u>et al.</u> (1973)
	Dry weight	Wet weight (calculated)		wet weight
Grau du Roi	2492	299	+ 91(208 - 390)	520
Marseille	7686	922	+432(490 -1354)	1920
St. Tropez	801	96	+ 32(64 - 128)	120
Cannes	1978	237	+ 59(178 - 296)	450

From the table there also appears to have been a general decrease in PCB content in mussels during the two year period.

Concentrations of chlorinated hydrocarbons (DDT and metabolites, PCBs, aldrin, dieldrin, HCB and HCHs) were determined in the tissues of Mytilus galloprovincialis and Nephrops norvegicus sampled in some areas of the central Mediterranean from November 1976 to November 1977. (Amico et al., 1979b). The results suggest that the major contaminants were DDTs and PCBs, and that the ratio DDT total/PCBs is generally less than 1. DDT concentrations were usually higher than those of DDE and DDD, a fact perhaps indicative of direct exposure to DDT inputs. Contamination by these substances was widespread through the area investigated and residue levels were more or less similar in all the sampling sites, the higher values being more frequently in the Tyrrhenian basin. Bioaccumulation of chlorinated compounds is a relatively slow process compared to variations of the lipid content in investigated organisms so, in terms of extractable material, chlorinated contaminants are "diluted" during lipid accumulation.

Mytilus galloprovincialis, Carcinus mediterraneus and Nephrops norvegicus were collected seasonally from the Italian coast of the northern Adriatic Sea over a four year period (1976-1979) and were analysed for their chlorinated hydrocarbon content. (Fossato and Craboledda, 1981). The overall data on chlorinated hydrocarbons show that PCB residues predominate in all species at all stations regardless of season. The PCB pattern varied from species to species: in mussels it closely matched that of Aroclor 1254, while in other species it was similar to that of mixtures of Aroclor 1254 and 1260. For instance the Aroclor 1254/Aroclor 1260 mean ratio for Mediterranean shore crabs and Norway lobster were 2.5 to 4.2. Of the three fractions of DDT total, DDD was usually the smallest, while DDE made up the major percentage in crustaceans. DDT and DDE were present in approximately equal amounts in mussels. Measurable amounts of alpha and gamma isomers of HCH were found in all samples. Dieldrin and aldrin concentrations varied from 0.2-2.8 and 0.1-1.8 $\mu\text{g kg}^{-1}$ for mussel and crab respectively, but aldrin was only rarely detected with certainty.

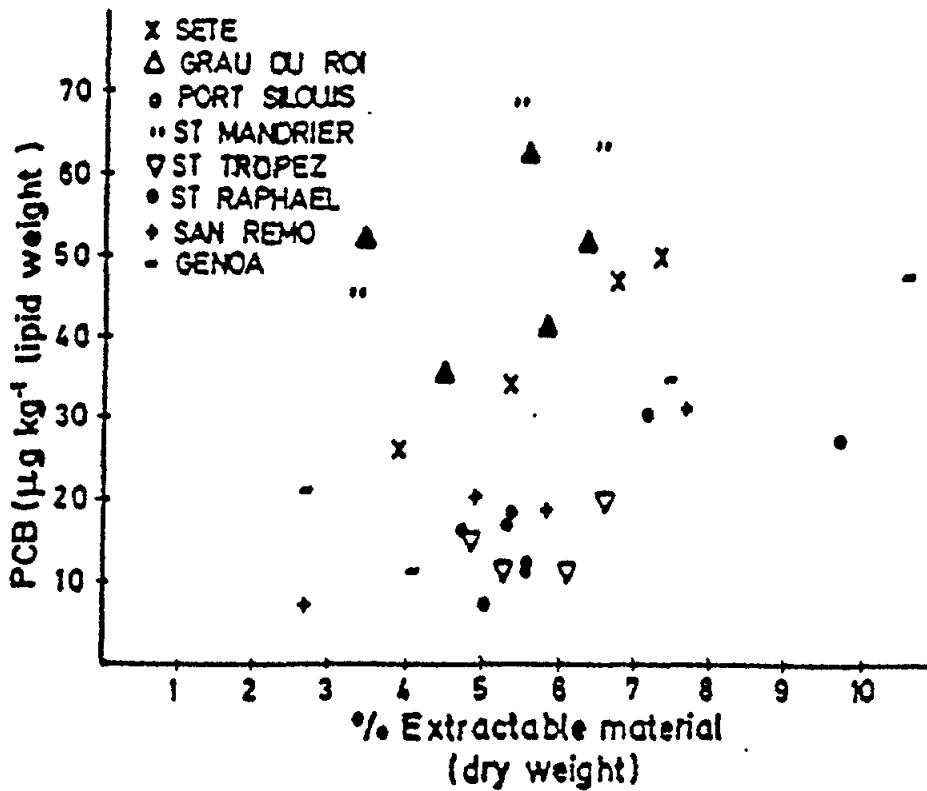


Fig. 9 PCB concentration as % hexane extractable material for certain sampling sites

Table XXVIII

PCBs and DDT in mussels for Genoa area.

Sampling period	DDT total (ng g ⁻¹ d.w.)			PCB (ng g ⁻¹ d.w.)			Ref.
	min.	aver.	max.	min.	aver.	max.	
(1) June 1973 to December 1974	150	407	778	480	2179	5050	1
(2) December 1977 to July 1978	31	37	43	180	-	181	2

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

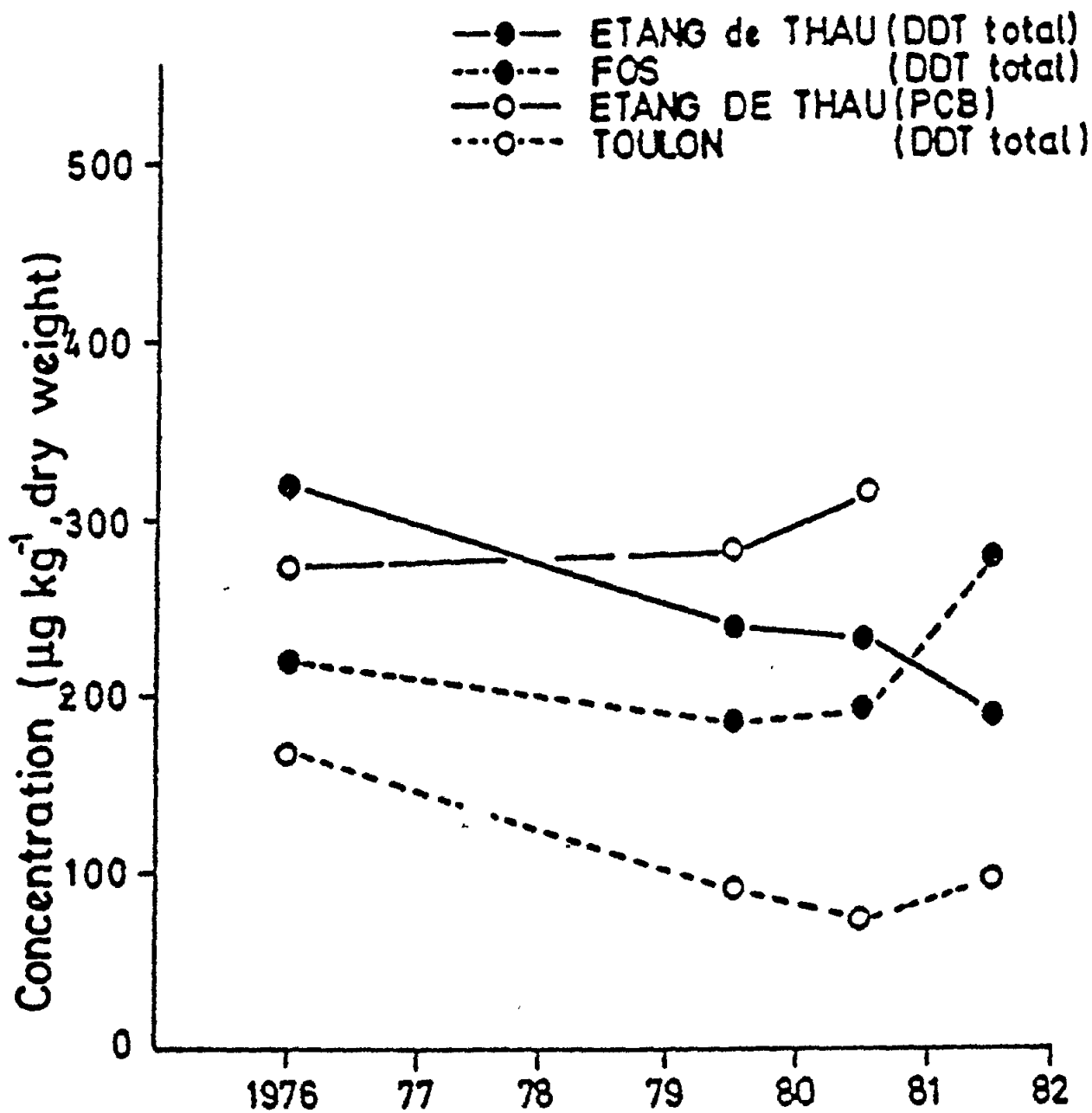


Fig. 10 Annual variation of chlorinated hydrocarbons in mussels from the North West Mediterranean

During 1976, a bimonthly survey was carried out to measure existing concentrations of some chlorinated hydrocarbons in mussels of the Laguna Veneta (Fossato and Craboledda, 1979). The distribution of chlorinated pesticides was quite uniform, significant differences in the distribution of PCBs were observed for samples collected inside the Laguna, indicating the presence of local inputs.

Concentrations of chlorinated pesticides and polychlorinated biphenyls were determined in mussels (Mytilus galloprovincialis) collected from four areas in the eastern coastal waters of the middle and north Adriatic Sea (Picer M. et al., 1978a). Most samples were collected in early spring and late summer of 1974 and 1975. Significant correlation between DDT total and PCB concentrations existed only in mussels from the Istrian coastal area. This suggests two possibilities: different sources of DDT and PCB residues in the areas investigated, or different uptake and loss pathways of total DDT and PCBs for investigated organisms. Although several major north Italian rivers discharge into the North Adriatic, samples from Istrian coastal waters did not have significantly higher concentrations of these pollutants than did other waters. Chlorinated hydrocarbon levels often differ dramatically in samples collected at stations which are close together, possibly because the first station waters had been contaminated with waste waters and the second station had not. Evidently urban waste waters even from relatively small settlements contribute significantly to the local contamination of Adriatic waters.

Concentrations of PCBs were significantly higher than those of the DDT group in the samples of mussels collected in the vicinity of the industrial pollution sources of the Rijeka Bay (Picer M. et al., 1981). In the samples collected away from industrial sources of pollution, concentrations of DDTs were higher than PCBs concentrations. The level of contamination in mussels throughout the coastal zone of Rijeka Bay by persistent chlorinated pesticides appears to be the same. This was somewhat unexpected because it is well known that urban waste waters are relatively rich in persistent chlorinated insecticides (Picer M. et al., 1978b). A possible explanation could be a recent higher usage of DDT and its analogues for pest control in agriculture and forestry, because the coastal zone is a typical karstic region, consequently once applied, pesticides are likely to drain into Rijeka Bay very quickly.

Chlorinated hydrocarbons were analysed in certain mussels and crabs (Carcinus mediterraneus) in two experimental basins located in the lagoon of Strunjan (North Adriatic - Koper Bay) (Salihoglu et al., 1980). One of the basins regularly received sewage from the town of Piran, while the other basin served as an undisturbed control. The chlorinated hydrocarbon content in both basins in fast moving crabs was the same but the concentrations in sessile mussels from the polluted basin were significantly higher.

Pesticide concentrations were measured in Parapenaeus longirostris and Carcinus mediterraneus collected from the coast of Israel in the period from 1976 to 1979; in about 25% of the Parapenaeus specimens no pesticides were detected (Ravid et al., 1985). There was no correlation between the concentrations of DDT and body length of Parapenaeus longirostris, but there was a significant negative correlation between the concentrations of PCBs and body length.

Kilikidis et al. (1981) measured organochlorine residues in samples of mussels from the Northern Aegean Sea. M. galloprovincialis samples show substantial significant differences in chlorinated hydrocarbon levels during the period of investigation (Fig. 11). Concentration of PCBs doubled between 1975-76 and 1978.

5.2.5 Fishes

Data on concentrations of DDT total, HCH total and PCBs found by various authors in fishes collected from the Mediterranean Sea are summarised in Table XXIX.

Franco Soler (1973) investigated the distribution of HCH, heptachlor, aldrin, dieldrin DDTs and PCB in sardines collected from Spanish coastal waters. The highest concentrations observed were of PCBs (from 90 to 1800 $\mu\text{g kg}^{-1}$ F.W.).

The concentrations of DDTs in anchovies were moderate, but concentrations of PCBs were higher, particularly at the two sites located north of Elba off the Ligurian and Northern Tuscany coasts, which are heavily urbanized and industrialized (Focardi et al., 1984). Concentrations in striped mullet were similar to those found in anchovies.

Regardless of the site of sampling of marine fishes from the central Mediterranean (Amico et al., 1979a), the concentration of organochlorine compounds in the anchovies ranged between 10 and 80 ppb (F.W.), 9 and 176 ppb and 0.1 to 0.8 ppb for DDTs, PCBs and dieldrin respectively. For striped mullet the corresponding ranges were 4-85, 17-373 and 0.1-1.6 ppb, while in tuna the concentration ranges were 6-51, 9-44 and 0.1-0.4 respectively. These variations of residue levels among different species are probably to a large extent, related to their mean fat content.

Viviani et al. (1973) investigated the presence of residues of DDT, its metabolites and PCBs in muscle and Crisetig et al. (1973) in ripe female gonads of the North Adriatic Sardina pilchardus, Engraulis encrasicolus and Clupea sprattus. The values of the residues found in the gonads during corresponding periods of "gonadic activity" were rather low, even if considered altogether (0.558 ppm in sardine, 0.184 in anchovies and 0.278 in the sprats, and were well below the levels found to cause deleterious effects on reproduction in trout (4-74 ppm).

Residues of lindane, dieldrin, DDT and its metabolites and PCBs found in fish captured in the Po delta during 1972 were reported by Viviani et al. (1974). In Gobius paganellus chlorinated hydrocarbons were always less than 1 ppm (F.W.) whereas higher levels (up to 4 ppm) of DDT and its metabolites, and 12 ppm of PCB were found in the liver. The authors claimed that no particular accumulation of the chlorinated hydrocarbons investigated occurs in fish in the Po delta.

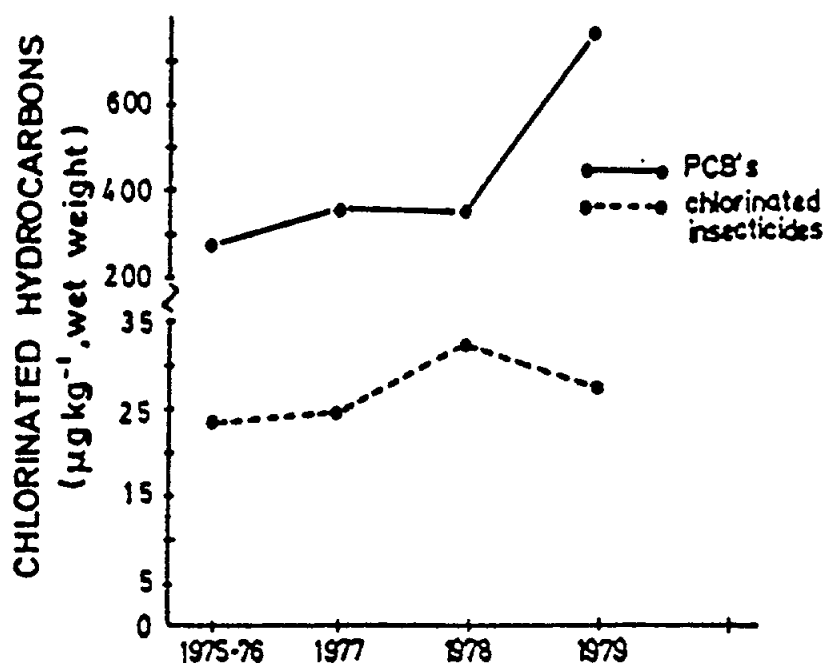


Fig. 11 Annual variation of chlorinated hydrocarbons in M. galloprovincialis from the Aegean Sea

The distribution of chlorinated hydrocarbons in fish from the Italian coast of the northern Adriatic Sea were investigated by Fossato and Craboleda (1981). The sequence of species according to tissue level of chlorinated hydrocarbons (Nephrops, Carcinus, Mytilus, Mullus, Engraulis, Thunnus) only partly reflects their lipid content. Levels in anchovies were comparable to those found in mullet, although the lipid contents of the two species were very different. Tuna, the biggest predatory fish of the Adriatic, contained the highest concentrations of DDT and PCB while having a lipid content comparable to or lower than mullet. Evidently, the food, the habitat and the physiology of various organisms strongly influence their accumulation capability. Clear evidence about the correlation between lipid concentrations and organochlorine residues concentrations in investigated species was not obtained. Of the several species studied, Engraulis encrasicolus is the only one for which comparison over a long period can be made for the area under consideration. The data in Table XXX show that chlorinated hydrocarbon levels found in anchovy samples during the period November 1976 to June 1979 was significantly lower than those observed in the same species between 1968 and 1972.

Contardi *et al.* (1979) determined the concentrations of HCHs, DDTs and PCBs in samples of Mullus barbatus, Engraulis encrasicolus, Euthynnus alletteratus and Sarda sarda, collected from different stations of the Ligurian Sea During 1977-78. The concentrations of HCH isomers were very low in all species, (range 0.22 to 3.20 µg kg⁻¹ F.W.), with the sole exception of a value of 8.10 for the Sarda sarda. Much higher concentrations of DDTs were found (up to 2500 ppb) with even higher concentrations being found for the PCBs (up to 14020 ppb).

Table XXIX

Chlorinated hydrocarbons in the Mediterranean fish
($\mu\text{g kg}^{-1}$ fresh weight).

AREA	FISH SPECIES	DDT TOTAL AVERAGE RANGE	HCH TOTAL AVERAGE RANGE	P C B AVERAGE RANGE	REFERENCES
II	<u>Mullus barbatus</u>	68.6 3.0-133.2	0.75 0.03-2.75	556.7 70.3-1618.2	Bolognari <u>et al.</u> (1979); Contardi <u>et al.</u> (1979); Contardi <u>et al.</u> (1981); Monod & Arnoux (1979)
"	<u>Engraulis encrasicolus</u>	27.4 11.0-48.2	0.74 0.03-2.60	167.1 22.5-330.0	Bolognari <u>et al.</u> (1979); Contardi <u>et al.</u> (1981); Ferro <u>et al.</u> (1979)
"	5 various species	234 1-2048	4 0.1-50	1756 39-11356	Franco Soler (1973); Monod & Arnoux (1979); Arnoux <u>et al.</u> (1981b); Ferro <u>et al.</u> (1979); Contardi <u>et al.</u> (1979); Contardi <u>et al.</u> (1981)
IV	<u>Mullus barbatus</u>	53.1 12.0-86.1	1.5 0.1-3.3	144.2 15.5-373.1	Amico <u>et al.</u> (1979a); Bolognari <u>et al.</u> (1979); Focardi <u>et al.</u> (1984)
"	<u>Engraulis encrasicolus</u>	37.3 11.1-73.4	3.1 0.6-5.8	1325.6 19.8-232.3	Amico <u>et al.</u> (1979a); Bolognari <u>et al.</u> (1979); Focardi <u>et al.</u> (1984)
"	<u>Thunnus thynnus</u>	37.0 22.5-51.3	0.4 0.2-0.6	40.0 35.5-44.5	Amico <u>et al.</u> (1979a)
V	<u>Mullus barbatus</u>	31.2 ND-164.2	3.5	89.1 ND-188.4	Bolognari <u>et al.</u> (1979); Fossato & Craboledda (1981); Picer M. <u>et al.</u> (1978a); Dujmov <u>et al.</u> (1979); Picer M. & Picer N. (1985)

Table XXIX (continued)

AREA	FISH SPECIES	DDT TOTAL AVERAGE RANGE	HCH TOTAL AVERAGE RANGE	P C B AVERAGE RANGE	REFERENCES
"	<u>Engraulis encrasicolus</u>	52.9 3.8-102.5	33.6 0.5-70.0	155.6 10.1-240.7	Viviani <u>et al.</u> (1973); Crisetig <u>et al.</u> (1973); Viviani <u>et al.</u> (1974); Bolognari <u>et al.</u> (1979); Fossato & Craboledda (1981); Picer M. <u>et al.</u> (1980)
"	Various fishes (27 species)	149 ND-569	138 0.4-880	209 ND-2650	Viviani <u>et al.</u> (1973); Crisetig <u>et al.</u> (1973); Viviani <u>et al.</u> (1974); Bolognari <u>et al.</u> (1979); Fossato & Craboledda (1981); Picer M. <u>et al.</u> (1980); Picer M. <u>et al.</u> (1978a); Picer M. <u>et al.</u> (1985); Revelante & Gilmartin (1975); Picer M. <u>et al.</u> (1981); Ferro <u>et al.</u> (1979); Vilicic <u>et al.</u> (1979); Stirm <u>et al.</u> (1974);
VI	<u>Mullus barbatus</u>	19.0 4-38	1.6 0.1-5.0	27 22-224	Amico <u>et al.</u> (1979a); Bolognari <u>et al.</u> (1979)
"	<u>Engraulis encrasicolus</u>	36 11.3-82.8	1.7 0.2-3.4	59 9-177	"
"	<u>Thunnus thynnus</u>	37	0.4	40	Amico <u>et al.</u> (1979a)
VIII	<u>Mullus barbatus</u>	76 4-400	4 0.4-10	432 14-1613	Satsmadjis and Gabrielides (1979); Voutsinou-Taliadouri and Satsmadjis (1982); Kilikidis <u>et al.</u> (1981)
"	<u>Thunnus thynnus</u>	1239	37	2613	Kilikidis <u>et al.</u> (1981)

Table XXIX (continued)

AREA	FISH SPECIES	DDT TOTAL AVERAGE RANGE	HCH TOTAL AVERAGE RANGE	P C B AVERAGE RANGE	REFERENCES
"	<u>Merluccius</u> <u>merluccius</u>	43	0.4	510	Kilikidis <u>et al.</u> (1981)
IX	<u>Mullus barbatus</u>	175	2	1.4	Balkas <u>et al.</u> (1979); Bastürk <u>et al.</u> (1980)
"	<u>Upeneus</u> <u>molucoensis</u>	74		2	Balkas <u>et al.</u> (1979); Bastürk <u>et al.</u> (1980)
X	<u>Mullus barbatus</u>	29	15	60	Ravid <u>et al.</u> (1985)
"	Various fishes (3 species)	25	15	120	Ravid <u>et al.</u> (1985)

Table XXX

Temporal comparison of chlorinated hydrocarbon levels (means \pm SD, $\mu\text{g kg}^{-1}$ wet weight) in Engraulis encrasicolus sampled off Porto Garibaldi and Cesenatico.

Samples Sampling period	No	HCH total	DDT total	PCB	References
Nov. 1967-Sept. 1968		6		257 \pm 102	Viviani <u>et al.</u> , 1969
Jan. 1970-Nov. 1970	6		280 \pm 116	547 \pm 280	Viviani <u>et al.</u> , 1973
Nov. 1972	1	40	80	370	Viviani <u>et al.</u> , 1974
Nov. 1976-June 1979	16	4.0 \pm 2.4	65 \pm 37	155 \pm 43	Fossato & Craboledda, 1981

The highest levels of contamination were found in the Sarda sarda. Regardless of the species considered, no substantial differences were observed between samples coming from the two areas, even though they were characterized by coastal settlements of very different kinds. Fig. 12 shows the seasonal variations in the concentrations of chlorinated hydrocarbons in various organisms from the Genoa area (Contardi et al., 1981).

The concentrations of chlorinated hydrocarbons were determined in several fish species (Gobius sp., Mullus barbatus, Diplodus annularis, Oblada melanura, Merluccius merluccius) collected from three areas in the eastern coastal waters of the middle and north Adriatic Sea (Picer M. et al., 1978a). Average wet-weight concentrations of DDT total and PCBs in fish sampled from the three areas were: Istrian coast, 124 and 144 ppb; Rijeka Bay 37 and 82 ppb; Losinj Island, 166 and 157 ppb. Dieldrin concentrations were in the low ppb range. Statistical analysis of the data showed that the only concentrations that differed significantly by areas were those of DDT total in samples from Rijeka Bay versus those from the Losinj area and in samples from the Istrian coast versus those from the Rijeka area. The differences in PCB concentrations were not significant.

Revelante and Gilmartin (1975) studied the distribution of chlorinated pesticides and PCBs in muscle, digestive tract, liver and gonads of several pelagic (6 species) and benthic (11 species) fish from Northern Adriatic Sea. The distribution of some chlorinated pesticides and PCBs was also investigated Dujmov et al. (1979) in fishes of the Middle Adriatic and by Kljajic et al. (1976) and Vilicic et al. (1979) in fishes of the South Adriatic.

PCBs, DDT total and other chlorinated hydrocarbons in striped mullet from Saronikos Gulf were determined by Satsmadjis and Gabrielides (1979). The fish were collected from four areas at varying distances from the Greater Athens area. The authors found a perfect relationship between lipids (% extractable organic matter) on the one hand and PCBs, DDE, DDD and DDT total on the other hand. For DDT the correlation coefficient was 0.88. The residue levels seemed to increase with both the length of fish and the lipid content.

Statistical analysis of their data showed the strong influence of the main sewage outfall of Athens on the level of chlorinated hydrocarbon concentrations in striped mullet collected from the Saronikos Gulf (Voutsinou-Taliadouri and Satsmadjis, 1982). The concentrations of major chlorinated hydrocarbons (PCBs, DDE, DDT, DDD) fall dramatically from areas close to the outfall in comparison with areas distant from the outfall outlet. This suggests that Mullus barbatus readily takes in the compounds, either through the gills or from food at the bottom of the sea. The lipids (hexane extract) seem to play a major part in the retention by Mullus barbatus of organochlorine residues.

Residues of DDE, DDT and PCBs were determined in Mugil auratus (Salihoglu et al., 1981) Mullus barbatus, Mullus surmuletus and Upeneus moluccensis (Bastürk et al., 1980) obtained from the eastern Mediterranean coast of Turkey. The DDT total concentrations in all biota samples analysed were EOM dependent. Using the "least square

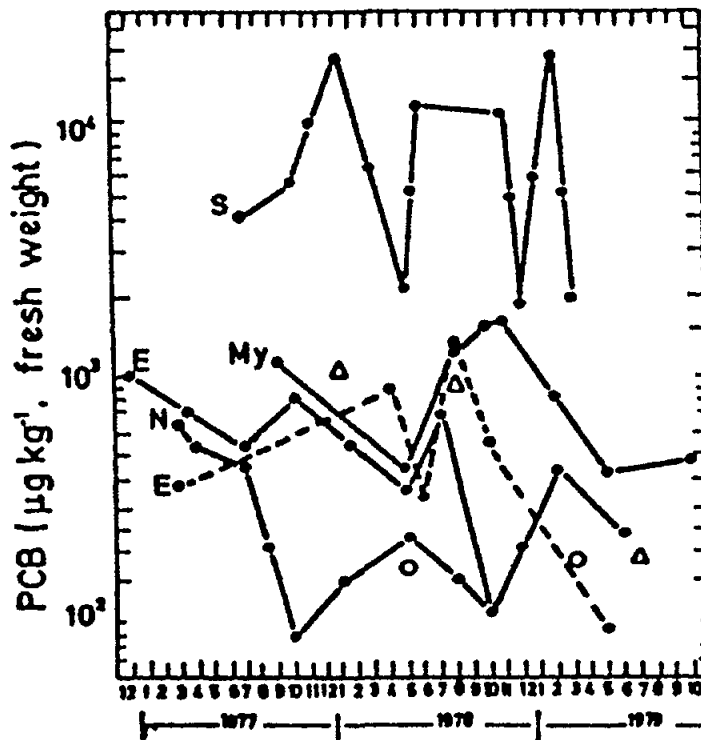
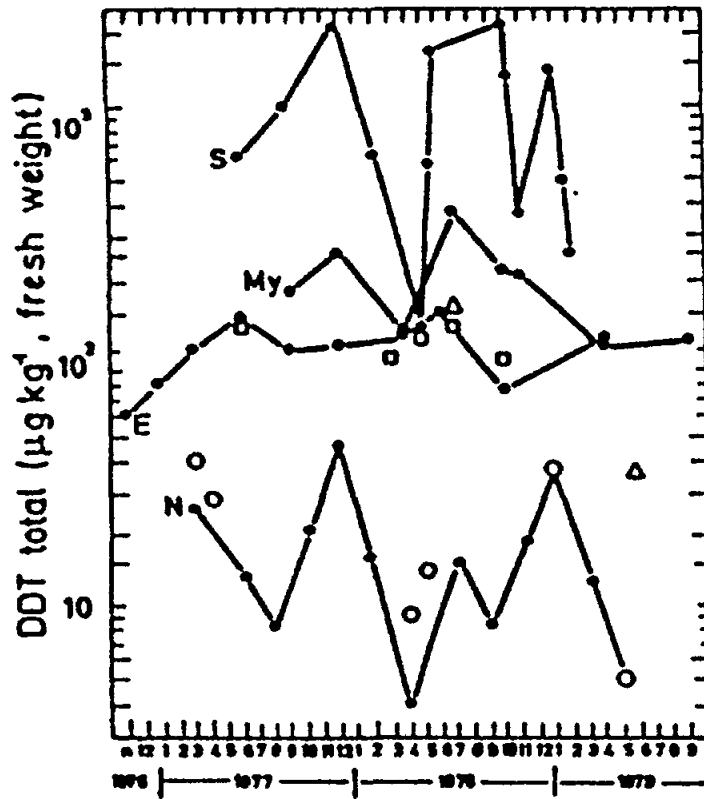


Fig. 12 Seasonal oscillations of the concentration the chlorinated hydrocarbons in various organisms from the Genoa area: S= *Sarda sarda*; My= *Mytilus galloprovincialis*; E= *Engraulis encrasicolus*; N= *Nephrops norvegicus*

method" the mean DDT total values for 3 different fish species were plotted against % EOM, Fig. 13 shows that a straight line relationship was obtained (correlation coefficient of 0.83, standard error ± 1.1).

5.2.6 Birds, mammals and other organisms

DDE, PCBs, HCB, dieldrin and heptachlor-epoxide were found in the eggs of Audouin's Gull, Herring gull, and Black Vulture collected during 1978 from Chafarina islands, and Balearic Islands (Bijleveld et al., 1979). On average, levels were lowest for dieldrin, heptachlorepoxyde, and hexachlorobenzene. The difference between the mean levels of DDE, PCBs in Audouin's Gulls in the northern and southern parts of the western Mediterranean, is striking. DDE levels averaged from 1.94 ppm (F.W.) in the south to 3.67 ppm in the north. The average levels of pollutants found in the southern part of the western Mediterranean region still seem to fall within the range where normal reproduction can be expected. Average levels of PCBs also appear to be much higher in the northern than in the southern part of the western Mediterranean, being 16.75 ppm and 3.82 ppm, respectively. The levels found are relatively low in comparison with some of those found, for example, in North German Sea and in general there are no indications, as yet, that PCBs are involved in any reduction in the reproduction of birds. Analysis of contents of unhatched eggs of the Black Vulture from the Balearic Islands revealed extremely low levels of all organochlorine compounds. The extreme differences found between levels of this terrestrial species and the two marine species, all of them placed at the end of food-chains, well illustrate the contamination of the marine environment.

The levels of PCB, DDT and metabolites were analysed in the tissue of 22 dolphins Stenella coeruleoalba stranded on the Mediterranean coast of France (Alzieu and Duguay, 1979). The organochlorine content was higher in the blubber and liver than in the other organs. The immature animals, and particularly one new born, were more contaminated than adults. Certain observations suggest that the health of the dolphin may be endangered if PCB level in the liver exceeds 20 mg kg⁻¹ of dry frozen tissue.

Analysis of blubber tissue from a common dolphin (Delphinus delphis) stranded on the French Mediterranean coast, show very high concentrations of organochlorines (in $\mu\text{g kg}^{-1}$ dryweight): pp'DDT= 324,000; p,p' DDE 75,000; p,p' DDD = 2,700; lindane = 4,000 and PCB 700,000. These concentrations, and particularly the concentrations of PCB, are the highest so far observed by the authors, and were considered to be the probable cause of the death of the animal. (Vicente and Chabert, 1978).

Arnoux et al. (1981d) besides analysing chlorinated hydrocarbons in mussels and, fishes and algae, performed analyses of these compounds in some samples of Paracentrotus lividus and Octopus vulgaris. In Octopus vulgaris they detected only lindane but in Paracentrotus lividus they found PCBs and DDTs in relatively low concentrations.

Analysis of chlorinated pesticides and PCBs of various tissues of a stranded leather turtle (Dermodochelys coriacea) (Vicente and Chabert, 1982) showed that pesticide residues were present but at lower levels than were found in Mediterranean mammals.

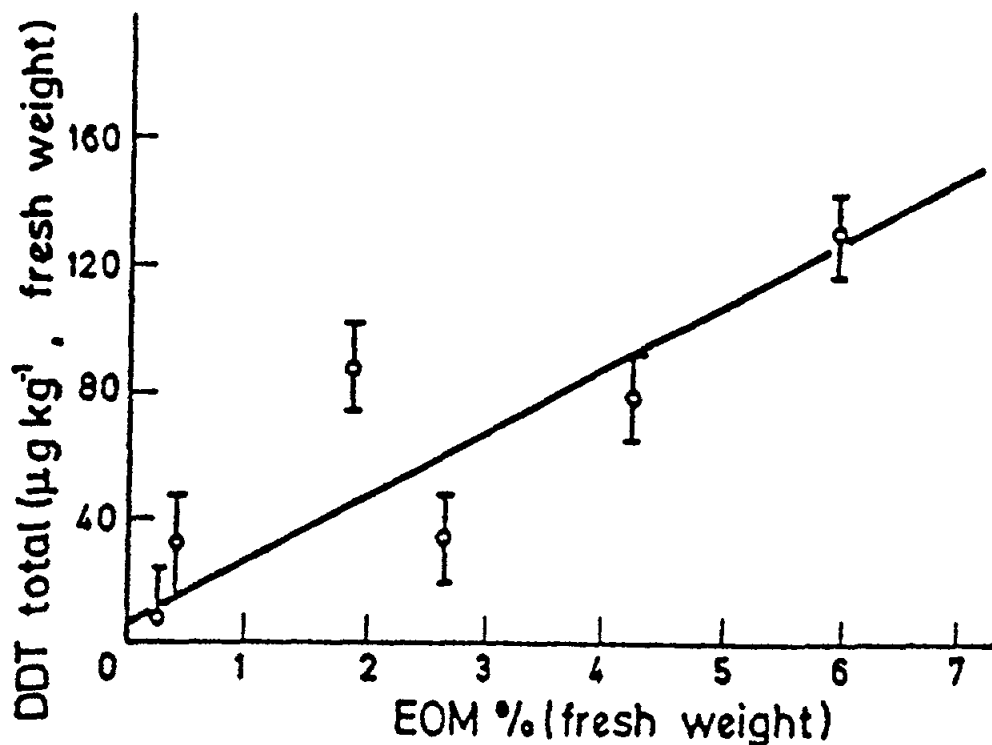


Fig. 13 t-DDT in living organisms as a function of % EOM. Curve fitting has been done by using "least -square method"

In 1977 Mendola *et al.* (1977) studying the eggs of six species of birds (only two of which were shorebirds) in the Camargue area, found that the levels of organochlorine compounds were, in general, relatively low compared with those recorded in the same (or similar) species from northern Europe and North America.

Bourne and Bogan (1976; 1980) in commenting on their own results and those of previous authors, concluded that there seems to be no immediate cause for concern over the possible threat to Mediterranean sea-birds posed by organochlorine compounds.

Residues of lindane, dieldrin, p,p' DDD and PCB found in birds captured in the Po River delta during 1972 were reported by Viviani *et al.* (1974). The sea-gull (*Larus ridibundus*) showed the highest levels of DDT and its metabolites (4 ppm in the muscle and liver) whereas the common tern (*Sterna hirundo*) had the highest level of PCB (7.9 ppm in the breast muscle and 8.6 in the liver.) By comparison with the data in literature the authors considered birds in the Po delta were not particularly contaminated by the organochlorine compounds investigated.

Eggs of the following species were analysed over the period 1980/81: little egret, night heron, stilt, coot, avocet, black-headed gull, herring gull, slender billed gull, gull-billed tern, common tern and little tern from three areas along the Italian shore (Renzoni *et al.*, 1982). They found low levels of most of the analysed chlorinated hydrocarbons compared with other marine areas of the world. However, the concentrations of PCB in the eggs of all species but avocet, stilt and coot, were quite high in all sampling areas suggesting widespread polychlorinated biphenyls contamination.

Revelante and Gilmartin (1975) investigated the distribution of chlorinated hydrocarbons in several samples of Sepia officinalis and Loligo vulgaris. Concentrations of DDT total ranged from 1 to 58 ppb wet weight but PCBs were found in lower concentrations.

5.3 Concluding remarks concerning concentrations of organochlorine compounds in the Mediterranean

The analytical uncertainty of the measurements of chlorinated hydrocarbons in marine samples makes the evaluation of, and comparison between the data of different authors very difficult. Intercalibration exercises show a large dispersion of results.

The different areas of the Mediterranean have been surveyed very unevenly. Some data were obtained from only one or two sites (air, rain, waste waters) in the entire Mediterranean. Even for some biota samples (for instance mussels and Mullus barbatus) for which there are a lot of data, the scatter of sampling between regions in the Mediterranean Sea is very uneven. With the exception of Israel and Turkey, very few data are available from the Southern and eastern coast of the Mediterranean.

As a measure of the "quality" of all available data and also to see how representative these data are for the investigated area, Table XXXI gives the DDT total and PCB concentration ratios for water, sediment, mussels and striped mullet from the Mediterranean sea by region. Average concentrations were calculated using data for the period from 1970 to 1984 (but mainly from 1976/1979 period) obtained by all the various research groups which have published data. There are very large differences for many "concentration factors". For instance only 300 for DDT total between sediment/water in area IV but 142,000 for area VIII. Similarly, large differences are obtained by comparing concentration factors for mussel/water: 2800 for DDTs in region IV but 255,000 for region VIII, etc., etc. These differences are probably not only the consequence of analytical problems but also very large scatter in the levels of the investigated pollutants from region to region and, especially for sediments and mussels, also within a region. There are also differences between concentration ratios for fish/sediment and mussel/fish but they are not so large as for other compartments.

In order to obtain some measure of the quantitative relationship between investigated regions, a pollution order was calculated for the following matrices, water, sediment, mussels, Mullus barbatus also Engraulis encrasicolus and Thunnus thynnus. Because even for these relatively "popular" matrices there is considerable scatter among the data the number of "points" is divided by the number of regional data.

For instance DDT total in water was measured in three regions. As is seen from the presented results the highest value of averages is in region IV. Points are calculated $3 \times 3/9 = 1$. The second one is region V and it was obtained: $2 \times 3/9 = 0.7$ etc. For instance mussels were analysed in five regions and the highest averages were obtained for DDT in region II hence the mean points are $5 \times 5/9 = 2.8$. All the calculations were made in this way and the results are presented with "order" of pollution levels separately for DDTs and PCBs and together as summed in Table XXXII. It has to be stressed that for areas marked 1 to 5 the reliability is probably relatively good because similar numbers of data are available for each matrix.

Table XXXI

DDT_{total} and PCB concentrations ratios between various matrices from the Mediterranean Sea.

Area	Sediment/water DDT _{total} PCB	mussels/water DDT _{total} PCB	fish/water DDT _{total} PCB	mussels/sediment DDT _{total} PCB	fish/sediment DDT _{total} PCB	fish/mussels DDT _{total} PCB
II	NA 17.8E3	NA 14.4E3	NA 1.6E3	6.6 2.1	12.2 7.9	1.9 3.8
III	NA 0.4E3	NA NA	NA NA	NA NA	NA NA	NA NA
IV	0.3E3 44.3E3	2.8E3 41.7E3	4.3E3 62.6E3	8.1 0.9	12.3 14.	1.5 1.5
V	1.3E3 21.7E3	7.6E3 28.8E3	6.1E3 21.7E3	4.9 4.6	3.7 0.8	0.7
VI	NA 21.2E3	NA 43.3E3	NA 15.0E3	3.2 2.0	1.8 0.7	0.6 0.3
VII	NA 0.9E3	NA NA	NA NA	NA NA	NA NA	NA NA
VIII	142.2E3 10.3E3	26.7E3 255.3E3	84.4E3 28.8E3	0.2 2.5	0.6 2.8	3.2 1.1
IX	NA NA	NA NA	NA NA	NA NA	10.2 0.9	NA NA
X	NA 5.5E3	NA NA	NA 15.0E3	NA NA	10.7 27.3	NA NA

NA = Not applicable; E3 = x 10³ Concentrations: Sediment - dry weight, mussels and fish (Mullus barbatus) - wet weight

Table XXXII

"Pollution order" of the Mediterranean Sea areas with DDT_{total} and PCB calculated on base of published average levels of these pollutants in water sediment, mussels and fishes (*Mullus barbatus*, *Engraulis encrasicolus* and *Thunnus thynnus*).

Order	DDT _{total} Area Number of matrices	Points ^X	PCB Area Number of matrices	Points	DDT _{total} + PCB Order Area Number of matrices	Points
1.	VIII	14.8	II	22.6	II	35.5
2.	IX	13.4	VIII	20.2	VIII	35.0
3.	II	12.9	IV	19.2	IV	29.7
4.	V	11.0	V	16.4	V	27.4
5.	IV	10.5	VI	12.6	VI	21.5
6.	VI	8.9	III	11.1	III	18.1
7.	III	7.0	X	6.2	IX	16.2
8.	X	3.6	VII	2.8	X	9.8
9.	VII	1.0	IX	2.8	VII	3.8

^X Calculation of "points" is described in text

6. EFFECTS ON MARINE ORGANISMS

6.1 DDT and its metabolites DDE and DDD

6.1.1 Marine flora

Tests conducted using concentrations as low as $1 \mu\text{g l}^{-1}$ have been reported to reduce photosynthesis with some marine phytoplankton (Wurster, 1968). Bousch and Matsumura (1975) indicated that above $100 \mu\text{g l}^{-1}$, DDT (and its metabolites DDE and DDD) have no effect on the growth of Agmellenum quadruplicatum; also there was a little difference in the individual toxicity of the three substances. Mosser et al. (1972) demonstrated that of the two species they tested, the competitive success of Tetraselmis pseudomonas was reduced relative to Dunaliella tertiolecta, even at concentrations as low as $1 \mu\text{g l}^{-1}$. This tended to confirm the conclusions reached by Menzel et al. (1970) in an investigation of Wurster's claim that DDT was unlikely to affect photosynthesis overall, but that it might have an effect on overall species dominance.

6.1.2 Marine fauna

Invertebrates

Although ciliates are not very sensitive to either DDT or DDE (Kookey and Keltner, 1970; Persoone and Uyttersprot, 1975) the brackish water copepod Nitocra spinipes is apparently rather sensitive to DDE (Bengtsson, 1978). Bengtsson also pointed out that the difference between the 14 day LC50 and the concentration which caused a 50% reduction in reproduction over the same period was only a factor of 2, a difference which is probably barely significant.

The data on the toxicity of DDT and DDE to molluscs suggests that they are only killed by concentrations in excess of $1000 \mu\text{g l}^{-1}$ (Eisler, 1970a; Portmann and Wilson, 1971). Butler's (1963) data however, suggest that they are sensitive to concentrations of only about $10 \mu\text{g l}^{-1}$ (oyster shell regrowth was reduced). However, regardless of temperature or period of exposure, oysters are not sensitive to concentrations of DDT of $0.1 \mu\text{g l}^{-1}$ or less (Butler, 1971). Another sublethal effect which has been used in the assessment of the effect of DDT on molluscs is the effect on byssus thread formation in the common mussel (Mytilus edulis); no detectable effect could however, be found at $100 \mu\text{g l}^{-1}$ (Roberts, 1975). The settling response of barnacles was affected at concentrations of $60 \mu\text{g l}^{-1}$, a concentration well below that which would be lethal (Meith-Avcin, 1974).

Crustacea appear to be seriously disturbed by concentrations of DDT of the same order or less as those which affect oyster shell regrowth. Andryuschenko (1972) using the Black Sea shrimp, found that the sensitivity of this species to DDT was markedly affected by both season and temperature. He reported that the most sensitive response was the effect of DDT on the respiration of shrimps; a response he could detect down to $0.01 \mu\text{g l}^{-1}$. The only data available on the comparative toxicity of DDT and DDE to crustacea was reported by Butler (1963) for the brown shrimp; this suggests that to crustacea DDE is at least an order less toxic than DDT.

Vertebrates

The range of short-term LC50 type data for marine fish spans a substantial numerical range and, although most of the data fall in the range 1-100 $\mu\text{g l}^{-1}$, a few species appear to be sensitive to concentrations below 1 $\mu\text{g l}^{-1}$ (Portmann, 1979). This relatively wide range of toxicity is explained by Pritchard *et al.* (1973) as being attributable to the difference in overall lipid content of different species and the relative distribution of lipid in different tissues in different species. DDD is somewhat less toxic and DDE is much less toxic than DDT to marine fish (Portmann, 1979). Valentine and Soulé (1973) found that grunion, which were collected from field situations in which they had been exposed to DDT, were markedly more sensitive to DDT in laboratory bioassays, than fish which had little or no previous history of exposure to DDT - a finding in marked contrast to that with fresh/brackish water fish (Dzuik and Plapp, 1973). Smith and Cole (1973) found that winter flounder exposed to 1 or 2 $\mu\text{g l}^{-1}$ of DDT and dieldrin in combination, laid eggs containing a mean concentration of DDT of 2.4 mg kg^{-1} , and that mortality bore a linear relationship to the concentration of DDT in the eggs. Although DDT passed from the female to her eggs it did not pass from males into their milt.

Behavioural and physiological response tests

Although the lethal effects of DDT and of DDD and DDE appear to be registered fairly rapidly, as was apparent with the oyster shell regrowth response, there is the possibility that much lower concentrations than those which prove fatal may affect behavioural or physiological responses in marine invertebrates and fish (Portmann, 1979). Jowett *et al.* (1978) carried out *in vitro* tests on the effect of DDT on ATPase activity in the gills of shore crabs. They found that at concentrations of DDT as low as 0.35 $\mu\text{g l}^{-1}$, Mg^{2+} ATPase was inhibited, but that $\text{Na}^+ \text{K}^+$ ATPase was slightly stimulated. The overall effect on total ATPase activity was negligible at concentrations below 3.5 $\mu\text{g l}^{-1}$. Engel *et al.* (1972) were also able to detect the effects on some of the enzyme systems they examined in class exposed to DDT at 2 $\mu\text{g l}^{-1}$ for up to 30 weeks. Hansen *et al.* (1973) investigated the avoidance reaction of grass shrimp to DDT, on the grounds that this species is important in the fish food chain. They found little evidence of a reaction to any concentration in the range 10 to 0.01 $\mu\text{g l}^{-1}$, although at 0.1 $\mu\text{g l}^{-1}$ there was statistical evidence of an attraction effect. Valentine and Soulé (1973) studied the developmental stability of pectoral fin rays in grunion fry and claimed to be able to detect differences in symmetry in those fry which were exposed to concentrations of 0.1 $\mu\text{g l}^{-1}$ or more.

Data from investigations of the effects of DDT on enzyme activities in *Mugil cephalus* L. show that *in vitro* DDT had a statistically significant ($P < 0.05$) stimulatory effect on lactate dehydrogenase from liver and on fumarase from red and white muscle and liver. Such an inhibitory effect was recorded at 1 ppm DDT on fumarase from white muscle and 3-hydroxybutyrate dehydrogenase from liver. A statistically significant influence of DDT at 1 ppm was recorded *in vivo* in the liver lactate dehydrogenase. This means that DDT has strong effects on the respiratory chain and citric acid cycle. Both processes were slowed. In addition, a decrease in the activity of 3-hydroxybutyrate dehydrogenase in the liver could indicate a reduced catabolism of fatty acids and glycols (Tudor and Bannister, 1979).

Organochlorines, such as o,p' DDD and p,p' DDE inhibited the increase of cortisol output in response to ACTH whether administered to the donor fish (Mugil cephalus and Liza remada) or when given in the superfusion medium for at least 5 h (Yaron, 1986).

On Mugil cephalus the DDT in vivo effects showed a strong inhibition of enzyme activities. It was shown that DDT inhibits the activities of enzymes participating to the oxidative phosphorylation and, therefrom, to ATP-ase. It is quite possible that the inhibition of metabolic pathways in vivo takes place through an allosteric disactivation. This would explain why a slowing of the citrate cycle and respiratory chain occurs in the in vivo test. (Muzinic et al., 1986).

Factors affecting the acute and chronic toxicity of DDT and its biomagnification in Alexandria region were studied by El-Sebae et al., 1986. In most cases Gambusia were more susceptible than Tilapia zillii, thus suggesting its use as a sensitive indicator for the evaluation of hazardous levels of such pollutants.

The permeability of DDT through gills, skin and intestinal wall is lower for euryhaline fish (Tilapia zillii) in fresh water; i.e. fish in polluted salt water may take up more DDT, resulting in high mortality (Saleh, 1981). The results of these tests also indicated a strong correlation between adsorption rate and environmental concentration of DDT.

6.1.3 Marine birds

Zitko (1976) followed the decline in the concentration of total DDT residues in the eggs he collected from a colony of double crested cormorants from 1971-1975. Almost all the residue was as DDE, but whereas in 1971 it was 9.7 mg kg^{-1} (wet weight) by 1973 it had declined to 2.9 mg kg^{-1} , a level which he considered to be comfortably below the level which might affect development of the young. At the earlier higher concentrations, DDE in the fish was less than 0.1 mg kg^{-1} , in the eggs it ranged from 1.4 to 45 mg kg^{-1} . The association of DDE with the thinning of egg-shells in birds is well documented (Portmann, 1979). An excellent review of the subject with a special bias towards marine birds was prepared by Ohlendorf et al. (1978).

The association of DDE with the thinning of eggshells in heron (Bubulcus ibis) from Ebro estuary was investigated by Ruiz et al. (1983). A significant negative correlation coefficient was found ($r = -0.7$ at $p < 0.05$ statistical significance) between concentration of DDE in eggs and eggshell thickness.

6.2 Hexachlorocyclohexane

6.2.1 Marine flora

At the maximum solubility of 1.4 mg l^{-1} the alpha isomer of hexachlorocyclohexane had no effect on two species over two days and still had no effect on growth of one species over four days (Canton et al., 1978). In contrast isomer (lindane) proved lethal to two species of marine phytoplankton at concentrations 4 and 8 mg l^{-1}

(Neuville *et al.*, 1974). In his report on short-term tests with lindane on natural communities of phytoplankton, Butler (1963) comments that lindane was the least harmful of the organochlorine pesticides he had tested in this way.

6.2.2 Marine fauna

Concentrations which would cause the death of marine molluscs in relatively short term experiments were estimated to be in excess of 10 mg l^{-1} . Even tests on reproductive success, usually one of the more sensitive parameters which can readily be measured, indicated effect concentrations for most species of the order of 1 mg l^{-1} .

In contrast to the comparatively low toxicity of the alpha isomer of hexachlorocyclohexane the tests with gamma isomer reveal that it is markedly more toxic to crustacea (Portmann, 1979). Most of the data suggests that concentrations in the range 0.1 to $1 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ would be lethal to various species of shrimp. The concentrations of gamma HCH at which marine crustacea might be expected to suffer a reduction in reproductive success would be between 0.01 and $0.1 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ (Portmann, 1979). Canton *et al.* (1978) found that guppies which had been acclimatised to salt water of full sea water salinity, were not killed in short term tests by exposure to concentrations of up to $1400 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ of alpha HCH. Most of the true LC50 values of gamma HCH fall in a 1 - $50 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ range for marine fishes (Portmann, 1979). None of the reported experiments with marine fishes and gamma HCH appear to have been taken to the stage where threshold LC50 could be quoted. The longest test lasted only 10 days and produced an LC50 for mummichogs of $1.6 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ (Eisler, 1970b). This might perhaps indicate that 1.6 g l^{-1} is fairly close to the median lethal threshold concentration (Portmann, 1979).

El-Sebae *et al.* (1986) studied factors affecting the acute and chronic toxicity of lindane and its biomagnification in fishes from Alexandria region. In most cases Gambusia were more susceptible than Tilapia zillii.

6.2.3 Marine birds

Hexachlorocyclohexane does not appear to be very toxic to birds. It also appears to be fairly readily excreted or metabolised by them with the result that usually low concentrations of HCH are found in avian tissues and eggs (Portmann, 1979).

6.3 Polychlorinated biphenyls

6.3.1 Marine flora

PCBs generally inhibit the growth of aquatic plants at concentrations of 10 - $100 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$, but reduction in photosynthesis and carbon uptake in sensitive species may occur at 0.1 - $1.0 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ (Fisher and Würster, 1973). Plants growing under sub-optimal conditions may be more vulnerable to PCB-induced stress than those growing under optimal conditions.

6.3.2 Marina fauna

The effects on the copepod Tisbe bulbisetosa of Aroclor 1254 suspensions stabilized with Corexit 7664 in the concentration range 0.1 to 500 $\mu\text{g l}^{-1}$ were studied by Dalla Venezia et al. (1981). No mortality was noted in adults exposed to PCB concentrations of up to 100 $\mu\text{g l}^{-1}$ for one week. Mortality was observed in 500 $\mu\text{g l}^{-1}$ of PCB. Cumulative mortality was much higher in males than in females: for example for individuals originating from control samples, the mortality curves show that 50% of males died after a 4-day exposure to 500 $\mu\text{g l}^{-1}$, while less than 50% females died after a ten-day exposure. Fecundity experiments indicated that the duration of the entire biological cycle is lengthened in polluted conditions; thus, in polluted and in control media females produced on average 0.93 and 1.26 nauplii per day respectively. Survival of nauplii was lowered significantly at 1.6 $\mu\text{g l}^{-1}$ PCB concentration. The authors concluded that selection probably occurs in Tisbe bulbisetosa at the nauplius stage, consequently the surviving individuals tolerate polluted conditions just as well as control individuals tolerate normal conditions; on the other hand, PCB retards the biological cycle of survivors, probably by affecting some metabolic process.

Preliminary research has been performed by Krsinic et al. (1979) on the influence of Diesel oil D-2 the synergistic effect of Aroclor 1242 on the isopod Euridice truncata. In the course of a series of four-day experiments, concentrations of under 1 ppm Diesel oil D-2 mixed with Aroclor 1242 at 0.2 ppb did not cause any mortality. However, in concentrations of 10 ppm D-2, more than 50% of the organisms died within 48 hours; however mortality did not increase when Aroclor 1242 (0.2 ppb) was added.

Marine invertebrates are also highly sensitive to PCBs. Nimmo et al. (1975) recorded toxicities of Aroclor 1254 to several species of shrimp and oysters of 0.1-12.5 $\mu\text{g l}^{-1}$ in testing that lasted 30 weeks.

Using Aroclor 1016, Hansen et al. (1974) reported 96-h LC50 of 10.5 and 12.5 $\mu\text{g l}^{-1}$ for two species of shrimp, whereas Stahl (1979) found no acute effect of Aroclor 1254 on hermit crabs at concentrations of up to 30 $\mu\text{g l}^{-1}$.

As with aquatic plants, toxicity to marine invertebrates of the different Aroclors, differs considerably (Nebeker and Puglishi, 1974). It has also been shown that the juvenile/immature stages of many invertebrates are often more sensitive than adults. Under natural conditions this probably means there is a seasonal cycle in the sensitivity of invertebrate populations to PCB-containing wastes.

Effects of Aroclor 1254 on crustacean decapod Leander (syn. Palaemon) adpersus (toxicity, bioaccumulation, oxygen consumption and osmoregulation) were studied by Dalla Venezia and Fossato (1986). The 96-hour LC50 ranged from 10 to 100 $\mu\text{g l}^{-1}$ PCB at 50 $^{\circ}$ /oo and at 10 $^{\circ}$ /oo. Oxygen consumption was not affected when animals were pre-exposed to PCBs in water at up to 1 $\mu\text{g l}^{-1}$ concentration. Leander adpersus is an exceptional osmoregulator and its osmoregulatory ability is almost independent of both temperature and PCB pollution at 1 ppb

concentration. The ability of shrimps to concentrate the PCBs from food was confirmed. However, when mussels with high levels of PCBs, were used as food PCB uptake did occur in the shrimps, but not at a rate proportional to that in the food.

Dalla Venezia et al. (1983) reported on the physiological and behavioural response of mussel Mytilus galloprovincialis taken from the Gulf of Venice. Their experiments involved a three-day acclimation period in 34.0 ± 0.5 salinity clean seawater, followed by a five day period in PCB (Aroclor 1254) concentrations ranging from 10 to $1000 \mu\text{g l}^{-1}$. No dead individual was recorded in any treatment during the 10-day experimental period. Mussels were normally active in all PCB suspensions, but unusually elongated feet were observed at $100 \mu\text{g l}^{-1}$ PCB concentration. Concentrations of $10 \mu\text{g l}^{-1}$ of Aroclor 1254 produced no effect on oxygen consumption within five days of exposure. However, significant increase in oxygen consumption was found at concentrations of $100 \mu\text{g l}^{-1}$ and above.

Most species and life stages of fish are sensitive to PCBs. De Foe et al. (1978) calculated that the 30 day LC50 in fathead minnows exposed to Aroclor 1260 was $3.3 \mu\text{g l}^{-1}$ compared with $4.7 \mu\text{g l}^{-1}$ for Aroclor 1248. Although reproduction occurred at concentrations as high as $3 \mu\text{g l}^{-1}$, there was a 20% reduction in the standing crop of second-generation fish exposed to much lower levels ($0.1 \mu\text{g l}^{-1}$). This was mainly due to the death of larvae soon after hatching. Enhanced sensitivity of juvenile stages is widespread among fish. Nebeker et al. (1974) reported a 96-h LC50 of $15 \mu\text{g l}^{-1}$ for newly hatched fathead minnows exposed to Aroclor 1242 and $300 \mu\text{g l}^{-1}$ for 3-months.

PCBs are strong inducers of mixed function oxygenases (MFO) in various marine organisms (Duinker and Boon, 1985). Low levels of MFO enzyme systems are constantly present, but they can be increased by the presence of certain xenobiotics. PCB mixtures also act as a substrate to be hydroxylated, but more often they only induce the systems, resulting in an increased and/or altered metabolism of other compounds. An increased activity of MFO systems in marine organisms by PCBs was also demonstrated under field conditions in fishes and invertebrates.

6.3.3 Marine birds

PCBs have been implicated in reducing eggshell thickness in water fowl in laboratory experiments (Heseltine et al., 1981). Although a comparable response is likely to occur under natural conditions, it has not been possible to separate the effects of PCBs from those of DDTs on eggshell thickness. It is known, however that PCB residues in bird eggs have recently declined over wide geographic areas. Ingestion of PCBs may also produce generalized oedema and hypopericardium in birds.

Other pathological changes include enlargement and damage to the kidneys and livers, internal haemorrhages and splenic atrophy. Exposure to levels below those causing acute toxicity may result in increased susceptibility to viral infection.

6.4 Hexachlorobenzene

The main use of hexachlorobenzene as a fungicide on wheat and its low solubility in water perhaps explains the apparent lack of interest in the toxicity of hexachlorobenzene to aquatic organisms (Portmann, 1979). For instance there does not appear to have been any attempt to assess the potential impact of HCB on marine flora. The amount of work done with marine fauna is also very limited. The relatively short term tests conducted by Parish et al. (1974) with invertebrates, suggest that at least over short exposure, pink and grass shrimps are more sensitive than fish, since mortalities of up to 33% and 10% respectively were observed at the highest exposure concentrations for each species, i.e. 25 and 17 $\mu\text{g l}^{-1}$ respectively. At the lowest exposure concentrations, 0.67 and 1.87 $\mu\text{g l}^{-1}$, there was still no evidence that uptake was levelling off; at 0.06 and 0.15 $\mu\text{g l}^{-1}$ they had almost certainly reached a plateau in all tissues except possibly liver. As these concentrations caused no ill effects, they might reasonably be regarded as no effect levels for adult fish.

Laseter et al. (1976) attempted to relate the results of their laboratory tests with HCB to the levels which were associated with adverse effects in the field. The laboratory work suggested that 1-5 $\mu\text{g l}^{-1}$ would cause no effects but that accumulation by fish at such exposure levels might reach 10 mg kg^{-1} . In practice they found most species present in the field at concentrations of between 2 and 20 $\mu\text{g l}^{-1}$ but that the concentration of HCB in the fish was much lower than expected. This perhaps reflects the lower bioavailability of the HCB under field conditions due to strong adsorption on particulate matter and sediments. Thus to fish, concentrations of around 1 $\mu\text{g l}^{-1}$ are probably safe whereas for crustacea the safe concentration would appear to be around 0.1 $\mu\text{g l}^{-1}$.

6.5 The Drins (aldrin, dieldrin and endrin)

Research work on the effects of aldrin and dieldrin on adults mollusca Monodonta articulata from Malta coastal waters was performed by University of Malta (Saliba and Axiak, 1986). The results indicated that up to 5 mg l^{-1} seawater concentration of aldrin and dieldrin have no apparent effect on the copper binding property of haemocyanin. Since this is involved in oxygen binding, this infers that these pesticides show no effect on oxygen transport in animals having haemocyanin as the oxygen carrier.

Butijn and Koeman (1977) carried out a comprehensive review of the available literature on the toxicity of the drins. They concluded that for most species dieldrin was more toxic than aldrin and that endrin was usually a similar or perhaps slightly greater toxicity than dieldrin. Since aldrin is readily converted to dieldrin in the aquatic environment and in marine organisms, and because there seem to be virtually no reports of endrin concentrations for the Mediterranean area this assessment of the toxicological data on drins is confined to data on dieldrin.

Short-term (96hrs) LC50 tests with marine and estuarine fish suggest that the lethal concentration of dieldrin to these species are usually around $10 \mu\text{g l}^{-1}$ with a minimum of $1 \mu\text{g l}^{-1}$ (Butijn and Koeman, 1977). The review of Butijn and Koeman (1977) also suggests that shellfish (molluscs) are less sensitive to dieldrin than fish, but that crustacea may be somewhat more sensitive. Their review indicates that the concentration factor in fish relative to water is around 6×10^4 . Their overall conclusions suggest that the non-toxic level of dieldrin to all species of fish is $0.001 \mu\text{g l}^{-1}$, but that a reasonable level for general environmental protection purposes is probably $0.05 \mu\text{g l}^{-1}$. An examination of the data (Craig, 1977; Shannon, 1977; Butijn and Koeman, 1977) on which Butijn and Koeman base their conclusions suggest that their $0.001 \mu\text{g l}^{-1}$ figure is set very cautiously and that an average concentration of $0.05 \mu\text{g l}^{-1}$ or even $0.1 \mu\text{g l}^{-1}$ would probably not result in widely detectable effects.

6.6 Heptachlor and Heptachlor epoxide

Very little work appears to have been carried out to investigate the toxicity of heptachlor or heptachlor epoxide to marine phytoplankton but the range of concentrations reported to have caused effects ranges from 1mg l^{-1} (almost total inhibition of productivity) (Butler, 1963) to as low as $1 \mu\text{g l}^{-1}$ (killed three species of phytoplankton) (Konar, 1970).

Portmann (1979) reviewed the available data on the toxicity of heptachlor and heptachlor epoxide to marine organisms and found the majority of the short-term lethality tests were reported to have produced LC50 values for fish in the range $10-100 \mu\text{g l}^{-1}$. However, most of the tests related to added rather than measured concentrations. Work by Schimmel *et al.* (1976) suggested that the true lethal concentrations are probably around $1 \mu\text{g l}^{-1}$ or in the longer term perhaps as low as $0.1 \mu\text{g l}^{-1}$. Work by the same authors suggested that this sort of concentration would be about the lowest likely to affect crustacea. Based largely on these results Portmann (1979) suggested a no effect concentration for both heptachlor and heptachlor epoxide of $0.01 \mu\text{g l}^{-1}$. The concentration factor for heptachlor and heptachlor epoxide in marine organisms relative to sea water is relatively low for invertebrates according to Schimmel *et al.* (1976), ranging from 200 to 700 fold but is markedly higher in fish (maximum ca 10,000 fold).

7. RISK ASSESSMENT

In this section of the report a comparison is made of the concentrations that are likely to be harmful to either marine organisms or to man, relative to those that have been found in the Mediterranean environment. The risk of harmful effects in marine organisms will be related to concentrations in water. This simplification may be justified on two grounds. Firstly entry into the food chain depends to a certain degree on the concentration of the harmful substance in water, and ultimately this first step determines even the exposure of predators. Secondly, at present it would be impossible to define other exposure parameters for the complex marine ecological system. Man's exposure to organochlorines is also complex (from the atmosphere,

drink, food, occupation), but the report will consider only whether organochlorines in seafood present a health risk to the consumer. Both risk assessment is hampered by common problems concerning both sampling and the accuracy and precision of analyses which together make difficult to discover trends or compare data.

The comparison of PCB concentrations measured in 1974-1978 and 1978-1982 in the water, planktons and sediments of the Mediterranean Sea indicated some decline (Table XXI), but it seems that PCB concentrations in Mytilus galloprovincialis actually increased from 1975 to 1979 in the Aegean sea (Fig. 11). Though some data indicate that DDT levels are falling (Fig. 10), the decline is not consistent (Fig. 11) and there is a possibility that the changes are due to variations in the sampling and analytical techniques. Thus seasonal variations in the concentrations of DDT and PCB in Sarda sarda, Engraulis encrasicolus, Nephrops norvegicus and Mytilus galloprovincialis can be of one order of magnitude (Fig. 12). Altogether, concentration changes are equivocal for these two organochlorines and this ambiguity in itself indicates that DDT and PCB inputs either remained unchanged or the decrease was not sufficient to elicit consistent reductions in mussels, crustaceans or fish. There is even less data for organochlorines that are present at lower concentrations than DDT and PCB.

7.1 Risk to organisms

7.1.1 Concentration in water and sediments

The regional means of the aquatic concentrations of DDT, PCB and HCH were mostly below 10 ng l^{-1} , though DDT and PCB concentrations occasionally reached or exceeded 100 ng l^{-1} . The maximum concentration for PCB was around 550 ng l^{-1} . Only few values are available for dieldrin and these show that concentration in water is below 1 ng l^{-1} (Table XVIII). In sediments the concentration of PCB is higher than the concentration of DDT, 40 and $20 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ dry weight respectively. Only few values are available for HCB and dieldrin. In two areas the concentration of HCB was around $10 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$, and the concentration of dieldrin measured only in one area was only $0.1 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ dry weight (Table XXII).

7.1.2 Risk assessment

7.1.2.1 DDT

There has been a great deal of work conducted to establish the levels of DDT that might be harmful to marine organisms and the range of concentrations reported to cause mortality in virtually all groups of species is considerable. Phytoplankton were reported to be affected at concentrations of $1 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ but crustacea were killed in concentrations of $10 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ and suffered sub-lethal effects at concentrations down to $0.01 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$. The range of lower concentrations reported to affect fish is from $0.1\text{-}1 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$. These figures suggest that concentrations below about $0.01 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ are unlikely to cause serious effects to populations of marine species. This figure coincides with the assessment of the no effect concentration conducted by Portmann (1979) based on an extensive review of the world literature. The environmental quality objective set by the European Community is 10 ng l^{-1} pp DDT and 25 ng l^{-1} total DDT.

The concentrations of DDT found in marine organisms are, not surprisingly, markedly higher than in sea water, but comparison of the maximum concentrations typically encountered in Mediterranean species suggests that they are comfortably below those reported to cause effects on reproduction and other sub-lethal effects. There have in the past been many suggestions that DDT or its metabolite DDE is associated with failure in reproductive success of marine birds due to thinning of shells of their eggs. However, the concentrations associated with this phenomenon were quite high and there is no suggestion that populations of marine birds in the Mediterranean are at risk, or that their numbers are in decline.

7.1.2.2 HCH

The lowest concentrations reported to affect fish are $1.6 \mu\text{g l}^{-1}$, with crustacea apparently being slightly more sensitive. The European Community have agreed that the environmental quality objective for total HCH should be set at 20 ng l^{-1} and such a concentration should ensure that no marine species are adversely affected. This concentration is about double than normally reported as being found in Mediterranean sea waters.

HCH is, by comparison to most other organochlorine pesticides, relatively soluble in water and is not therefore so markedly accumulated by marine organisms as some other organochlorine compounds e.g. DDT. A concentration factor of about 1000 fold is probably about the maximum encountered (this report and Portmann, 1979). On that basis one might expect the typical concentrations of HCH found in marine fish ($<20 \mu\text{g kg}^{-1}$) to be associated with concentrations in sea water of $<20 \text{ ng l}^{-1}$, which in fact appears to be the case. HCH is not generally considered to present a hazard to avian species or marine mammals in other parts of the world. There is no reason to suppose that present levels of HCH present any risk to marine birds or mammals in the Mediterranean.

7.1.2.3 PCBs

The available toxicity data, as reported in section 6.3 suggest that the toxicity of PCBs differ somewhat according to formulation. It is also apparent that in the field the pattern of residues actually present in marine waters and biota is not strictly analogous to any one formulation. This makes an accurate assessment of the risks to marine organisms rather difficult. However, it appears that the concentration of PCBs, as a formulation, likely to be lethal in the short-term to marine organisms is about $500 \mu\text{g l}^{-1}$ and that the lowest recorded effect is in relation to larval survival at $1.6 \mu\text{g l}^{-1}$. Sub-lethal effects have been recorded at around $0.1 \mu\text{g l}^{-1}$ or 100 ng l^{-1} . This is well above the concentrations likely to be found in the marine environment at the present time, suggesting that, at least in relation to marine fish and shellfish, the risk is minimal.

Concentrations of PCBs in marine fish and shellfish are markedly higher than in sea water, due to the lipophilic nature of these compounds. Typical concentrations were 50-500 $\mu\text{g kg}^{-1}$ but occasional concentrations of up to 10.000 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Table XXIX). There have been suggestions from other parts of the world that these highest concentrations might be associated with effects on marine mammals (ICES, 1988), and perhaps on marine birds, though for the latter the link was more tenuous.

7.1.2.4 HCB

The limited toxicity data suggest that concentrations of 100 ng l^{-1} would probably not cause any ill-effects to marine species. This is well above the concentrations apparently likely to be found in Mediterranean species, suggesting that there is little cause for concern in relation to the potential impact of HCB on marine organisms in the sea.

7.1.2.5 Drins

The only toxicity data collected using Mediterranean species suggest simply that 5 mg l^{-1} did not affect the oxygen carrying capability of bivalve molluscs. A report produced by Butijn and Koeman (1977) reviewed the world literature on all three drins and suggested that the no effect concentration could be set at 5 ng l^{-1} although the actually proposed figure for aldrin and dieldrin was 1 ng l^{-1} . The European Community has not yet achieved agreement on an environmental quality standard for marine species but has suggested a maximum for all three drins in total of 30 ng l^{-1} , 10 ng l^{-1} each for aldrin and dieldrin and 5 ng l^{-1} for endrin. These concentrations seem to be above those currently reported for Mediterranean waters. It therefore seems unlikely, on the basis of the limited data available, that present levels of drins in the Mediterranean are likely to adversely affect marine organisms. It seems equally unlikely that marine mammals or sea-birds are likely to be at risk.

7.1.2.6 Heptachlor

The no effect concentration for all marine species has been suggested to be between 10 and 100 ng l^{-1} which seems to be well above those likely to occur in the Mediterranean. If this is correct there would be no cause for concern over present levels but the data base is very small indeed. Consequently it would be unwise to give much credence to such a conclusion.

7.2 Risk to man

7.2.1 Concentrations in mussels, crustaceans and fish

PCB concentration in seafood consistently exceeded the concentration of DDT. In mussels DDT concentration of 47 $\mu\text{g kg}^{-1}$ was associated with 236 $\mu\text{g kg}^{-1}$ PCB (Table XXV). In crustaceans 1.7 - 10.2 $\mu\text{g kg}^{-1}$ DDT was associated with 21 - 157 $\mu\text{g kg}^{-1}$ PCB and 0.2 - 2.35 $\mu\text{g kg}^{-1}$ HCH (Table XXVI). In fish the concentrations of these

three organochlorines follow the same order. In striped mullet (Mullus barbatus) collected from different areas of the Mediterranean Sea the average of area means were $64 \mu\text{g kg}^{-1}$ for DDT, $187 \mu\text{g kg}^{-1}$ for PCB and $4.0 \mu\text{g kg}^{-1}$ for HCH. The corresponding numbers for anchovies (Engraulis encrasicolus) were 38, 128 and $9.8 \mu\text{g kg}^{-1}$. In various species, including tuna (Thunnus thynnus), the order was the same. The concentration of dieldrin was in the order of HCH. When DDT concentration in striped mullet ranged from 4 to $85 \mu\text{g kg}^{-1}$, dieldrin concentration ranged from 0.1 to $1.6 \mu\text{g kg}^{-1}$. In the same area (Mediterranean region VI) there was hardly any difference between striped mullet, anchovies and tuna. In various fish species grouped together the means, with one exceptions, were similar. The one exception was $1,756 \mu\text{g kg}^{-1}$, PCB in Region II. HCB concentration in fish was in the range of 0.1 to $1.0 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Table XIX).

The Marine Biological Association of the United Kingdom (1988) gives some values for aldrin, dieldrin, chlordane and heptachlor (which is 3-chlordane) in fish:

Aldrin or dieldrin		
striped mullet (<u>Mullus barbatus</u>),	Israel,	$2.3 \mu\text{g kg}^{-1}$
" "	Saronikos Gulf, Greece,	$17.0 \mu\text{g kg}^{-1}$
bream (<u>Sargus vulgaris</u>)	Abu Qir Bay, Egypt,	$20 \mu\text{g kg}^{-1}$
Chlordane		
Sprat (<u>Sprattus sprattus</u>),	Port Said, Egypt,	$108 \mu\text{g kg}^{-1}$
Heptachlor		
pandora (<u>Pagellus erythrinus</u>),	Abu Qir Bay, Egypt,	$5.3 \mu\text{g kg}^{-1}$
striped mullet	Saronikos Gulf, Greece,	$0.5 \mu\text{g kg}^{-1}$
" "	Pagassitikos Gulf, Greece,	$0.1 \mu\text{g kg}^{-1}$

7.2.2 The use of data for intake estimates

Data tabulated in the document indicate large variations in organochlorine concentrations in fish, mussels and crustaceans from the same region. It is typical that the maximum value is 2-4 fold higher and the minimum value is 3 to 10 times lower than the mean. Though regional means differ, the between regions variation is not more than the within region variation. Such variations may have different origin and may be explained with differences in pollution and the selection of sampling sites. It is most likely that fish caught near the estuaries of rivers, loaded with agricultural and industrial waste, contain more organochlorines than fish caught in the same region but far from the main local input. Assuming a bias in the selection of sampling sites towards polluted areas, the mean values overestimate concentrations in seafood. Such a bias is likely, because a polluted area attracts more attention than a relatively clean area. This point is illustrated by the following example. The seven data sources selected for aldrin by the Library and Information Services of the Marine Biological Association of the United Kingdom (1988) consist of Valparaiso and Conception Bays (Chile) twice, Port Said (Egypt), Abu Qir Bay (Egypt), Caspian Sea, Thames Estuary (U.K.) and the Mediterranean Coast of Israel. It is most likely that data presented in this report are similarly biased towards the heavily polluted areas and therefore the real (unbiased) means are lower than the observed means. However, even if this assumption is correct, the observed range may cover the whole spectrum of concentrations.

7.2.3 Estimates of daily intake

For the purpose of risk assessment low, medium, and high concentration values in fish and molluscs will be set for DDT as 8, 50 and $150 \mu\text{g kg}^{-1}$, for PCBs as 25, 150 and 450, for HCH as 1.0, 6.0 and 18. The value for HCH may be valid for the 'drins' (aldrin, dieldrin), while for HCB and heptachlor the chosen concentration categories are 0.1, 1.0 and $10.0 \mu\text{g kg}^{-1}$. Risk will be calculated for three seafood consumption patterns: one seafood meal weekly (20 g day^{-1}), three seafood meals weekly (60 g day^{-1}) and one seafood meal (150 g day^{-1}) daily. Thus owing to variations in concentrations and food consumption the risk assessment will cover 120 fold differences in exposure.

7.2.4 Risk related to acceptable daily intakes

Acceptable daily intake (ADI) denotes the dose, expressed on a body weight basis, of a substance which can be accepted over a lifetime without appreciable health risk. The starting point is usually the no observed adverse effect level (NOAEL) estimated in 90-day animal studies and extrapolated to man with some margin of safety (WHO, 1987a). The FAO/WHO recommended acceptable daily intakes converted to 70 kg body weights are: dieldrin + aldrin, $7 \mu\text{g}$; heptachlor, $350 \mu\text{g}$ (FAO/WHO, 1971); DDT, $350 \mu\text{g}$; HCH, $700 \mu\text{g}$ (FAO/WHO, 1979). As the $420 \mu\text{g}$ ADI for HCB had been cancelled as too high (FAO/WHO, 1979), Table XXXIII gives one tenth of the cancelled conditional ADI. Table XXXIII gives one tenth of the cancelled conditional ADI as an arbitrary value. For PCB no ADI has been proposed by FAO/WHO. The value for PCB in Table XXXIII is the tolerable daily intake based on the Yusho (Japan) incident (Kolbye, 1983).

Table XXXIII shows how the consumption of fish containing several times the average concentrations of the listed organochlorines contribute to the ADI of high fish consumers. The range is from 0.4 to 38.5%. The contribution of aldrin+dieldrin and PCB to their ADI is the highest, while the contribution of HCH and heptachlor does not reach the 1% level. As dietary studies indicate that the daily intake of aldrin and dieldrin can be as high as the ADI value (IARC, 1974), the daily consumption of one fish-meal containing $18 \mu\text{g kg}^{-1}$ 'drins' can shift intake above the acceptable level. This effect is less likely with PCB. In the more industrialized countries the daily dietary intake of PCB is usually not less than $5 \mu\text{g}$ and not more than $100 \mu\text{g}$, and this includes fish (WHO, 1976). However irrespective of any other source of 'drins' or PCB, the daily consumption of 500 g fish containing $18 \mu\text{g kg}^{-1}$ 'drins' or $450 \mu\text{g kg}^{-1}$ PCB results in intake in excess of the relevant ADI. On the other hand 3 times a week consumption of fish with medium contamination delivers only 10-15% of the ADIs of drins and PCB.

7.3 Daily intake and the acceptable level of cancerogenic risk

Though none of the organochlorines listed in Table XXXIII have sufficient evidence for human carcinogenicity (Group 1), all have evidence of carcinogenicity in animals. The animal experimental carcinogenicity data are sufficient for DDT, HCB, HCH and PCB, and limited to aldrin, dieldrin, and heptachlor. It is widely accepted that in the absence of adequate data on humans, it is biologically

Table XXXIII

The comparison of ADI values with the daily intake of high fish consumers (150 g seafood day⁻¹).

	ADI μg 70 kg ⁻¹	conc. in fish μg kg ⁻¹	daily intake μg kg ⁻¹ in % of ADI	
aldrin +				
dieldrin	7	18	2.7	38.5
DDT	350	150	22.5	6.4
HCB	42	10	1.5	3.6
HCH	700	18	2.7	0.4
heptachlor	350	10	1.5	0.4
PCB	200	450	67.5	33.8

ADIs for HCB and PCB are not FAO/WHO recommendations. See text.

plausible and prudent to regard agents for which there is sufficient evidence of carcinogenicity in experimental animals as if they presented carcinogenic risk to humans (IARC, 1987). Thus though the evidence of human carcinogenicity data is limited for PCB and inadequate for DDT, HCB and HCH, these four organohalogenes must be treated as potential human carcinogens. Nevertheless as animals studies on aldrin, dieldrin and heptachlor can not be interpreted as showing either the presence or absence of carcinogenicity, the following risk assessment will also include these three organochlorines.

There is a very wide gap between ADI values set by FAO/WHO and the daily intake which assures that the life-time risk attributable for a carcinogenic organochlorine does not exceed the acceptable level. According to WHO (1987b) the risk is acceptable if not more than one in every 100,000 people (10⁻⁵ risk) develop cancer as a result of life time exposure to a cancerogen. The choice of 10⁻⁵ as an acceptable or reference risk level has been based on an arbitrary or 'default' assumption.

As animal experiments are carried out with very much larger doses than would even be experienced by a human population, risk assessment based on animal experiments requires not only interspecies, but high dose to low dose extrapolation. WHO (1987b) has adapted for extrapolation the linearized multi-stage model. This model employs enough arbitrary constants to be able to fit almost any monotonically increasing dose-response data, and it incorporates a procedure for estimating the largest possible linear slope (in the 95% confidence limit sense) at low extrapolated doses (Anderson, 1985). A slope of 1 mg kg⁻¹ day⁻¹ indicates 1:1 life-time risk (100%) at this dose level; slope below this value indicates that only a proportion of those exposed to this dose would develop cancer, while a steeper slope indicates 1:1 cancer risk at some lower dose level.

The upper bound slopes are used for the calculation of the daily intake which is equivalent with the one-sided upper bound 95% confidence limit of 10^{-5} life-time risk. The upper bound 95% confidence limit means that the true value (which is unknown) is not likely to exceed the upper bound risk and may be much lower, with the lower bound approaching zero. From the upper bound slope (B_H) (listed by Anderson, 1985) the daily intake (DI) associated with 10^{-5} cancer risk is calculated for 70 kg body weight by the equation:

$$70: (B_H) \times 100,000 = DI \text{ in mg day}^{-1}$$

and DI in mg day^{-1} multiplied by 1,000 gives the DI in $\mu\text{g day}^{-1}$ for the 10^{-5} risk.

Table XXXIV shows that differences between ADIs and daily intakes associated with 10^{-5} life-time risks are in the order of 2 to 3 magnitudes. The table also shows the maximum organochlorogen concentrations, which, if there were no other sources of exposure (from the atmosphere, drink, other foodstuffs), could keep intake at the acceptable risk level for low, medium and high fish consumption.

Table XXXV shows risk associated with the consumption of fish in the low, medium and high contamination categories. At present HCB, HCH and heptachlor is safe for low, and mostly safe, for medium consumption, while the intake of DDT or PCB from one fish meal per week elevates life-time risk above 10^{-5} . The quantified risk presented by aldrin and dieldrin is lower than the risk presented by DDT or PCB and higher than the risk presented by HCB, HCH and heptachlor. For aldrin, dieldrin and heptachlor the evidence of carcinogenicity is weak even in animal experiments.

Though these numbers are alarming, they must be considered in perspective. First of all, evidence of carcinogenicity in animals is not a proof of carcinogenicity in man, but based on animal experiments it is prudent to regard PCB and DDT as potential human carcinogens. In the case of PCB this view is supported by limited evidence of human carcinogenicity. Secondly every model, including the linear multi-stage model, have inherent uncertainties. It must also be emphasized that decimal points of risk estimates do not indicate precision or accuracy, but rather they help to trace the derivation of these numbers through the various extrapolation and mathematical calculations. However imprecise the linearized multistage model is, this quantification approach represents the best available scientific tool currently available to estimate risk (Anderson, 1985).

Table XXXIV

Acceptable daily intake, daily intake associated with 10^{-5} life risk and concentrations of organochlorines which present the same acceptable risk at three different fish consumption levels.

	ADI μg	upper bound slope mg kg^{-1} day^{-1}	daily intake resulting in 10^{-5} risk $\mu\text{g day}^{-1}$	concentration ($\mu\text{g kg}^{-1}$) in seafood with 10^{-1} risk		
				one meal weekly	three meal weekly	one meal daily
aldrin	7	11.44	0.0612	3.1	1.0	0.4
dieldrin	7	30.37	0.023	1.2	0.4	0.15
DDT	350	8.42	0.083	4.2	1.4	0.55
HCB	42	1.68	0.417	21	7	2.8
HCH (gamma)	700	1.33	0.526	26	9	3.5
heptachlor	350	3.37	0.208	10	3.5	1.4
PCB	200	4.43	0.158	8	2.6	1.0

ADI for aldrin + dieldrin is $7 \mu\text{g}$. ADIs for HCB and PCB are not FAO/WHO recommended ones. See text above

Table XXXV

The association between organochlorine contamination in seafood and life-time cancer risk.

	conc. in $\mu\text{g kg}^{-1}$	cancer risk		
		one meal weekly	three meal weekly	one meal daily
aldrin	1	$<10^{-5}$	10^{-5}	2.4×10^{-5}
	6	2×10^{-5}	5.9×10^{-5}	1.5×10^{-4}
	18	5.9×10^{-5}	1.8×10^{-4}	4.4×10^{-4}
dieldrin	1	$<10^{-5}$	2.6×10^{-5}	6.5×10^{-5}
	6	5.2×10^{-5}	1.5×10^{-4}	3.9×10^{-4}
	18	1.6×10^{-4}	4.7×10^{-4}	1.2×10^{-3}
DDT	8	1.9×10^{-5}	5.8×10^{-5}	1.4×10^{-4}
	50	1.2×10^{-4}	3.6×10^{-5}	9.0×10^{-5}
	150	3.6×10^{-4}	1.1×10^{-3}	2.7×10^{-3}

Table XXXV (continued)

	conc. in $\mu\text{g kg}^{-1}$	cancer risk		
		one meal weekly	three meal weekly	one meal daily
HCB	0.1	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$
	1	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$
	10	$<10^{-5}$	1.4×10^{-5}	3.6×10^{-5}
HCH	1	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$
	6	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$	1.7×10^{-5}
	18	$<10^{-5}$	2×10^{-5}	5.1×10^{-5}
heptachlor	0.1	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$
	1.0	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$	$<10^{-5}$
	10.0	10^{-5}	2.9×10^{-5}	7.2×10^{-5}
PCB	25	3.2×10^{-5}	9.5×10^{-5}	2.4×10^{-4}
	150	1.9×10^{-4}	5.6×10^{-4}	1.4×10^{-3}
	450	5.7×10^{-4}	1.7×10^{-3}	4.3×10^{-3}

8. CONTROL MEASURES

8.1 Present national and international provisions

DDT was the first chlorinated organic compound which, owing to its persistence, toxic potential, and ubiquity in both environment and food, was recognised as a global risk to man's ecosystem and his health. In 1972 this awareness led to a nearly complete ban on its use in many countries. The present legal provisions applying in the Mediterranean countries are shown in Table XXXVI.

At a regional level the European Economic Community took the following measures. By Council directive 76/769/EEC of 27 July 1976 the use of PCB and PCT was restricted to closed-system electrical equipment, hydraulic fluids, condensers etc. In the same year a directive was issued (76/403/EEC of 6 April 1976) to regulate the disposal of these substances. This directive will soon be succeeded by a new and more detailed one which will include instructions for collection, storage, disposal, transport, labelling etc.

The policy of the Community so far has been to set limits of discharge for industrial plants. Table XXXVII indicates the limit set for certain organohalogenes. Quality objectives have also been set for those countries wishing to apply this option. Table XXXVIII shows these quality objectives for the various organohalogenes.

Table XXXVI

Legal provisions for organohalogens in Mediterranean countries.

Country	Provisions
Algeria	Total ban on PCB, DDT and lindane
Cyprus	Control use of pesticides, ban on use of aldrin/dieldrin, DDT, chlordane and PCB. Lindane used only as wood preservative. DDT in fish should not exceed 5 mg kg ⁻¹
Egypt	*
France	EEC directives apply. Control on production. Ban use of drins, DDT, HCH, HCB, toxaphene and DBCP in agriculture
Greece	EEC directives apply
Israel	Industrial effluent standard of 0.02 mg l ⁻¹ for sewage systems
Italy	EEC directives apply. Indicative figure for PCB in fish of 5 mg kg ⁻¹ . Effluent standard of 0.05 mg l ⁻¹ for organohalogen pesticides
Lebanon	*
Libya	Control on import and manufacture of all organohalogens
Malta	PCBs, PCTs and chlorinated pesticides are not manufactured and their importation and use is prohibited
Monaco	EEC directives apply
Morocco	*
Spain	EEC directives apply
Syria	*
Tunisia	*
Turkey	*
Yugoslavia	EQC for all organohalogens varying from 0.001-0.1 mg l ⁻¹ depending on the category of water. For seafood, PCB 3 mg kg ⁻¹ , DDT 1.0 mg kg ⁻¹ , HCH (alpha, beta, gamma) 0.1 mg kg ⁻¹ , HCH(gamma) 0.5 mg kg ⁻¹ (pesticides on a fat wt basis).

* No information supplied

Table XXXVII

EEC limits set for industrial discharges
(mg l⁻¹, monthly averages).

Industrial sector	Limit	Date of application	Directive
1) Production of HCH	2	1.10.88	84/491/EEC
2) Extraction of lindane	2	"	"
3) Production of HCH and extraction of lindane	2	"	"
4) Production of CCl ₄	1.5	1.1.88	86/280/EEC
5) Production of chloromethanes	1.5	1.1.88	"
6) Production of CFCs	No limit	set	"
7) Production of DDT	0.7	1.1.88	"
	0.2	1.1.91	"
8) Production of PCP	1	1.1.88	"
9) Production of drins	2	1.1.89	88/347/EEC
10) HCB production and processing	1	1.1.90	"

Table XXXVIII

EEC quality objectives for certain organohalogenes.

Compound	Quality objectives
HCH (total)	20 ng l ⁻¹ in territorial waters close to discharge points. 100 ng l ⁻¹ in inland surface waters affected by discharges
CCl ₄	12 µg l ⁻¹ in all types of waters
DDT	10 µg l ⁻¹ for pp DDT and 25 µg l ⁻¹ for total DDT applies from 1.1.88 for all types of waters
PCP	2 µg l ⁻¹ from 1.1.88 for all types of waters
Drins	30 ng l ⁻¹ for all with a maximum of 5 ng for endrin
HCB	0.03 µg l ⁻¹ from 1.1.90 for all waters

Note: The phrase "The concentration of (organohalogen) in sediments and/or molluscs and/or shellfish and/or fish must not increase significantly with time" accompanies the objectives.

Other organizations have also taken a keen interest in the reduction of organohalogen emission into the marine environment. In 1983 the Fifth Meeting of the Paris Commission (1984) decided to encourage the Contracting Parties to retrofill PCB-containing transformers with substitutes and to accelerate the phasing out of PCB in heat transmitting fluids. The Eight Meeting of the Paris Commission (1986) agreed to phase out the existing use of PCBs and PCTs (polychlorinated terphenyls). The Helsinki (Baltic Marine Environment Protection) Commission (1982) recommended to prohibit the introduction of new articles and equipments containing PCB, to reduce discharges from existing sources of PCBs, to identify diffuse sources of PCBs, to introduce national regulations for both the safe handling and the destruction of PCBs, to ban the production and marketing of DDT and its derivatives, to take measures for the prevention of their accidental introduction to the Baltic Sea Area and finally to monitor DDT in sediments and organisms. Later the Helsinki Commission recommended more stringent restrictions on the emission of PCBs and PCTs (1985) and in 1988 recommended the reduction of organochlorine discharge from the pulp and paper industry (1988).

8.2 Scientific rationale for establishing common control measures in the Mediterranean region

The scientific rationale for control depends on whether (i) the levels actually being encountered in a particular environment are close to those which are likely to prove harmful to the ecosystem or are human health hazards; or (ii) if inputs remain unchecked harmful levels will be reached.

The data included in this review is somewhat inhomogenous and of variable quality. However, for DDT, HCH and PCBs there are probably sufficient data to establish, with some measure of reliability, whether the ecological balance in the Mediterranean, or even in any individual species, is likely to be at risk. The available data suggests that only PCBs on marine mammals and birds and DDT on particularly sensitive species of crustacea may be harmful at the highest concentrations reported. However this view may be untenable if further studies does not confirm the presence of these high concentrations or require extension if research will establish that organochlorines have an additive or even synergistic effect on marine organisms.

The assessment of risk to human health must consider that organochlorines in seafood are only one part of the total exposure. If the daily intake from other sources is near to the hazardous level, organochlorines in seafood products may elevate daily intake above the tolerable level. Moreover most of the organochlorines in seafood are carcinogenic. As it is assumed that cancer initiating agents have no threshold dose and their effects is irreversible and additive, it is possible that the combination of several carcinogens in seafood is more carcinogenic than the most potent one alone. However the concentration of some organohalogen carcinogen in marine food is so high that fish consumption alone, without any additional intake and a single carcinogen without any additive effect, can increase the life-time risk of cancer above the acceptable level. PCB and DDT are the two organo-

chlorines which have such an influence on cancer risk. They increase the cancer risk even in the lower range of concentrations observed in Mediterranean fish and not only the risk of high, but also that of low fish (one meal per week) consumers.

The prospect for both the viability of the ecosystem and the human health depends not only on the present situation, but on trends, which can not be established without monitoring. The maritime organizations' interest in the reduction of organochlorine pollution is reflected by the investigations of monitoring programmes. The Annex 12 of the Twelve Annual Report of the Oslo Commission (1987) describes a base line study in which 16 countries participated. Besides metals, the base line study covered organochlorine compounds in cod, plaice, flounder, dab and blue mussels. The annual meetings of the Joint Monitoring Group of the Oslo and Paris Commissions reported studies on DDT, PCB, or other organochlorines in fish from Swedish (1984), U.K. (1984), FRG (1985) and Danish (1988) coastal waters. The present report is also a demonstration of this interest, while the problem of carcinogenic risk to man is underlined by the publication of 'Levels of Carcinogens in the Marine Biota' by the Library and Information Services of the Marine Biological Association of the United Kingdom (1988).

The second scientific rationale concerns the efficiency of control measures. Though input into the sea derives from local sources and from atmospheric precipitation, the highest organochlorine tissue residues are found in organisms from high direct input areas and the lowest from areas remote from direct input. The concentrations of organochlorine pesticides and PCBs were highest in striped mullet (Mullus barbatus) near the main sewage outfall in the Saronikos Gulf, and decreased with distance (Table X). The concentrations of organochlorines (e.g. lindane) in sediments were also the highest near the mouth of rivers (such as the Rhône, Po, Danube and Ebro) draining major agricultural and near to important agricultural areas of northern Italy, Sicily and northern Africa (section 5.2.2). Thus any restriction on direct input must have a significant effect on local pollution levels.

The influence of input on the pollution of nearby waters is also shown by the effects of bans or restrictions on the use of organochlorines. The ban on the use of hexachlorobenzene and hexachlorocyclohexane in Japan did not influence concentrations in the open ocean surrounding Japan, but decreased levels in the coastal marine environment (GESAMP WG.26, 1988). Similarly from 1962 to 1982 the ban on DDT resulted in a 90% and restrictions on the use of PCB a 50% decline in concentrations of the respective chemicals in fish from the Baltic Sea and in Kattegat (Olson and Reutergard, 1984). The ban on the production and restrictions imposed on the use of PCB in North America resulted in a decline in PCB levels in seals from the Canadian east and west coast. The ban on the use of DDT had the same effect on DDT concentrations in seals from the east coast, but the effect on west coast seals was neutralised by the increased use of DDT in South-East Asia (GESAMP WG.26, 1988). This later example demonstrates the need for concerted regulatory policy.

8.3 Requirement for control and reduction of organochlorine pollution

Information is available on levels of a few, though important, organochlorine compounds in the Mediterranean Sea area. Though only the highest observed level of DDT and PCB may affect the most sensitive species, both the concentrations of PCB and DDT are sufficiently high to increase the cancer risk of all consumers who eat at least one fish meal per week, while the life-time risk of those who eat one fish meal daily from the high pollution stock is increased by PCB and DDT from one in the 100,000 to 2-4 in 1,000. The cancer risk from aldrin and dieldrin is not only lower but questionable, while the level HCB, HCH and heptachlor can increase the risk only in extreme circumstances. Thus, based on presently available information, there is a need to control and reduce the input of DDT and PCB, and keep other organochlorines monitored.

- (a) Thus monitoring programmes, which are able to follow trends in pollution, must be actively encouraged.
- (b) Since 1970 the use of DDT in many countries has been either banned or severely restricted. Thus the United States eliminated the use of DDT for shade trees, tobacco, domestic applications, and for the aquatic environments, marshes, etc., except where specifically authorised by public health officers for vector control. A similar restriction by all Mediterranean countries would significantly decrease DDT input into the marine environment.
- (c) The EEC, the Paris Commission and the Helsinki Commission made steps for the elimination of PCB and PCT (polychlorinated terphenyls) from transformers, large and small capacitors, heat-transmitting fluids, hydraulic mining equipment, as intermediates in synthesis processes, and in tooling compounds during the manufacture of jet engine turbine blades, semi conductors and optical equipment. The first steps are:
 - (i) to prohibit the use of PCB and PCT in any new equipment;
 - (ii) to promote the policy of refilling PCB-containing transformers with substitutes;
 - (iii) to ensure good management of existing PCB-filled units, refilling operations and the disposal of all PCB-containing fluids and equipments, e.g. transformer cores which may be contaminated with PCBs;
 - (iv) to establish national programmes to find out and define diffuse sources of PCB and PCT discharges.
- (d) Specific control measures can be proposed, based on the Directives of EEC which limit the discharge of organochlorines from industrial plants. Discharge is restricted to a limit value for each tonne produced (or treated) and to a limit value for concentration in effluents.

- (e) The environmentally sound use of pesticides ought to be encouraged in order to prevent run-off to water by protection zones between application and bodies of water. Application of pesticides by aircraft should be strictly controlled.

9. REFERENCES

- Addison, R.F. (1976), Organochlorine compounds in aquatic organisms: their distribution, transport, and physiological significance. In Effects of pollutants on aquatic organisms, ed. by A.P.M. Lockwood. London, Cambridge Univ. Press, pp.127-143.
- Alzieu, C. et R. Duguay (1979), Contamination du dauphin bleu et blanc de Méditerranée Stenella coeruleoalba par les composés organochlorés. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):331-334.
- Amico, V., G. Oriente, M. Piatelli and C. Tringali (1979a), Concentrations of PCBs, BHCs and DDTs residues in seaweeds of the east coast of Sicily. Mar.Pollut.Bull., 10:177-179.
- Amico, V., G. Impellizzeri, G. Oriente, M. Piatelli, S. Sciuto and C. Tringali (1979b), Levels of chlorinated hydrocarbons in marine animals from the central Mediterranean. Mar.Pollut.Bull., 10:282-284.
- Amico, V., R. Chillemi, G. Impellizzeri, G. Oriente, M. Piatelli, S. Sciuto and C. Tringali (1982), Levels of chlorinated hydrocarbons in sediments from the central Mediterranean. Sci.Total Environ., 24:91-99.
- Anderson, E.L. (1985), Quantitative approaches in use in the United States to assess cancer risk. In Vouk V.B., Butler G.C., Hoel D.G. & Peakal D.B. (eds.), Methods of estimating risk of chemical injury: Human and non-human biota and ecosystem, John Wiley and Sons, Chichester, 405-436.
- Andryuschenko, V.V. (1972), Effect of DDT on respiration and survival rate of black sea shrimp. Hydrobiol.J., 8:39-44.
- Anonymous (1977), Indagine sulla qualità della acqua del fiume Po.
- Arnoux, A., D. Bellan-Santini, J.L. Monod et J. Tatossian (1981a), Polluants minéraux et organiques dans les sédiments prélevés entre la Provence et la Corse (Mission BIOMEDE I). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):423-432.
- Arnoux, A., A. Blanc, A. Jurajuria, J.L. Monod et J. Tatossian (1981b), Etat actuel de la pollution sur les fonds du secteur de Cortiou (Marseille) (1980), Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):459-470.
- Arnoux, A., J.L. Monod, J. Tatossian, A. Blanc, et F. Oppetit (1981c), La pollution chimique des fonds du Golfe de Fos. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):447-458.

- Arnoux, A., J. Tatossian, J.L. Monod et A. Blanc (1981d), Etude des teneurs en métaux lourds et composés organochlorés dans des organismes marins prélevés dans le secteur de Cortiou (Marseille), Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):471-482.
- Baird, R.C., N.P. Thompson, T.L. Hopkins and W.R. Weiss (1975), Chlorinated hydrocarbons in mesopelagic fishes of the eastern Gulf of Mexico, Bull.Mar.Sci., 25:473-481.
- Baldi, F., R. Bargagli, S. Focardi and C. Fossi (1983), Mercury and chlorinated hydrocarbons in sediments from the Bay of Naples and adjacent marine areas, Mar.Pollut.Bull., 14:108-111.
- Balkas, T.I., I. Salihoglu, G. Tuncel, S. Tugrul and G. Ramelow (1979), Trace metals and organochlorine residue content of Mullidae family fishes and sediments in the vicinity of Erdemli(Icel), Turkey, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):159-163.
- Ballester, A., J. Sanchez-Pardo, J.A. Garcia-Regueiro, X. Modamio and A. Julia (1982), Heavy metals, aliphatic hydrocarbons and organochlorinated pesticides in mussels from a pillar of the drilling platform "Amposta" (The Ebro river delta), Thalassia Jugosl., 18:393-409.
- Bastürk, O., M. Dogan, I. Salihoglu and T.I. Balkas (1980), DDT, DDE and PCB residues in fish, crustaceans and sediments from the eastern Mediterranean coast of Turkey, Mar.Pollut.Bull., 11:191-195.
- Bengtsson, B.E. (1978). Use of a harpacticoid copepod in toxicity tests, Mar.Pollut.Bull., 9:238-241.
- Bidleman, T.F. and C.E. Olney (1974), Chlorinated hydrocarbons in the Sargasso sea atmosphere and surface water, Science (Wash.), 183:516-518.
- Bidleman, T.F. and C.E. Olney (1975), Long range transport of toxaphene insecticide in the atmosphere of the western North Atlantic, Nature (Lond.), 257:475-477.
- Bijleveld, M.F.I.J., P. Goeldin and J. Mayol (1979), Persistent pollutants in audouin's gull (Larus audouinii) in the western Mediterranean: A case study with wide implications?, Environ.Conserv., 6:139-142.
- Bolognari, A., R. Ferro, V.U. Fossato, M. Piatelli, A. Renzoni et R. Viviani (1979), Monitorage de l'état de la pollution marine le long des côtes italiennes avec l'emploi des indicateurs biologiques, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):667-669.
- Bopp, R.F. (1979), The geochemistry of PCB's in the Hudson River, Ph. D. Thesis, Columbia University, New York, 191 p.
- Bourcart, C., P. Lubet and H. Ranc (1964), Métabolisme des lipides des réserves chez Mytilus galloprovincialis Lmk(mollusque, bivalve), Compt.Rend.Soc.Biol., 158:1638-40.

- Bourne, W.R.P. and J.A. Bogan (1976), Estimation of chlorinated hydrocarbons in marine birds. In "Marine pollution", edited by R. Johnston, London, Academic Press pp.482-502.
- Bourne, W.R.P. and J.A. Bogan (1980), Organochlorines in Mediterranean seabirds. Environ.Conserv., 7:277-278.
- Bousch, G.M. and F. Matsumura (1975), Pesticide degradation by marine algae. U.S. Nat.Tech.Inf. Service Doc AD A008 275p.
- Burns, K.A. and J.P. Villeneuve (1982), Dissolved and particulate hydrocarbons in water from a spring sampling off the Var river estuary (S.France), Toxicol.Environ.Chem., 5:195-203.
- Burns, K.A. and J.P. Villeneuve (1983), Biogeochemical processes affecting the distribution and vertical transport of hydrocarbon residues in the coastal Mediterranean, Geochim.Cosmochim.Acta., 47:995-1006.
- Burns, K.A. and J.P. Villeneuve (1984), Evidence for rapid in situ oxidation rate of pollutant hydrocarbons in the open Mediterranean, ICES, Contaminant fluxes through the coastal zone, p.31.
- Burns, K.A., J-P. Villeneuve and S.W. Fowler (1985), Fluxes and residence times of hydrocarbons in the coastal Mediterranean: How important are the biota?, Estuar.Coast.Shelf.Sci., 20:313-330.
- Butler, P.A. (1963), Commercial fishery investigations. U.S. Dept. Int. Fish and Wildlife Serv. Circ., 167.
- Butler, P.A. (1971), Influence of pesticides on marine ecosystems, Proc.Roy.Soc.Lond., B 177:321-329.
- Butijn, G.D. and J.H. Koeman (1977), Evaluation of the possible impact of aldrin, dieldrin and endrin on the aquatic environment. Prepared for the CEC - Environment and Consumer Protection Service.
- Canton, J.H., R.C.C. Wegman, T.J.A. Vulto, C.H. Verhoff and G.J. Van Esch (1978), Toxicity, accumulation and elimination studies of a hexachlorocyclohexane (HCH) with saltwater organisms of different trophic levels, Wat.Res., 12(9):687-690.
- Cattani, O., M.G. Corni, G. Crisetig and G.P. Serrazanetti (1981), Chlorinated hydrocarbon residues in zooplankton from the northern Adriatic sea, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):353-359.
- Chabert, D. et N. Vicente (1981), Pollution chimique par les métaux lourds et les composés organochlores d'un milieu lagunaire, (Lagune du Brusç, France). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):323-334.
- Clayton, J.R., S.P. Pavlou and N.F. Breitner (1977), Polychlorinated biphenyls in coastal marine zooplankton: Biaccumulation by equilibrium partitioning, Environ.Sci.Technol., 11:676-682.
- Contardi, V., R. Capelli, T. Pellacani and G. Zanicchi (1979), PCBs and chlorinated pesticides in organisms from the Ligurian sea, Mar.Pollut.Bull., 10:307-311.

- Contardi, V., G. Zanocchi, D. Mazzone et B. Magro Cosma (1981), Fluctuations saisonnières de DPC, DDT et métabolites dans les organismes de la mer Ligure, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):335-340.
- Contardi, V., R. Capelli, G. Zanocchi, M. Mattace Raso and G. Di Tanna (1983), Accumulation of some chlorinated hydrocarbons in various organs of fish from the Ligurian sea, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):475-477.
- Cousteau, J.Y. (1979), Rapport préliminaire de l'expédition CIESM -Cousteau Society effectuée par le navire Calypso pour contribuer à l'établissement d'un "bulletin de santé" de la Méditerranée, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):21-31.
- Craig, N.C.D. (1977), A summary of the data on the toxicity of various materials to aquatic life (iii) Dieldrin, Aldrin and Endrin. ICI Brixham Laboratory Report BL/A.1828.
- Crisetig, G., P. Cortesi and E. Carpena (1973), Residui di pesticidi clorurati e bifenili policlorurati in gonadi di clupeiformi adriatici, La Nova Veterinaria, 49:144-149.
- Dalla Venezia, L. and V.U. Fossato (1986), Effects of PCBs on Leander adspersus: Toxicity, bioaccumulation, oxygen consumption, osmoregulation. In Papers presented at the FAO/UNEP Meeting on the toxicity and bioaccumulation of selected substances in marine organisms. Rovinj, Yugoslavia, 5-9 November 1984. FAO Fish.Rep., (334) Suppl.:39-49.
- Dalla Venezia, L. V.U. Fossato and S. Scarfi (1981), Characteristics of suspensions of PCB Aroclor 1254 and Corexit 7664 and their short- and long-term effects on Tisbe bulbisetosa, Journ.Etud. Pollut.CIESM, 5(1980):613-620.
- Dalla Venezia, L., V.U. Fossato and S. Scarfi (1983), First observations on physiological and behavioural response of Mytilus galloprovincialis to PCB Aroclor 1254 pollution, Journ.Etud. Pollut.CIESM, 6(1982):669-675.
- De Foe, D.L. G.D. Vieth and R.W. Carlson (1978), Effects of Aroclor 1248 and 1260 on the fathead minnow (Pimephales promelas) J.Fish.B.Canada, 35:997-1002.
- De Lappe, B.W., R.W. Risebrough, J.T. Mendola, G.W. Bowes and J.L. Monod (1973), Distribution of polychlorinated biphenyls on the Mediterranean coast of France Journ.Etud.Pollut.CIESM, 1(1972):43-45.
- Dexter, R.N. and S.P. Pavlou (1973), Chlorinated hydrocarbons in sediments from southern Greece, Mar.Pollut.Bull., 4:188-190.
- Duce, R.A., J.G. Quinn, C.E. Onley, S.R. Piotrowicz, B.J. Ray and T.L. Wade (1972), Enrichment of heavy metals and organic compounds in the surface microlayer of Narragansett Bay, Rhode Island, Science,(Wash.), 176:161-163.

- Duinker, J.C. and J.P. Boon (1985), PCB congeners in the marine environment - A review. In Proceedings of the fourth European symposium "Organic micropollutants in the aquatic environment", Vienna, October 22-24, 1985, A. Bjorseth and G. Angelettin (eds.), D. Reidel Pub. Co., Dordrecht, 1986, 187-206.
- Dujmov, J., T. Vucetic, M. Picer and N. Picer (1979), Some results of the monitoring of chlorinated hydrocarbons in organisms from the central Adriatic. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):137-142.
- Dzuik, L.J. and F.W. Plapp (1973), Insecticide resistance in mosquito fish from Texas, Bull.EnvIRON.Contam.Toxicol., 9:15-19.
- Edwards, C.A. (1975), Persistent pesticides in the environment, CRC Press, Cleveland, 2nd Edition, 1975.
- Eisler, R. (1970a), Latent effects of insecticide intoxication to marine molluscs, Hydrobiologia, 36:345-352.
- Eisler, R. (1970b), Factors affecting pesticide induced toxicity in an estuarine fish, U.S. Dept. Int. Fish. and Wildlife, Tech. Paper 45, 20 p.
- Elder, D.L. (1976), PCBs in N.W., Mediterranean coastal waters. Mar.Pollut.Bull., 7:63-64.
- Elder, D.L. and S.W. Fowler (1977), Polychlorinated biphenyls : penetration into the deep ocean by zooplankton fecal pellet transport. Science,(Wash.), 197:459-461.
- Elder, D.L. and J.P. Villeneuve (1977), Polychlorinated biphenyls in the Mediteranean sea, Mar.Pollut.Bull., 8:19-22.
- Elder, D.L., J.P. Villeneuve, P. Parsi and G.R. Harvey (1976), Polychlorinated biphenyls in seawater, sediment and over-ocean air of the Mediterranean, In Activities of the International Laboratory of Marine Radioactivity, 1976 Report, Vienna IAEA, pp.136-151.
- Elezovic, I., R. Kljajic and C. Gojnic (1980), A survey of a five-year study of pollution by persistent pesticides of the Adriatic seawater of the Montenegro coast, Symposium "The state, protection and development of environment", Herceg-Novri, 6-8, october, 1976. (in serbian)
- Engel, R.H., M.J. Neat and R.E. Hillman (1972), Sublethal, chronic effects of DDT and Lindane on glycolytic and glyconergenic enzymes of the Quahog (Mercenaria mercenaria), In Marine Pollution and Sea Life, Ed by M. Ruivo, Fishing News Books for FAO pp.257-260.
- El-Sebae, A.H. and M. Abo Elamayem (1979), A survey to determine potential pollution of the Mediterranean by pesticides from the Egyptian region, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1978):149-153.

- El-Sebae, A.H., M. Abo Elamayem, I. Sharaf and M. Massod (1986), Factors affecting acute and chronic toxicity of chlorinated pesticides and their biomagnification in Alexandria region. In Papers presented at the FAO/UNEP Meeting on the toxicity and bioaccumulation of selected substances in marine organisms. Rovinj, Yugoslavia, 5-9 November 1984. FAO Fish.Rep., (334) Suppl.:73-79.
- FAO/WHO (1971), Evaluation of some pesticides residues in food. WHO/Food add. Geneva.
- FAO/WHO (1979), Pesticide residues in food: 1978 Evaluation. 15. Sup. FAO, Rome.
- Ferro, R., R. Capelli and V. Contardi (1979), Relazione sull'attività svolta nel monitoraggio dei metalli pesanti e degli idrocarburi clorurati in organismi del mar Ligure. Convegno scientifico nazionale P.F. oceanografia e fondi marini, Roma, 5-7 Marzo, 1979, pp.855-862.
- Fisher, N.S. and C.F. Würster (1973), Individual and combined effects of temperature and polychlorinated biphenyls on the growth of three species of phytoplankton, Environ.Pollut., 5:205-212.
- Focardi, S., E. Bacci, C. Leonzio and G. Crisetig (1984), Chlorinated hydrocarbons in marine animals from the northern Tyrrhenian sea (N.W. Mediterranean), Thalassia Jugosl., 20:37-43.
- Fossato, V.U. (1983), Etude des hydrocarbures chlorés dans l'environnement de la lagune de Venise. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):465-468.
- Fossato, V.U. and L. Craboledda (1979), Chlorinated hydrocarbons in mussels, Mytilus sp., from the Laguna Veneta, Arch.Oceanogr. Limnol., 19:169-178.
- Fossato, V.U. and L. Craboledda (1981), Chlorinated hydrocarbons in organisms from the Italian coast of the northern Adriatic sea, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):169-174.
- Fossato, V.U. and F. Dolci (1985), Polychlorobiphenyles dans l'eau et le materiel particulaire en suspension de la mer Adriatique en face du delta du Po. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 29:97-98.
- Fossato, V.U., C. Nasci and L. Craboledda (1982), Idrocarburi clorurati nell'acqua, nel materiale sospeso e nello zooplancton dell'area antistante il Delta del Po. Estratto dagli Atti del Convegno delle Unità Operative afferenti ai sottoprogetti Risorse Biologiche e Inquinamento Marino, Roma, 10-11 Novembre 1981, Arti Grafiche E. Cossidente & F.lli, Roma, 1982, :829-841.
- Fossato, V.U. G. Perin, A. Carniel, L. Craboledda and F. Dolci (1986), Chlorinated hydrocarbons and atrazine in the waters of Tagliamento estuary, North-East Italy, Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 30(2):111.

- Fowler, S.W. and D.L. Elder (1978), PCB and DDT residues in a Mediterranean pelagic food chain, Bull.Environ.Contam.Toxicol., 19:244-248.
- Fowler S.W. and D.L. Elder (1980), Chlorinated hydrocarbons in pelagic organisms from the open Mediterranean sea, Mar.Environ.Res., 4:87-96.
- Fowler, S.W., L.F. Small, D.L. Elder, Y. Unlü and J. La Rosa (1979), The role of zooplankton fecal pellets in transporting PCBs from the upper mixed layer to the benthos, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):289-291.
- Franco Soler, J.M. (1973), Pesticides organochlorés et PCB dans trois espèces marines sur le littoral espagnol, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 1(1972):55-57.
- Fukai, R., D.L. Elder, B. Oregoini, D. Vas and J.P. Villeneuve (1979), Mediteranean intercalibration on trace element and chlorinated hydrocarbon measurements, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):595-598.
- Fytianos, K., G. Vasilikiotis and L. Weil (1985), Identification and determination of some trace organic compounds in coastal seawater of northern Greece, Bull.Environ.Contam.Toxicol., 34:390-395.
- GESAMP (1980), Interchange of pollutants between the atmosphere and the oceans. Rep.Stud.GESAMP, (13):55 p.
- GESAMP WG.26 (1988), Draft report of the review of the marine environment, UNEP, Geneva.
- GESAMP (1989), The atmospheric input of trace species to the World Ocean. Rep.Stud.GESAMP (in press).
- Geyer, H., D. Freitag and F. Korte (1984), Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the marine environment, particularly in the Mediterranean, Ecotox.Environ.Saf., 8:129-151.
- Hansen, D.J., S.C. Schimmel and J.M. Keltner (1973), Avoidance of pesticides by grass shrimp (Palaemonetes pugio), Bull.Environ.Contam.Toxicol., 9:129-133.
- Hansen, D.J. P.R. Parrish and J. Forester (1974), Aroclor 1016: toxicity to and uptake by estuarine animals. Environ.Res., 7:363-373.
- Helsinki Commission (1982), Recommendation regarding the limitation on the use of PCB's. Helcom recommendation 3/1.
- Helsinki Commission (1982), Recommendation regarding the elimination of discharges of DDT. Helcom recommendation 3/2.
- Helsinki Commission (1985), Recommendation regarding the elimination of the use of PCBs and PCTs. Helcom recommendation 6/1.

Helsinki Commission (1988), Recommendation concerning restrictions of discharges from pulp and paper industry. Helcom recommendation 9/6.

Heseltine, S.D., G.H. Heinz, W.L. Reichel and J.F. Moore (1981), Organochlorine and metal residues in eggs of waterfowl nesting on islands in Lake Michigan off Door County, Wisconsin, 1977-78. Pest.Mon.J., 15:90-97.

IARC (1974), Evaluation of the carcinogenic risk to man: some organochlorine pesticides. IARC, Lyon.

IARC (1987), Overall evaluations of carcinogenicity; An updating of IARC monographs volumes 1-42. Supplement 7. WHO/IARC.

Jan, J., S. Malnersic and J. Faganeli (1978), Chlorinated hydrocarbons (pesticides and polychlorinated biphenyls-PCBs) in the atmosphere of Ljubljana, Arh.Hig.Rada.Toksikol., 29:16-20.

Jowett, P.I., M.M. Rhead and B.L. Bayne (1978), In vitro changes in the activity of ATPases in the gills of Carcinus maenas exposed to various concentrations of pp DDT, Environ.Pollut., 17:1-6.

Kljajic, R., I. Elezovic, V. Vojinovic, S. Vitorovic and C. Gojnic (1976), Residues of persistent pesticides in fish of the south Adriatic sea and surface waters of Montenegro. In Proceedings of symposium "State, protection and development of environment" Herceg-Novi, October 1976, pp.125-134, (in serbian).

Kilikidis, S.D., J.E. Psomas, A.P. Kamarianos and A.G. Panetsos (1981), Monitoring of DDT, PCBs and other chlorinated hydrocarbons in marine organisms from the north Aegean sea, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):301-306.

Kolby, Jr., A.C. (1983), Regulatory considerations regarding limiting human exposures to PCBs. In D'Itri, F.M. & Kamrin, M.A. (eds.) PCBs: Human and environmental hazards. Butherworth Publ., Boston, 77-89.

Konar, S.K. (1970), Toxicity of heptachlor to aquatic life. J.Wat. Pollut.Contr.Fed., 42(8) Pt. 2 R 299-303.

Kooley, N.R. and J.M. Keltner (1970), Effect of pesticides on estuarine ciliates. U.S. Dept.Int.Fish.Wildlife Serv.Circ. 335:16-18.

Krsinic, F., D. Vilicic, M. Picer and N. Picer (1979), Noxious effects of Diesel oil D-2 and the synergistic effect of polychlorinated biphenyls (Aroclor 1242) on zooplankton species Eurydice truncata. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):307-312.

Laseter, J.L., C.K. Bartell, A.L. Laska, D.G. Holmquist, D.B. Condie, J.W. Brown and R.L. Evans (1976), An ecological study of hexachlorobenzene (HCB). US EPA report No. 560/6-76-009, 62 p.

- Leoni, V. and S.U. D'Arca (1976), Experimental data and critical review of the occurrence of hexachlorobenzene in the Italian environment, Sci.Total.Environ., 5:235.
- Leoni, V., G. Puccetti, R.J. Colombo and A.M. D'Ovidio (1976), The use of tenax for the extraction of pesticides and polychlorinated biphenyls from water, J.Chromat., 125:399-407.
- Marchand, M. (1983), Signification de la mesure des hydrocarbures halogènes dans les sédiments marins, Bull.RNO., 18:113-123.
- Marchand, M., D. Vas and E.K. Duursma (1976), Levels of PCBs and DDTs in mussels from the N.W. Mediterranean. Mar.Pollut.Bull., 7:65-69.
- Marchand, M., J.C. Caprais, M.A. Cosson-Mannevy and P. Moriniere (1983), Inputs and distribution of high molecular weight chlorinated hydrocarbons in the Rade de Brest (semi-closed marine environment), Oceanol.Acta, 6:269-282.
- Marchand, M., J.C. Caprais et P. Pignet (1985), Hydrocarbures et hydrocarbures halogènes dans les eaux marines côtières de la Méditerranée occidentale (France) "Intersite 2" (Septembre 1984). IFREMER, Centre de Brest, DERO/EL, Mai 1985.
- Marine Biological Association of the United Kingdom (1988), Levels of carcinogens in the marine environment. The Laboratory, Plymouth, England.
- Meith-Avcin, N. (1974), DDT and rugophilia response of settling barnacles Balanus improvisus, J.Fish.Res.Board.Can., 31:1960-1963.
- Mendola, J.I., R.W. Risebrough et J. Blondel (1977), Contamination de l'avifaune camarguaise par des résidues organochlorés. Environ.Pollut., 13:21-31.
- Menzel, D.W., J. Anderson and A. Randtke (1970), Marine phytoplankton vary in their response to chlorinated hydrocarbons, Science,(Wash.), 167:1724-1726.
- Monod, J.L. et A. Arnoux (1979), Etude des composés organochlorés (PCB-DDT) dans l'environnement marin de l'île des Embiez (Var, France), Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):147-148.
- Mosser, J.L., N.S. Fisher and C.F. Wurster (1972), Polychlorinated biphenyls and DDT alter species composition in mixed cultures of algae, Science,(Wash.), 176:533-535.
- Muzinic, R., G. Sinovic and M. Tudor (1986), UNEP/FAO: Research on the Effects of Pollutants on Marine Organisms and their Populations (MED POL IV), MAP Technical Reports Series, No. 4. UNEP, Athens, pp. 109-116.
- Nasci, C. and V.U. Fossato (1979), Studio sulla fisiologia dei mitili e sulla loro capacità di accumulare idrocarburi e idrocarburi clorurati. In Atti della Società Toscana di Scienze Naturali, Memories, ser. B, no.86, suppl:216-218.

- Nazansky, B., N. Picer, M. Picer and M. Ahel (1979), Monitoring of chlorinated hydrocarbons in biota of the north and middle Adriatic coastal waters, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):129-132.
- Nebeker, A.V. and F.A. Puglishi (1974), Effect of polychlorinated biphenyls (PCB's) on survival and reproduction of Daphnia, Gammarus and Tanytarsus, T.Am.Fish.Soc., 103:722-728.
- Nebeker, A.V. R.A. Puglisi and D.L. De Foe (1974), Effect of polychlorinated biphenyl compounds on survival and reproduction of the fathead minnow and flagfish. T.Am.Fish.Soc., 103:562-568.
- Neuville, D., P. Daste and R. Longchamp (1974), Toxicity of different pesticides compared to two species of diatoms used in oyster culture, C.R.Acad.Sci.Paris., no.279, Serie D, pp.675-678.
- Nimmo, D.R., R.J. Hanson, J.A. Couch, N.R. Cooley, P.R. Parrish and J.I. Lowe (1975), Toxicity of Aroclor 1254 and its physiological activity in several estuarine organisms. Arch.Environ.Cont.Toxicol., 3:22-39.
- Ohlendorf, H.M., R.W. Risebrough and K. Vermeer (1978), Exposure of marine birds to environmental pollutants, U.S.Dept.Int.Fish and Wildlife Serv.Res.Rep., 9:40.
- Olsen, C.R., N.H. Cutshall and I.L. Larsen (1982), Pollutant: particle association and dynamics in coastal marine environment: A review, Mar.Chem., 11:501-533.
- Olson, M. and L. Reutergardh (1984), Monitory studies of sDDT and PCB levels in fish from the Swedish west coast and a comparison of the monitory trends in the Kaattegat and the Baltic proper area. Ninth Meeting of the Joint Monitoring Group, JMG 9/5/INFO. 2-E.
- Oslo Commission (1987), 12th Annual report on the activities of the Oslo Commission.
- OSPARCOM Joint Monitoring Group (1984), Monitoring of PCBs in biota in the UK. JMG 9/5/1-E.
- OSPARCOM Joint Monitoring Group (1985), Data on PCBs and other organic compounds in sediments, relevant to the marine environment. JMG 10/11/1/E.
- OSPARCOM Joint Monitoring Group (1988), Danish coastal water levels of 2,3,4,6-tetrachlorophenol, pentachlorophenol, and total organochlorogens in blue mussels (Mytilus edulis). JMG 13/7/2-E.
- Paris Commission (1984), Sixth annual report of the Paris Commission.
- Paris Commission (1986), Proposed legal instrument on PCBs and PCTs. Eight meeting of the Paris Commission. PARCOM/8/4/1-E.
- Parish, P.R., G.H. Cook and J.M. Patrick (1974), Hexachlorobenzene: effects on several estuarine animals. Proc. 28th Ann.Conf.SE Assoc.Gamefish Commissioners, pp. 179-187.

- Persooone, G. and G. Uyttersprot (1975), Influence of inorganic and organic pollutants on the rate of reproduction of a marine hypotrichous ciliate Eupletes vannus Muller, Rev.Intern. Océanogr.Méd., 37/38:125-151.
- Picer, N. and M. Picer (1979), Monitoring of chlorinated hydrocarbons in water and sediments of the north Adriatic coastal waters, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):133-136.
- Picer, M. and N. Picer (1982), The Rijeka bay - Ecological study, Chapter: specific organic pollutants, pp.154-201, (in croatian).
- Picer, M. and N. Picer (1985), Unpublished results.
- Picer, M., N. Picer and M. Ahel (1976), Discussion of international intercalibration results of organochlorine compound measurements in marine environment samples, In Proceedings of the second Yugoslav symposium -Standardization 76, Opatija, 1976, G2, p.1-9, (in croatian).
- Picer, M., N. Picer and P. Strohal (1977), Evidence on behaviour of low concentration DDT in laboratory experiments, Sci.Total.Environ., 8:159-164.
- Picer, N., M. Picer and P. Strohal (1977a), The interaction of DDT with suspended particles in sea water, Water, Air and Soil Pollut., 8:429-440.
- Picer, M., N. Picer and M. Ahel (1978a), Chlorinated insecticide and PCB residues in fish and mussels of east coastal waters of the middle and north Adriatic sea, 1974-1975, Pest.Monit.J., 12:102-112.
- Picer, M., N. Picer and B. Nazansky (1978b), Chlorinated hydrocarbons in the sea, (a review), Pomorski zbornik, 16:451-483 (in croatian).
- Picer, M., N. Picer, F. Krsinic and V. Sipos (1979a), Investigation of the fate of some chlorinated hydrocarbons in laboratory grown phytoplankton culture, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):453-456.
- Picer, M., N. Picer, F. Krsinic and V. Sipos (1979b), Investigation on the distribution of DDT and aroclor 1254 in laboratory-grown marine phytoplankton, Bull.Environ.Contam.Toxicol., 21:743-748.
- Picer, M., N. Picer and B. Nazansky (1981), Persistent chlorinated hydrocarbons in the Rijeka Bay, Thalassia Yugosl., 17:225-236.
- Picer, N., M. Picer and N. Mikac (1985), Chlorinated insecticides and polychlorinated biphenyls in water, sediment and mussels of the Rovinj coastal waters, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):483-487.
- Pierce, R.H.jr., C.E. Olney and G.T. Felbeck Jr. (1974), DDT absorption to suspended particulate matter in sea water, Geochim.Cosmochim.Acta., 38:1061-1073.

- Polikarpov, G.G., D.L. Elder, S.W. Fowler, G. Benayoun, P. Parsi and J.P. Villeneuve (1979), Sediments, water and food chains as sources of chlorinated hydrocarbons for benthic organisms in the Mediterranean sea, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):281-284.
- Portmann, J.E. (1979), Evaluation of the impact on the aquatic environment of hexachlorocyclohexane (HCH isomers), hexachlorobenzene(HCB), DDT + DDE + DDD, Heptachlor (+ heptachlor epoxide) and chlordane. Prepared for the Commission of the European Communities, Environment and Consumer Protection Service, 337 p.
- Portmann, J.E. and K.W. Wilson (1971), The toxicity of 140 substances to the brown shrimp and other marine animals, MAFF Shellfish Inf., Leaflet No.22.
- Pritchard, J.B, A.M. Guarino and W.B. Kinter (1973), Distribution, metabolism and excretion of DDT and mirex by a marine teleost, the winter flounder, Environ.Hlth.Perspec., June, pp.45-54.
- Puccetti, G. and V. Leoni (1980), PCB and HCB in the sediments and waters of the Tiber estuary, Mar.Pollut.Bull., 11:22-25.
- Ravid, R., J.Ben-Yosef and H. Hornung (1985), PCBs, DDTs and other chlorinated hydrocarbons in marine organisms from the Mediterranean coast of Israel, Mar.Pollut.Bull., 16:35-38.
- Renzoni, A., S. Focardi, C. Leonzio, C. Fossi, A. Mocci Demartis (1982), Contaminants of resident and migratory birds of the Mediterranean sea, Thalassia Yugosl., 18:245-52.
- Revelante, N. and M. Gilmartin (1975), DDT, related compounds and PCB in tissues of 19 species of northern Adriatic commercial fishes, Inv.Pesq., 39:491-507.
- Rhead, M.M. (1975), Fate of DDT and PCBs (polychlorinated biphenyls) in the marine environment In Environmental Chemistry, vol.1, p.137, edited by G. Eglinton, London, The Chemical Society 1095, Chapter 6, p.137.
- Risebrough, R.W., R.J. Hugget, J.J. Griffin and E.D. Goldberg (1968), Pesticides: transatlantic movements in the northeast trades, Science,(Wash.), 159:1233-1236.
- Risebrough, R.W., B.W. De Lappe and T.T. Schmidt (1976), Bioaccumulation factors of chlorinated hydrocarbons between mussels and seawater, Mar.Pollut.Bull., 7:225-228.
- Risebrough, R.W., B.W. De Lappe, W. Walker II, B.R.T. Simoneit, J. Grimalt, J. Albaigés, J. Antonio, A. Ballester and M. Marino (1983), Application of the mussel watch concept in studies of the distribution of hydrocarbons in the coastal zone of the Ebro delta. Mar.Pollut.Bull., 14:181-187.
- Roberts, D. (1975), The effect of pesticides on byssus formation in the common mussel (Mytilus edulis). Environ.Pollut., 8:241-254.

- Robinson, J., A. Richardson, A.N. Crabtree, J.C. Coulson and G.R. Potts (1967), Organochlorine residues in marine organisms, Nature, (Lond.), 214:1307-1311.
- Ruiz, X., G.A. Llorente and J. Nadal (1982), Incidence des composés organochlorés sur la viabilité de l'oeuf du Bubulcus ibis dans le Delta de l'Ebre, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):807-811.
- Saleh, H.H. (1981), Absorption of $^{45}\text{CaCl}_2$, $^{203}\text{HgCl}_2$, and ^{14}C -labelled DDT by Tilapia zillii Gerv. in fresh and salt water, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):621-626.
- Saliba, L.J. and V. Axiak (1986), UNEP/FAO: Research on the Effects of Pollutants on Marine Organisms and their Populations (MED POL IV), MAP Technical Reports Series, No. 4. UNEP, Athens 1986, pp.63-71.
- Salihoglu, I., J. Faganeli and J. Stirn (1980), Chlorinated hydrocarbons (pesticides and PCBs) in some marine organisms and sediments in an experimentally polluted ecosystem in the lagoon of Strunjan (north Adriatic) and its surroundings, Rev.Int.Océanogr.Méd., 58:3-9.
- Salihoglu, I., T.I. Balkas, A.F. Gaines, S. Tugrul, O. Bastürk and F.F. Uysal (1981), Distribution of trace elements and chlorinated hydrocarbons in Mugil auratus (grey mullet), Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):235-242.
- Satsmadjis, J. and G.P. Gabrielides (1979), Observations on the concentration levels of chlorinated hydrocarbons in a Mediterranean fish, Mar.Pollut.Bull., 10:109-111.
- Satsmadjis, J. and G.P. Gabrielides (1983), Organochlorines in mussel and shrimp from the Saronikos Gulf, (Greece), Mar.Pollut.Bull., 14:356-358.
- Schaefer, R.G., W. Ernst, H. Goerke and G. Eder (1976), Residues of chlorinated hydrocarbons in North sea animals in relation to biological parameters, Ber.dt.wiss.Komn.Meeresforsch., 24:225-233.
- Schimmel, S.C., J.M. Patrick and J. Forester (1976), Heptachlor: uptake, depuration, retention and metabolism by spat (Leiostomus xanthurus) J.Toxicol.Environ.Hlth., 2(1):169-178.
- Shannon, L.R. (1977), Accumulation and elimination of dieldrin in muscle tissue of channel catfish, Bull.Environ.Contamin.Toxicol., 17(6):637.
- Smith, R.M. and C.F. Cole (1973), Effects of egg concentrations of DDT and dieldrin on development of winter flounder (Pseudopleuronectes americanus), J.Fish.Res.Bd.Canada, 30:1894-1898.
- Stahl, Jr. R.G. (1979), Effect of a PCB (Aroclor 1254) on the striped hermit crab, Clibanarius vittatus (Anomura:Diogenidae) in static biassays, Bull.Environ.Cont.Toxicol., 23:91-94.

- Stirn, J., A. Avcin, J. Cencelj, M. Dorer, S. Gomiscek, S. Kveder, A. Malej, D. Meischner, I. Nozina, J. Paul and P. Tusnik (1974), Pollution problems of the Adriatic sea, an interdisciplinary approach, Rev.Int. Océanogr.Méd., 35-36:21-77.
- Tudor, M. and J.V. Bannister (1979), On the effects of DDT on enzyme activities in Mugil cephalus L. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):445-447.
- UNEP/ECE/UNEDO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA (1984), Pollutants from land-based sources in the Mediterranean, UNEP Regional Seas Reports and Studies, no. 32, p.97.
- Valentine, D.W. and M. Soulé (1973), Effect of pp' DDT on developmental stability of pectoral fin rays in the grunion Leuresthes tenuis, Fish.Bull., 71:921-926.
- Vicente, N. et D. Chabert (1978), Recherches de polluants chimiques dans le tissu graisseux d'un dauphin échoué sur la côte méditerranéenne, Oceanol.Acta., 1:331-334.
- Vicente, N. and D. Chabert (1982), Analyses de micropollutants (métaux lourds, pesticides, PCB) chez une tortue-luth (Dermodochelys coriacea) échoué sur le littoral méditerranéen, Vie.Mar., 4:75-79.
- Vilicic, D., N. Picer, M. Picer and B. Nazansky (1979), Monitoring of chlorinated hydrocarbons in biota and sediments of south Adriatic coastal waters, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):143-146.
- Villeneuve, J.P. (1985), Polychlorinated biphenyls in near sea atmospheric samples from the Mediterranean in 1975 to 1977. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):489-493.
- Villeneuve, J.P. and K.A. Burns (1983), Transport of lindane in the Mediterranean sea, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):455-460.
- Villeneuve, J.P. and C. Cattini (1986), Input of chlorinated hydrocarbons through dry and wet diposition to the western Mediterranean, Chemosphere, 15(2):115-120.
- Villeneuve, J.P., D.L. Elder and R. Fukai (1981), Distribution of polychlorinated biphenyls in seawater and sediments from the open Mediterranean sea, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):251-256.
- Viviani, R., A.R. Borgatti, D. Cancellieri, G. Crisetig and P. Cortesi (1969), Residui di DDT e di suoi metaboliti nei tessuti de clupeiformi adriatici. Atti della Società Italiana di Scienze Veterinarie, 23:299-303.
- Viviani, R., G. Crisetig, V. Petruzzi and P. Cortesi (1973), Residui di pesticidi clorurati e di bifenili policlorurati nei clupeiformi Adriatici, In Atti del 5° colloquio internazionale di oceanografia medica, Messina (1973), pp.607-621.

- Viviani, R., G. Crisetig, P. Cortesi and E. Carpena (1974), Résidus de polychlorobiphényles (PCB) et de pesticides chlorés dans les poissons et les oiseaux du delta du Po, Rev.Intern.Océanogr.Méd., 35-36:79-89.
- Voutsinou-Taliadouri, F. and J. Satsmadjis (1982), Influence of metropolitan waste on the concentration of chlorinated hydrocarbons and metals in striped mullet, Mar.Pollut.Bull., 13:266-269.
- Wells, D.E. and S.J. Johnstone (1978), The occurrence of organochlorine residues in rainwater. Water,Air and Soil Pollut., 9:271-280.
- Wheatley, G.A. and J.A.S. Hardman (1965), Indications of the presence of organochlorine insecticides in rainwater in central England, Nature,(Wash.), 159:1474-1475.
- WHO (1976), Polychlorinated biphenyls and terphenyls, Environmental Criteria 2. WHO, Geneva.
- WHO (1987a), Principles for the safety assessment of food additives and contaminants in food. Environmental Health Criteria 70. WHO, Geneva.
- WHO (1987b), Potentially toxic microorganic substances in drinking-water, Eur/ICP/CWS 013.
- Würster, C.F. (1968), DDT reduces photosynthesis by marine phytoplankton. Science (Wash.), 159:1474-1475.
- Yaron, Z. (1986), UNEP/FAO: Research on the Effects of Pollutants on Marine Organisms and their Populations (MED POL IV), MAP Technical Reports Series, No. 4. UNEP, Athens, pp.37-43.
- Zell, M. and K. Ballschmiter (1980), Baseline studies of the global pollution II. Global occurrence of hexachlorobenzene (HCB) and polychlorocamphenes (toxaphene) (PCC) in biological samples, Fresenius Z.Anal.Chem., 300:387-402.
- Zitko, V. (1976), Levels of chlorinated hydrocarbons in eggs of double crested cormorants from 1971-1975. Bull.Environ.Contam.Toxicol., 16:399-405.

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

HISTORIQUE

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

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

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

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

L'article 5 dudit Protocole stipule que:

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

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

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

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

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

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

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

1. INTRODUCTION

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

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

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

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

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

2. DONNEES GENERALES SUR LES COMPOSES ORGANOHALOGENES

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

2.1 DDT et ses métabolites

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

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

2.2 Hexachlorocyclohexane (HCH)

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

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

2.3 Aldrine/dieldrine/endrîne

L'aldrine est un hydrocarbure chloré alicyclique, et elle est donc moins résistante à l'oxydation que les hydrocarbures aromatiques, étant rapidement convertie en un époxyde, la dieldrine, qui est également utilisée comme pesticide (fig. 1). Ensuite, la dégradation de l'époxyde de dieldrine intervient, mais beaucoup plus lentement. Quant à l'endrîne, elle est un stéréo-isomère de la dieldrine et elle est l'un des pesticides chlorés les plus toxiques.

2.4 Hexachlorobenzène (HCB)

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

2.5 Heptachlore/époxyde d'heptachlore

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

2.6 Polychlorobiphényles (PCB)

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

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

3.1 Production et utilisation

3.1.1 Pesticides chlorés

Il n'existe pas de statistiques sur les ventes ou la production de ces pesticides dans les pays méditerranéens. Lors de l'exécution du projet MED POL X de la Phase I du MED POL, des chiffres de consommation

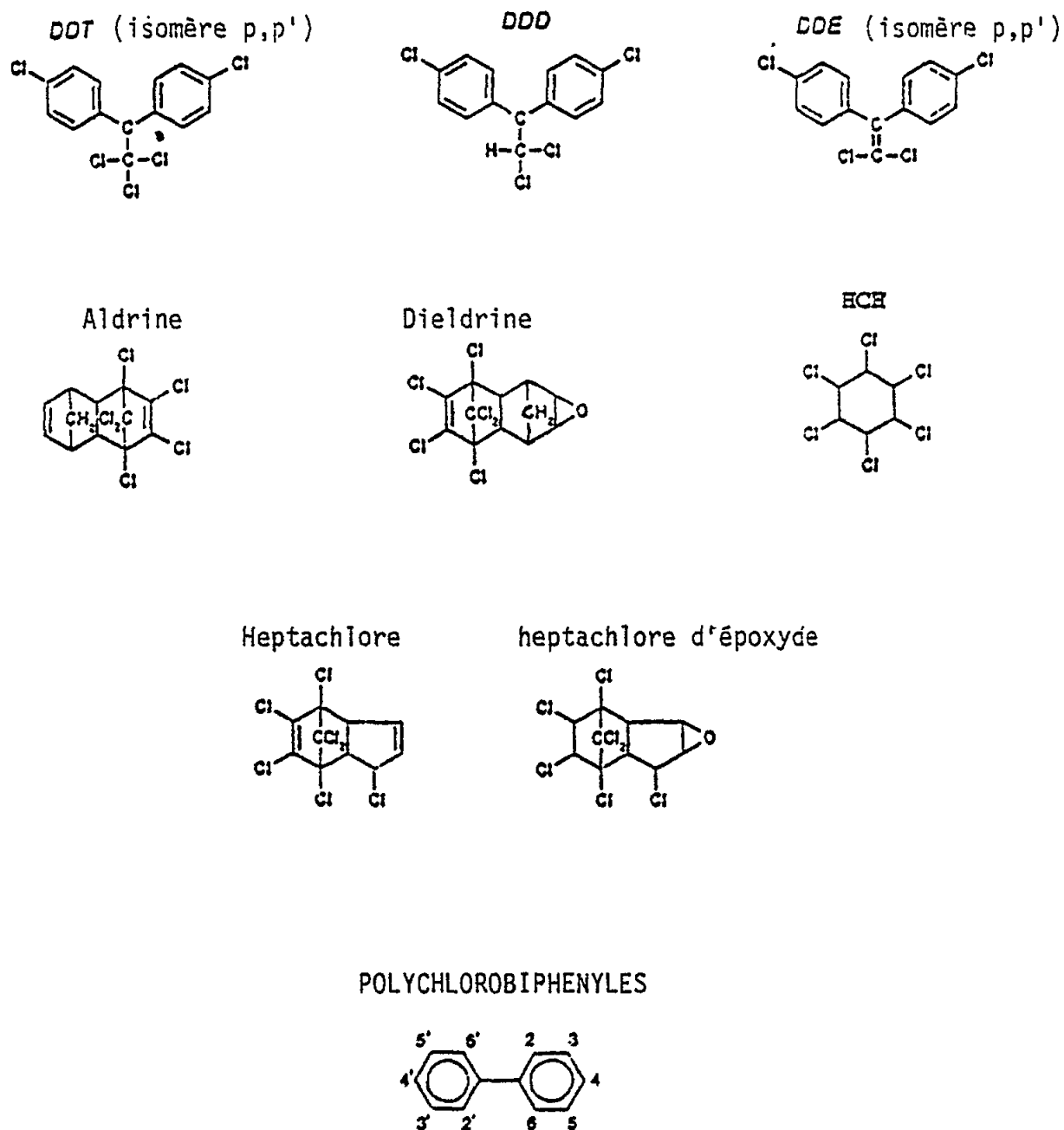





Fig. 1 Formule structurale de quelques pesticides chlorés et PCB

Tableau I

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

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

- D'après Geyer et al. (1984)

ont été recueillis pour la période 1973/1976 et figurent sur le tableau II. Toutefois, Chypre, l'Egypte, la Grèce, Israël, l'Italie, la Libye et la Turquie ont communiqué qu'en 1985 aucun pesticide chloré n'était utilisé dans leur pays à des fins agricoles.

3.1.2 Polychlorobiphényles

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

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

3.2 Apports dans la mer

3.2.1 Apports par voie atmosphérique

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

Tableau II

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

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

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

² Bassin-versant méditerranéen seulement

Tableau III

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

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

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

a) Transfert descendant

Matières gazeuses

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

Matières particulaires

Humides:

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

Sèches:

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

b) Transfert ascendant

Matières gazeuses

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

Matières particulaires

- (ix) Eclatement de bulles et aérosols

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

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

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

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

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

Tableau IV

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

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

- D'après Villeneuve (1985)

3.2.2 Autres rejets

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

Tableau V

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

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

- D'après Villeneuve (1985)

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

Tableau VI

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

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

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

Tableau VII

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

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

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

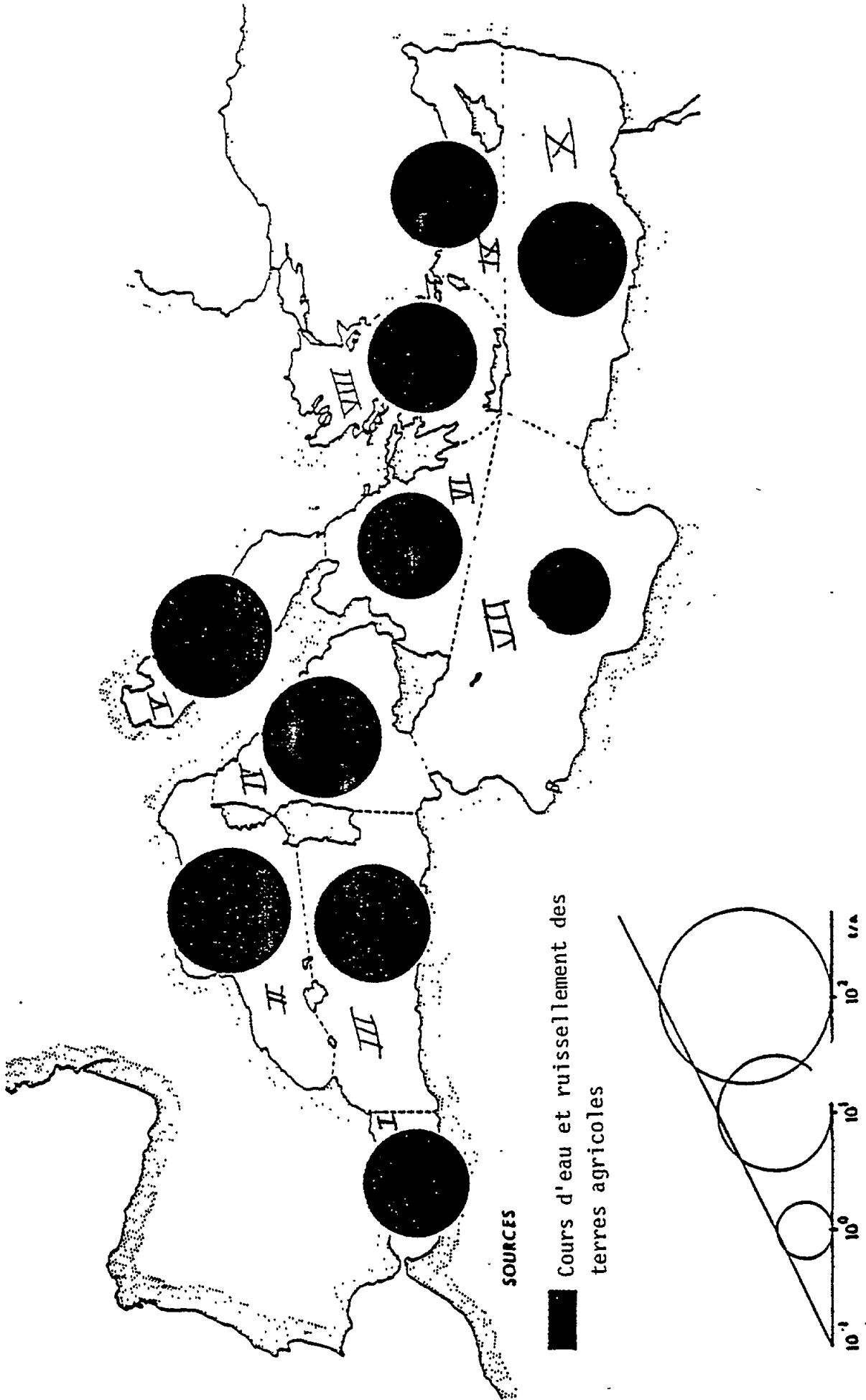


Fig. 2 Contributions régionales des pesticides chlorés

Tableau VIII

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

Composé	atmosphère	cours d'eau (estimation)	% apport atmosphérique
ΣHCH	14,3	0,1-0,2	99
ΣPCB	0,72	0,1-0,2	78
ΣDDT	0,49	0,01	98
Chlordane	0,066	0,01	87
Dieldrine	0,13	0,01	93
HCB	0,23	0,01	96

Tableau IX

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

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

- Tableau tiré de UNEP (1984)

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

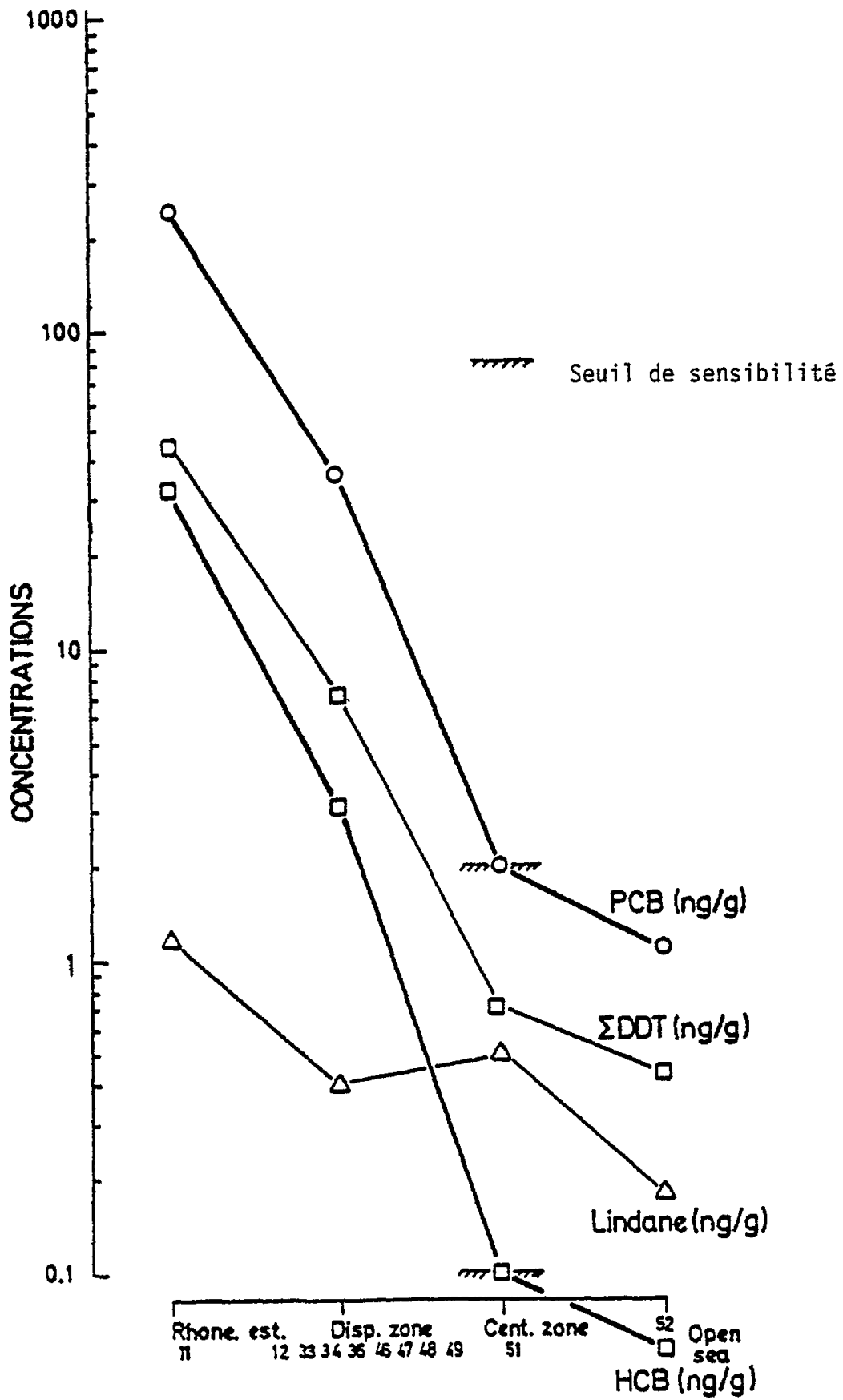


Fig. 3 Dispersion des hydrocarbures chlorés dans l'estuaire du Rhône et le golfe du Lion (Marchand et al., 1985)

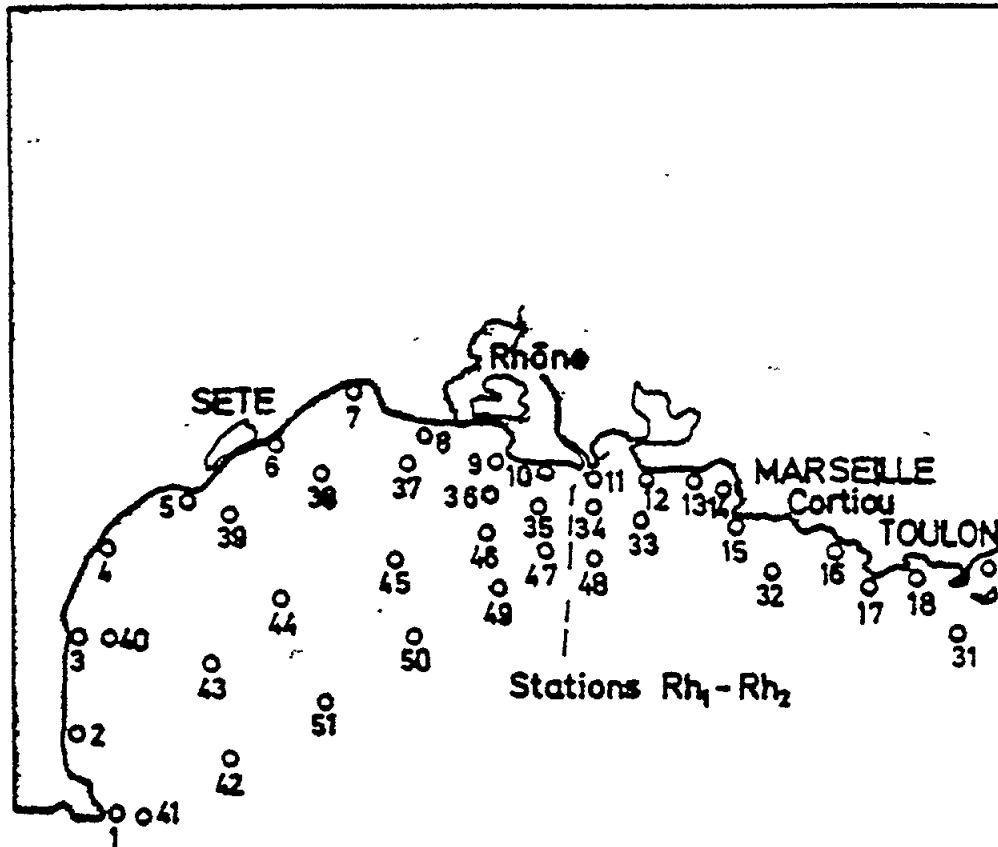


Fig. 4 Stations d'échantillonnage de sédiment dans l'estuaire du Rhône

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

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

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

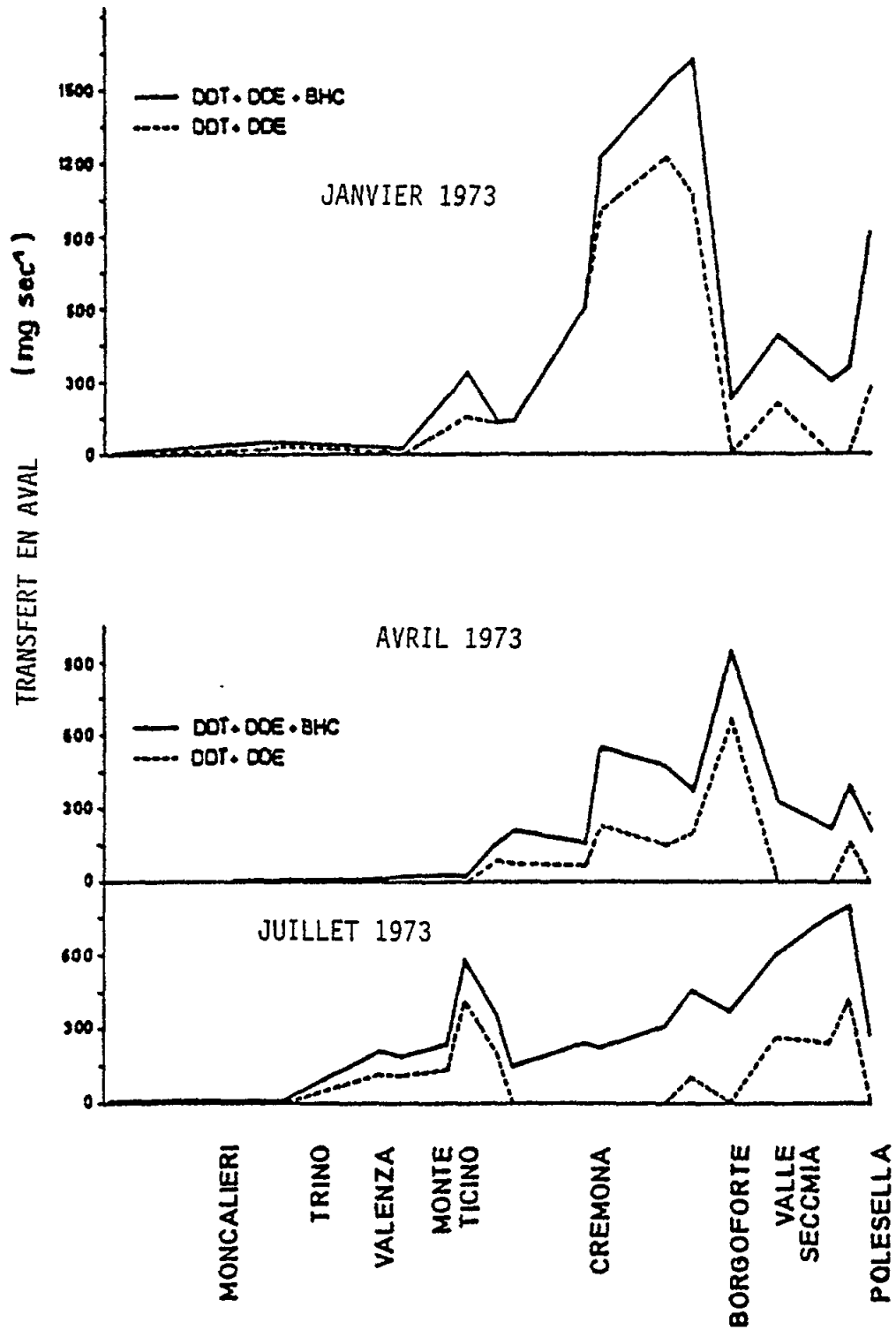


Fig. 5 Transfert en aval des hydrocarbures chlorés dans le Pô.
(Communication anonyme, 1977)

Tableau X

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

Zone (Nombre d'échan- til.)	Para- mètre	Longueur (mm)	Poids (g)	Extrait (%)	PCB (ppb)	DDE (ppb)	DDT (ppb)	DDD (ppb)	DDT (ppb)	BHC (ppb)	Hept. épo. (ppb)	Dieldrine (ppb)	Endrine (ppb)
A (13)	Moyen	135	44	4,24	460	72	78	66	216	5,6	0,3	17	2,3
	Supérieur	145	58	7,40	1200	151	118	145	400	8,2	0,5	50	3,5
	Inférieur	125	35	2,80	170	39	48	26	125	3,8	0,2	0,4	0,9
	A/E	7 1,07	8 1,29	1,70 2,42	380 17,56	35 8,89	24 15,6	52 27,5	105 13,94	1,4 3,73	0,2 1,5	17 34	1,5 11,5
B (14)	Moyen	147	58	2,92	176	29,7	20,3	12,4	62,4	5,6	0,3	2,4	1,5
	Supérieur	205	139	5,30	340	48	41	20	102	10	0,6	4,7	2
	Inférieur	124	29	1,16	63	8,6	5,3	5	20,1	1	0,1	0,1	0,5
	B/E	34 1,17	62 1,71	1,84 1,67	87 6,72	12 3,67	10 4,06	8 5,17	24 4,03	3,5 3,73	0,2 1,5	2,2 4,8	0,8 7,5
C (17)	Moyen	137	44	3,59	36,5	14,2	9,7	4,3	28,2	4,6	0,3	1,1	0,9
	Supérieur	155	68	6,20	90	35	18	7,7	58	9,9	0,7	3,1	2,2
	Inférieur	129	33	1,33	3,8	4	3,5	0,6	8,4	0,4	0,0	0,0	0,3
	D/E	9 1,09	16 1,29	1,65 2,05	36 1,39	14 1,75	8 1,94	3,3 1,79	23 1,82	4,8 3,07	0,1 1,5	1,4 2,2	0,9 4,5
D (17)	Moyen	137	44	3,59	36,5	14,2	9,7	4,3	28,2	4,6	0,3	1,1	0,9
	Supérieur	155	68	6,20	90	35	18	7,7	58	9,9	0,7	3,1	2,2
	Inférieur	129	33	1,33	3,8	4	3,5	0,6	8,4	0,4	0,0	0,0	0,3
	D/E	9 1,09	16 1,29	1,65 2,05	36 1,39	14 1,75	8 1,94	3,3 1,79	23 1,82	4,8 3,07	0,1 1,5	1,4 2,2	0,9 4,5
E (12)	Moyen	126	34	1,75	26,2	8,1	5	2,4	15,5	1,5	0,2	0,5	0,2
	Supérieur	145	56	3,79	53	20,5	12	5,2	37,7	2,5	0,5	0,9	0,6
	Inférieur	107	21	0,79	13,9	2,3	1	0,3	3,6	0,3	0,1	0,1	0,0
		11	11	1,05	13,1	5,9	3,5	1,9	10,8	0,8	0,2	0,3	0,2

- D'après Voutsirou-Paliadouri et Satsmadjis (1982)

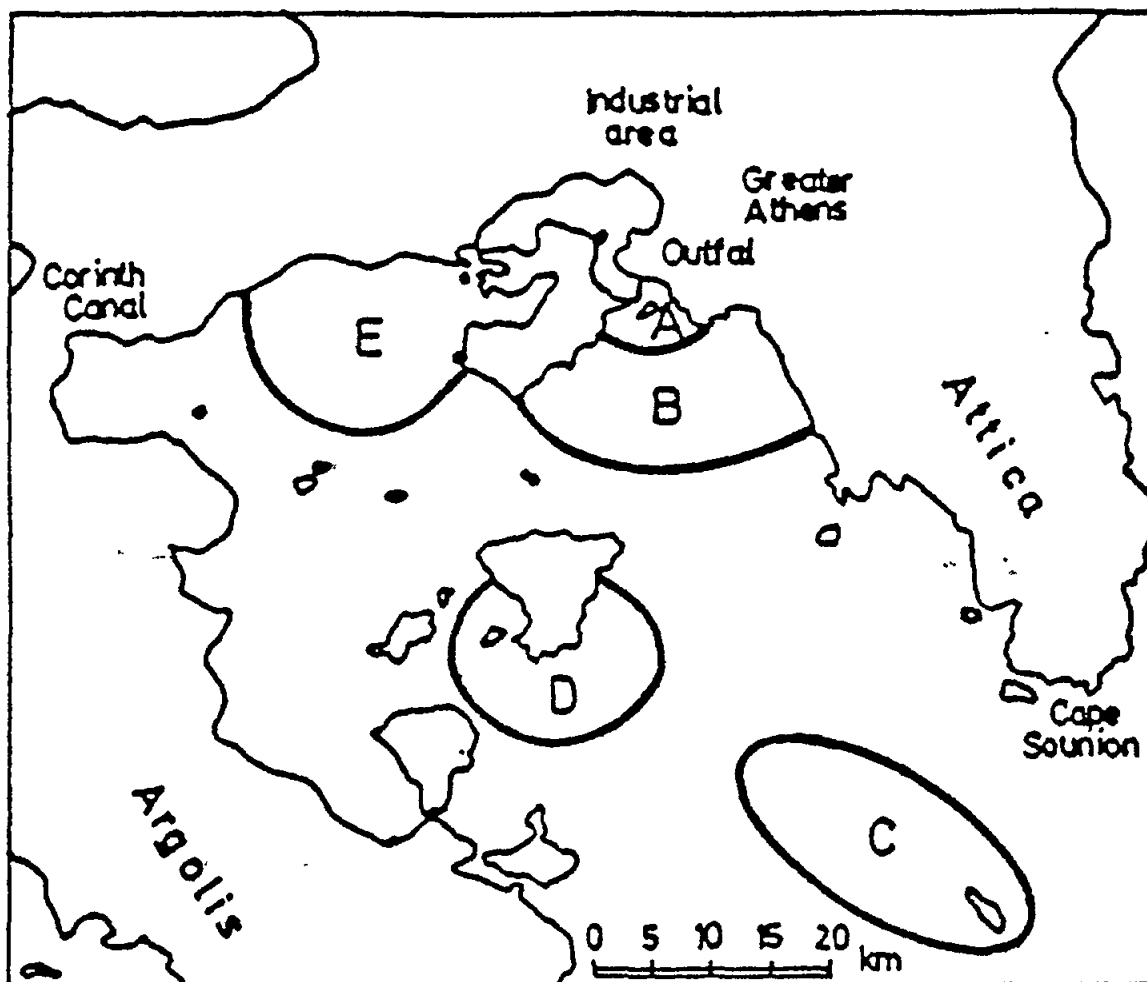


Fig. 6 Zones d'étude du golfe Saronique

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

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

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

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

Tableau XI

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

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

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

4. SORT DES HYDROCARBURES CHLORÉS DANS LA MER MEDITERRANEE

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

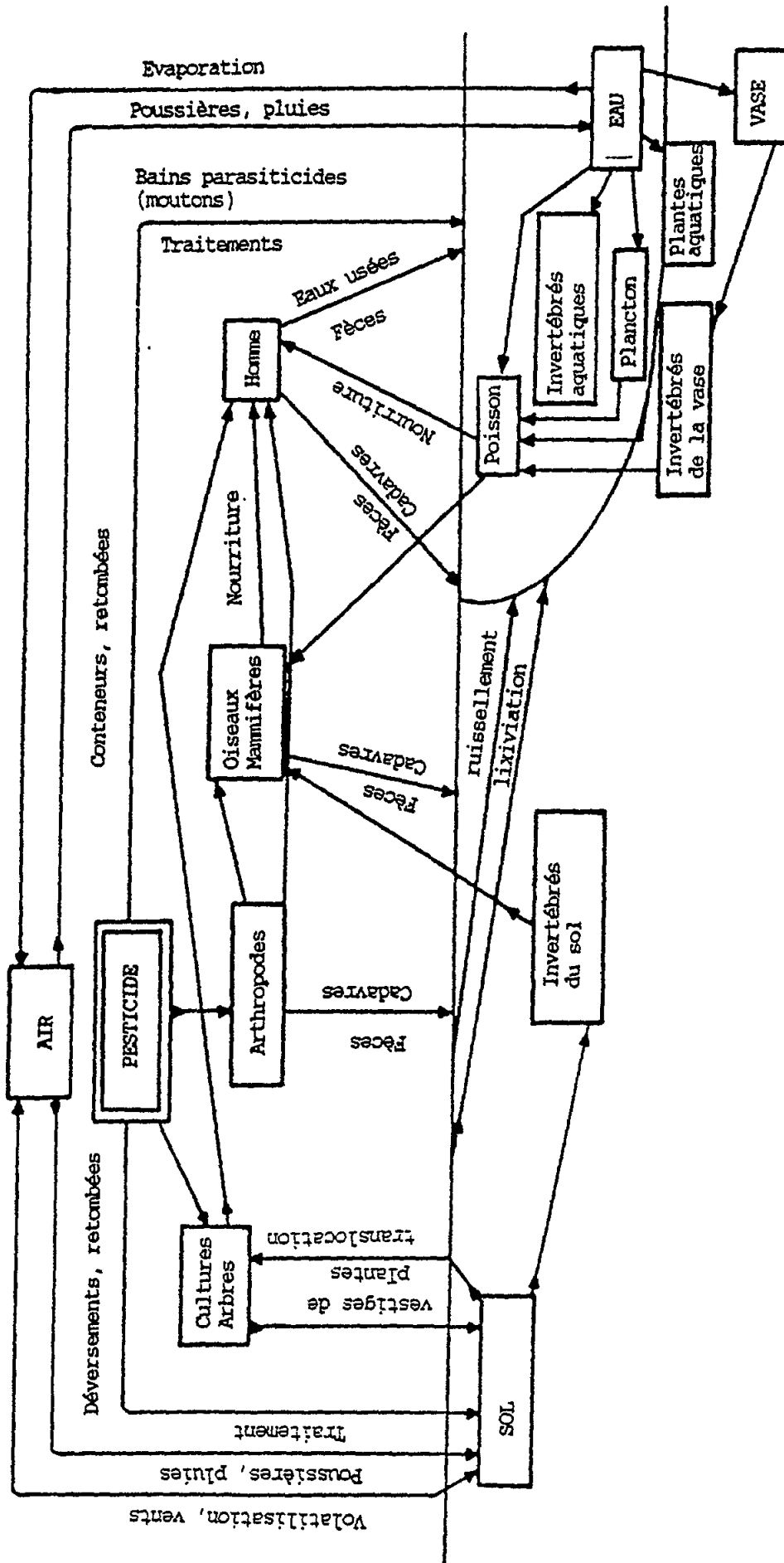


Fig. 7 Mouvements d'un pesticide entre les divers compartiments de l'environnement

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

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

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

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

4.1.1 Association hydrophobe avec des surfaces

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

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

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

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

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

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

4.1.2 Incorporation, aggrégation et cycle biologiques

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

Tableau XII

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

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

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

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

Tableau XIII

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

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

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

(c) granulométrie entre 0,4 et 0,1 mm

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

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

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

-D'après Salihoglu et al. (1980)

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

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

Tableau XIV

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

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

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

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

^b Deux échantillons distincts

- D'après Elder et Fowler (1977)

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

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

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

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

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

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

Tableau XV

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

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

* Les calculs reposent sur les estimations suivantes:

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

4.2 Processus de bioaccumulation et de bioamplification

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

Tableau XVI

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Tableau XVII

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

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

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

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

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

- D'après Fowler et Elder (1978)

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

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

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

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

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

5. NIVEAUX ET TENDANCES DES HYDROCARBURES CHLORES EN MER MEDITERRANEE

5.1 Méthodologie et exercices d'inter-étalonnage

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

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

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

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

Tableau XVIII

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

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

- D'après Fukai *et al.* (1979)

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

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

5.2 Niveaux et tendances

5.2.1 Eau

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

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

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

Tableau XIX

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

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

Tableau XIX (suite)

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

- = Pas de données disponibles
ND = Non détecté (en deçà du seuil de détection)

Tableau XX

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

Station n°.	AT-02	AT-03	AT-04	AT-05	AT-06	AT-07
Date du prélèv.	77-04-21	77-04-21	77-04-22	77-04-23	77-04-24	77-04-25
Position	33°00'N 32°00'E	33°50'N 30°00'E	34°00'N 29°00'E	33°20'N 24°00'E	34°50'N 21°00'E	36°00'N 18°00'E
Profondeur (m)						
Surface	0,6	0,3	0,3	0,8	0,9	1,2
50	1,0	-	0,8	-	0,7	0,4
100	0,5	-	0,7	-	1,4	1,2
225	0,6	-	0,9	1,1	-	-
300	-	-	-	0,6	-	1,1
400	-	-	-	-	-	1,1
500	1,2	-	0,7	-	-	1,9
750	0,8	-	0,4	-	-	1,1
1000	0,8	-	0,4	-	-	1,0
1500	1,5	-	0,7	-	-	1,1
2000	-	-	0,5	-	-	-
2500	-	-	-	-	-	0,7
2900	-	-	0,6	-	-	-
3800	-	-	-	-	-	1,3
Station n°.	HY-08	HY-16	HY-23	HY-25	HY-39	SH-01
Date du prélèv.	77-06-15	77-06-17	77-06-18	77-06-19	77-06-22	77-07-08
Position	36°34'N 21°04'E	39°33'N 19°21'E	38°36'N 15°25'E	39°54'N 14°36'E	40°34'N 10°53'E	33°02'N 33°14'E
Profondeur (m)						
Surface	1,9	1,7	2,5	0,2	1,1	0,1
500	-	0,7	0,6	0,1	1,0	0,2
1100	-	0,7	1,0	-	-	-
1200	-	-	-	1,1	-	-
2300	-	-	-	-	1,5	-
4500	0,9	-	-	-	-	-
Station n°.	AT-02	AT-03	AT-04	AT-05	AT-06	AT-07
Date du prélèv.	77-07-09	77-07-10	77-07-11	77-07-19	77-07-19	77-07-19
Position	33°10'N 32°24'E	33°21'N 32°35'E	33°42'N 28°06'E	41°30'N 10°12'E	41°12'N 08°41'E	41°00'N 07°30'E
Profondeur (m)						
Surface	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	0,6
500	0,3	0,2	0,2	-	-	-

- D'après Villeneuve et al. (1981)

Tableau XX (suite)

Station n°.	CS-44	CS-46	CS-49	CS-50	CS-51	
Date du prélèv.	77-07-20	77-07-20	77-07-21	77-07-21	77-07-21	
Position	40°00'N 07°30'E	40°00'N 06°10'E	39°35'N 03°40'E	39°25'N 03°25'E	39°10'N 03°15'E	
Profondeur (m)						
Surface	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	
Station n°.	RS-01	RS-02	RS-03	RS-04		
Date du prélèv.	79-06-18	79-06-19	79-06-21	79-06-21		
Position	31°59'N 29°58'E	31°59'N 28°00'E	34°01'N 25°01'E	35°00'N 23°30'E		
Profondeur (m)						
Surface	0,5	0,4	0,3	0,2		
500	-	0,3	0,2	-		
1000	-	0,2	0,1	-		
1500	-	0,1	0,1	-		

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

- D'après Villeneuve et al. (1981)

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

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

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

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

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

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

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

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

5.2.2 Sédiments

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

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

Tableau XXI

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

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

N = Nombre d'échantillons

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

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

^d Fowler et al. (1979)

- D'après Burns et al. (1985)

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

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

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

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

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

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

Tableau XXII (suite)

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

Tableau XXIII

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

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

- D'après Burns et Villeneuve (1984)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Les polychlorobiphényles ont été dosés dans 12 échantillons de carottes sédimentaires prélevées au large de la Méditerranée en 1977-79. Les PCB étaient détectables dans tous les sous-échantillons analysés à des concentrations considérablement élevées dans le premier centimètre de certains échantillons de carotte. Dans l'ensemble, on a relevé que, sous la surface du sédiment, la concentration maximale de PCB apparaît vers 3 cm de profondeur, puis qu'elle est suivie d'une baisse substantielle du 1er au 2e centimètres suivants. Les auteurs ont estimé que la pénétration des PCB au delà de 5 cm de profondeur était liée soit au comportement spécifique des PCB dans les couches sédimentaires soit, plus vraisemblablement, aux résultats de la bioturbation (Elder et al., 1976).

5.2.3 Plancton et végétaux

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

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

Tableau XXIV

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

A. PLANCTON

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

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

Tableau XXIV (suite)

B. VEGETAUX

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

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

- = Pas de données disponibles

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

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

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

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

Les concentrations des PCB, HCH et DDT total dans les algues de la côte orientale de la Sicile ont été étudiées en 1977/78 par Amico et al. (1979a). Les résidus ont été dosés dans les thalles de 12 espèces d'algue marine. Des algues différentes ont tendance à retenir des quantités variables d'eau, si bien que les teneurs en résidus exprimées en poids sec sont très importantes. Les plus fortes concentrations relevées concernaient des échantillons provenant d'une zone (Priolo) extrêmement polluée par des activités industrielles voisines. Pour la même zone, le rapport DDT total/PCB était systématiquement plus faible chez les algues que chez les animaux, tandis que l'inverse était valable pour le rapport DDT total/DDE; les tracés des pics de PCB obtenus chez les algues n'étaient pas comparables en proportion à ceux obtenus chez les animaux et ils se caractérisaient par des hauteurs plus marquées correspondant à des délais de rétention plus courts. Les différences observées se prêtent à une explication plausible si

l'on admet que la dégradation métabolique du DDT et des PCB est un processus beaucoup plus lent chez les algues que chez les animaux. Toutefois, on ne peut exclure qu'il faille incriminer un apport différent de contaminants chez ceux-ci et celles-là. Si l'on compare les valeurs observées en 1977 et en 1978, il semble qu'on enregistre une tendance à une diminution de la concentration du DDT (Amico et al., 1979a).

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

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

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

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

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

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

Tableau XXV

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

A. Mer Méditerranée (*Mytilus galloprovincialis*)

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

- = Pas de données disponibles
 ND = Non détecté (en deçà du seuil de détection)

Tableau XXVI

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

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

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

- = Pas de données disponibles

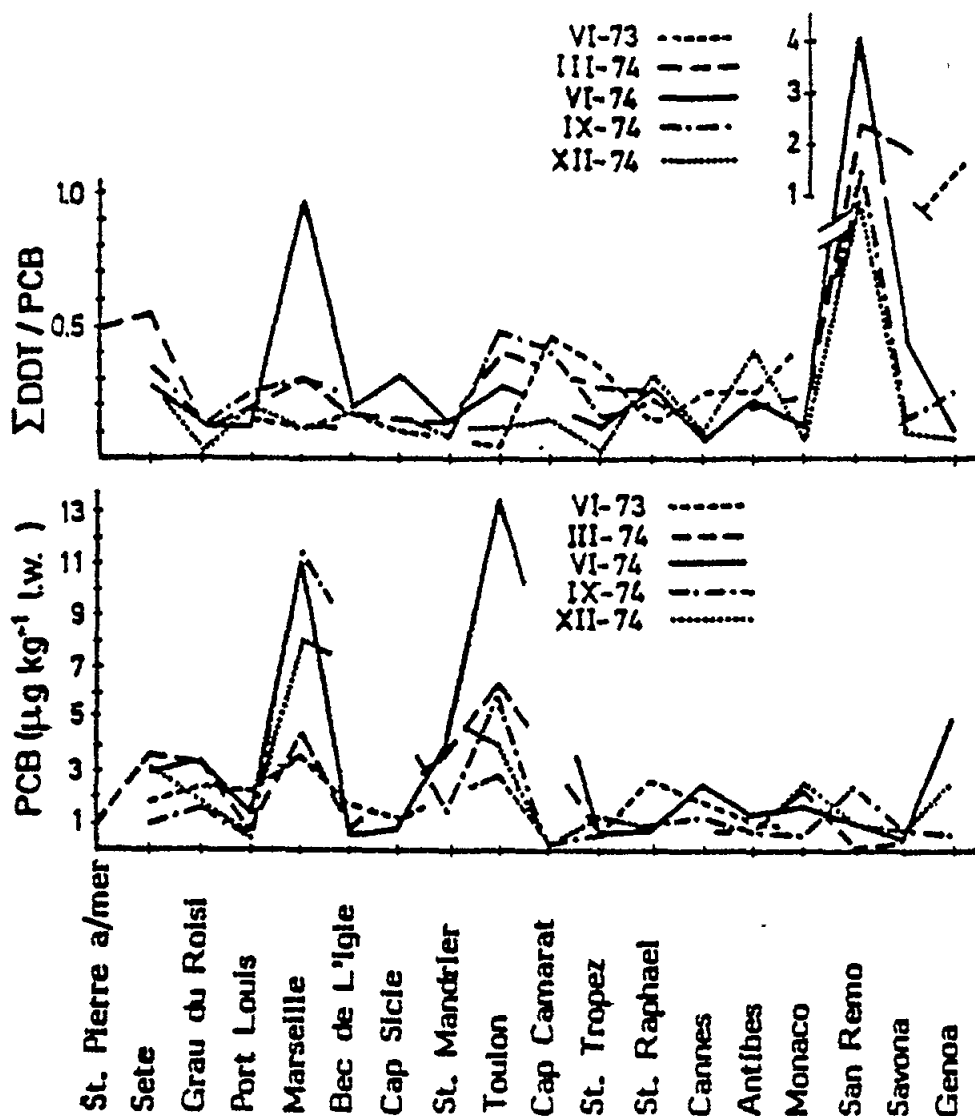


Fig. 8 Modifications saisonnières des concentrations de PCB et du rapport DDT/PCB dans la moule Mytilus galloprovincialis Lmk. du littoral nord-ouest de la Méditerranée

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

Tableau XXVII

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

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

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

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

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

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

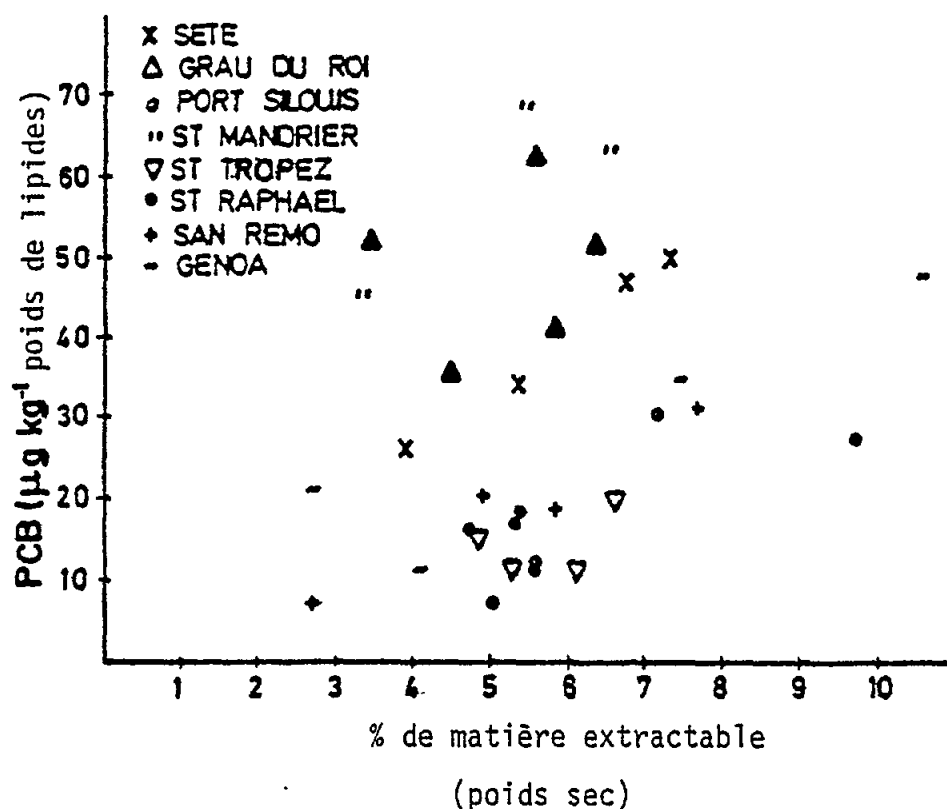


Fig. 9 Concentration de PCB en % de matière extractable par l'hexane pour certains sites d'échantillonnage

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

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

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

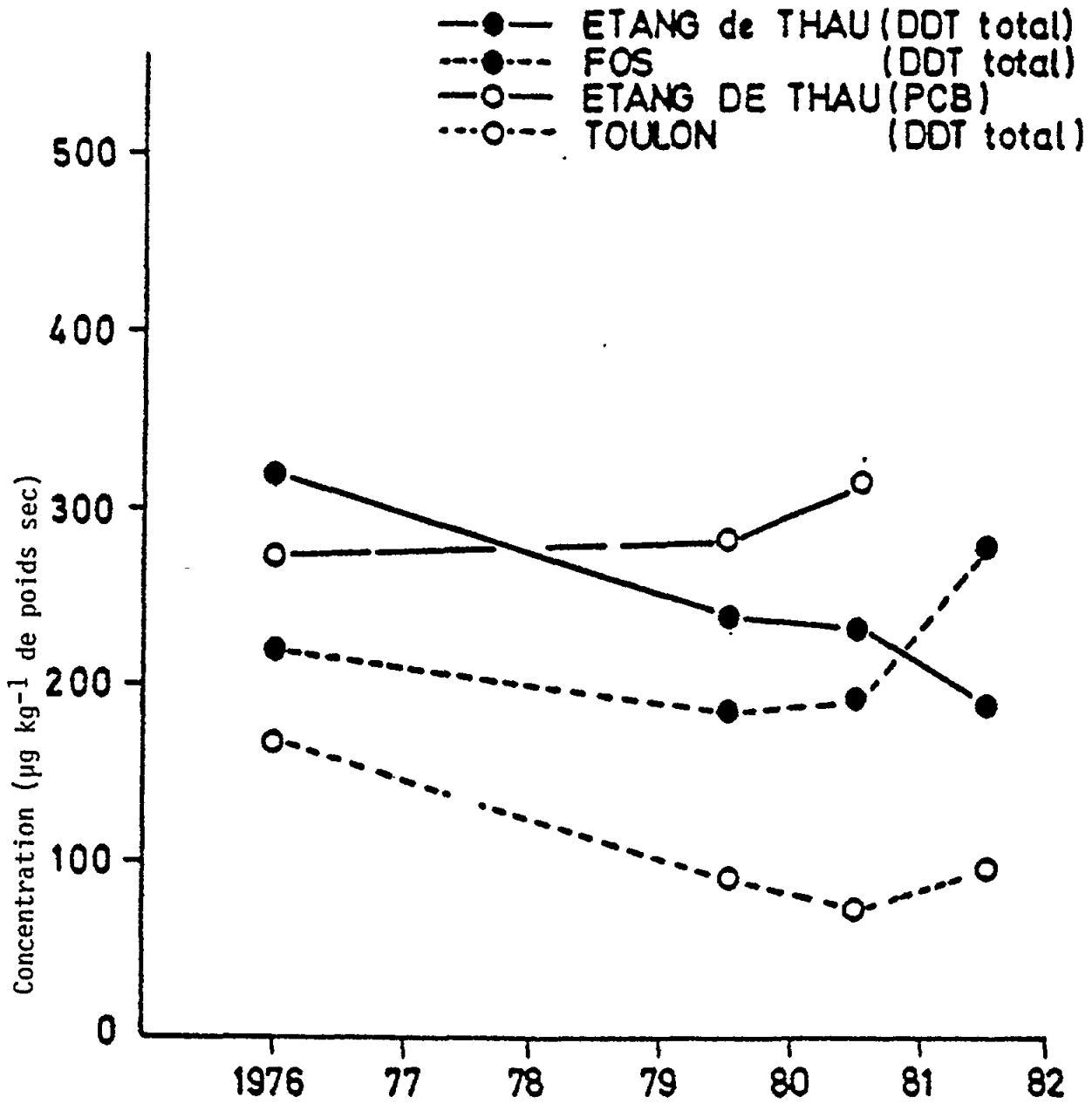


Fig. 10 Variations annuelles des hydrocarbures chlorés dans les moules de la Méditerranée Nord-Ouest

Tableau XXVIII

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

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

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

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

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

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

crabes verts et les langoustines de Méditerranée se situait entre 2,5 et 4,2. Sur les trois fractions du DDT total, la fraction DDD était ordinairement la plus réduite, alors que la fraction DDE représentait le principal pourcentage chez les crustacés. Chez les moules, le DDT et le DDE étaient présents en quantités approximativement égales. On a relevé dans tous les échantillons des quantités dosables des isomères alpha et gamma de HCH. Les concentrations de dieldrine et d'aldrine variaient de 0,2 à 2,8, et de 0,1 à 1,8 $\mu\text{g kg}^{-1}$ pour les moules et les crabes respectivement, mais l'aldrine n'a été que rarement détectée avec certitude.

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

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

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

appliqués, les pesticides sont susceptibles d'être très rapidement entraînés dans la baie de Rijeka.

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

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

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

5.2.5 Poissons

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

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

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

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

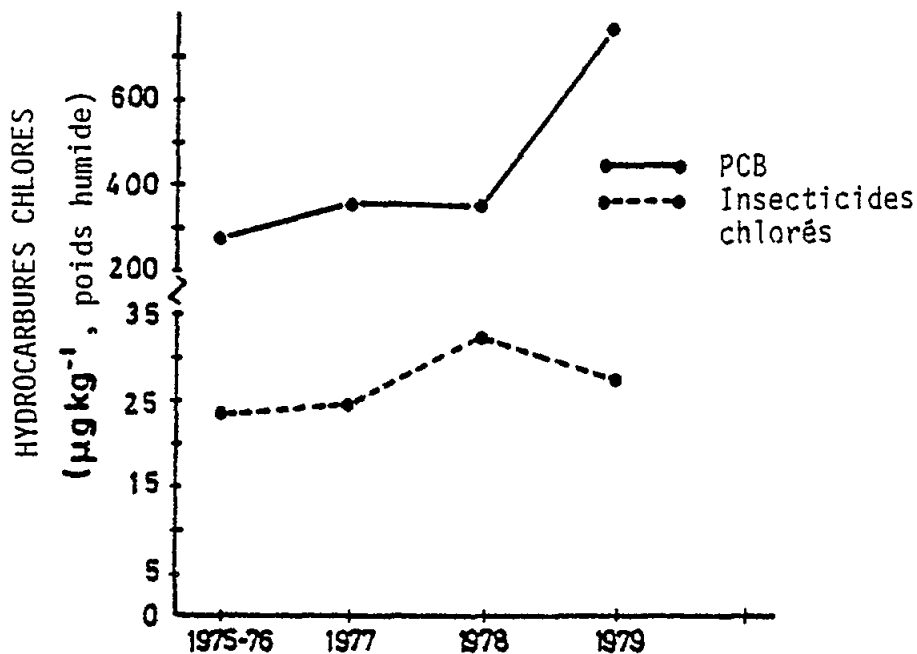


Fig. 11 Variations annuelles des hydrocarbures chlorés dans M. galloprovincialis de la mer Egée

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

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

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

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

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

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

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

Tableau XXIX

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

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

Tableau XXIX (suite)

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

Tableau XXIX (suite)

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

Tableau XXX

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

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

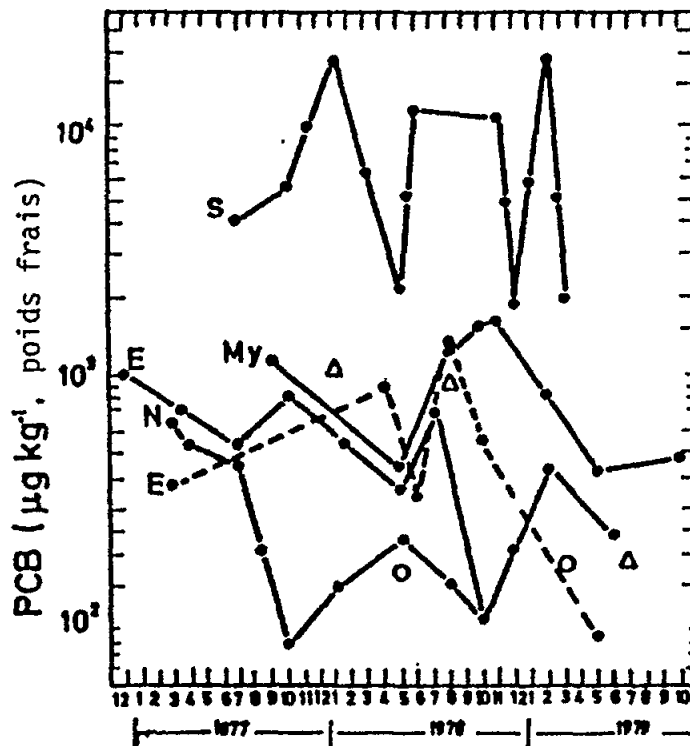
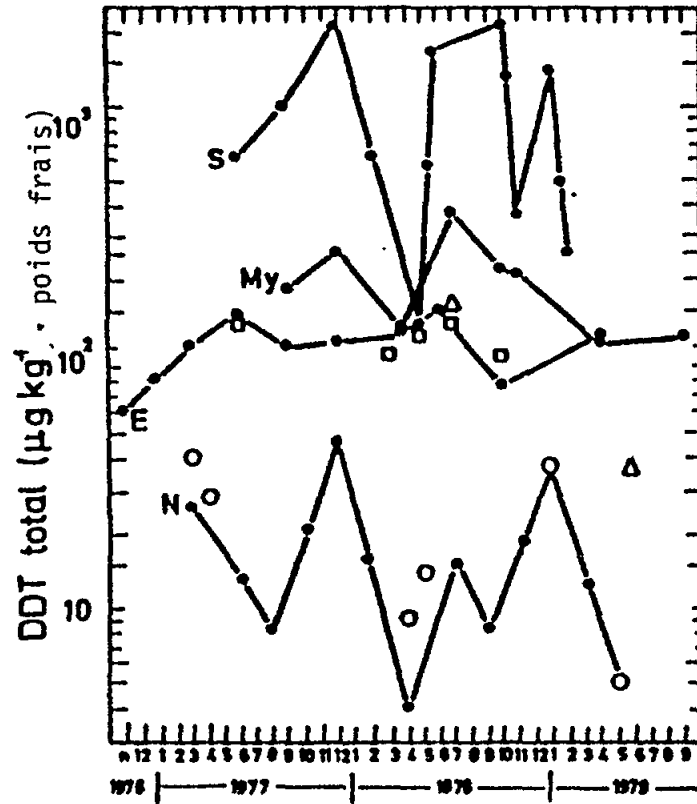


Fig. 12 Oscillations saisonnières de la concentration d'hydrocarbures chlorés dans divers organismes de la zone de Gênes: S= Sarda; My= Mytilus galloprov.; E= Engraulis encrasicolus; N= Nephrops norvegicus

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

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

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

5.2.6 Oiseaux, mammifères et autres organismes

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

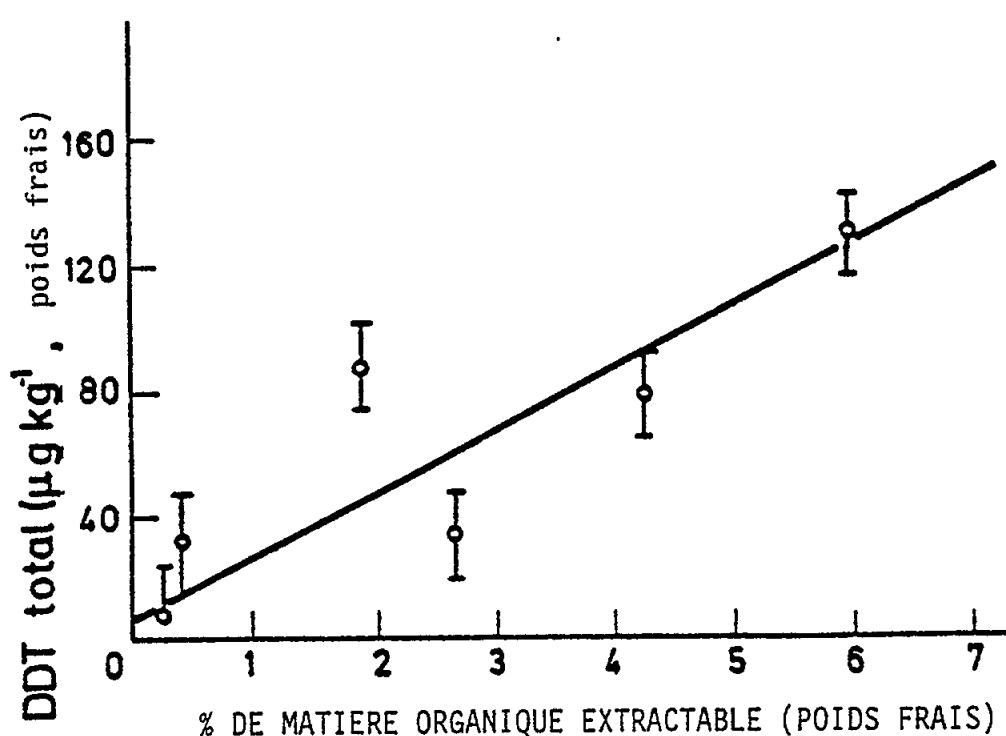


Fig. 13 DDT total dans les organismes vivants en fonction du pourcentage de matière organique extractable. L'ajustement de la courbe a été réalisé en utilisant la méthode des moindres carrés

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

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

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

Arnoux et al. (1981d) ont non seulement analysé les hydrocarbures chlorés dans des moules, des poissons et des algues, mais ils ont aussi dosé ces composés dans quelques échantillons de Paracentrotus lividus et d'Octopus vulgaris. Dans ce dernier, ils n'ont détecté que du lindane, mais dans Paracentrotus lividus ils ont trouvé des PCB et DDT à des concentrations relativement faibles.

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

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

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

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

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

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

5.3 Remarques finales concernant les concentrations de composés organochlorés en Méditerranée

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

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

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

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

Par exemple, le DDT total dans l'eau a été dosé dans trois zones. Comme il ressort des résultats présentés, la plus forte valeur des moyennes se situe dans la zone IV. Les points sont calculés en posant $3 \times 3/9 = 1$. La seconde valeur se situe dans la zone V, et on a obtenu: $2 \times 3/9 = 0,7$, etc. Ainsi, les moules ont été analysées dans cinq zones, et les plus fortes moyennes de DDT ont été obtenues dans la zone II, d'où un nombre moyen de points égal à $5 \times 5/9 = 2,8$. Tous les calculs ont été opérés de la même façon et les résultats sont présentés selon un "classement" des niveaux de pollution, d'abord distinct pour les DDT et les PCB, puis global pour ces deux catégories de substances,

comme on peut le voir sur le tableau XXXII. Il convient de souligner que pour les zones dont le classement s'échelonne de 1 à 5, la fiabilité est probablement assez satisfaisante car on dispose de nombres similaires de données sur chaque matrice.

6. EFFETS SUR LES ORGANISMES MARINS

6.1 DDT et ses métabolites DDE et DDD

6.1.1 Flore marine

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

6.1.2 Faune marine

Invertébrés

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

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

Tableau XXXI

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

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

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

Tableau XXXII

"Classement de la pollution" des zones de la mer Méditerranée selon le DDT total et les PCB calculés sur la base des niveaux moyens de ces polluants communiqués pour l'eau, le sédiment, les moules et les poissons (*Mullus barbatus*, *Engraulis encrasicolus* et *Thunnus thynnus*).

Classe- ment	DDT _{total} Zone Nombre de matrices	Points ^x	PCB Classe- ment	Zone Nombre de matrices	Points	DDT _{total} Classe- ment	Zone Nombre de matrices	Points
1.	VIII	14,8	1.	II	22,6	1.	II	35,5
2.	IX	13,4	2.	VIII	20,2	2.	VIII	35,0
3.	II	12,9	3.	IV	19,2	3.	IV	29,7
4.	V	11,0	4.	V	16,4	4.	V	27,4
5.	IV	10,5	5.	VI	12,6	5.	VI	21,5
6.	VI	8,9	6.	III	11,1	6.	III	18,1
7.	III	7,0	7.	X	6,2	7.	IX	16,2
8.	X	3,6	8.	VII	2,8	8.	X	9,8
9.	VII	1,0	9.	IX	2,8	9.	VII	3,8

x Pour le mode de calcul des "points", se reporter au texte

Les crustacés paraissent être gravement perturbés par des concentrations de DDT du même ordre ou moindres que celles qui affectent la reprise de croissance de la coquille d'huître. Andryuschenko (1972), utilisant une crevette de la mer Noire, a constaté que la sensibilité de cette espèce au DDT était fortement modifiée tant par la saison que par la température. Il a signalé que la réaction la plus sensible consistait en l'effet du DDT sur la respiration des crevettes - une réaction qu'il a pu détecter dès une concentration de $0,01 \mu\text{g l}^{-1}$. Les seules données disponibles sur la toxicité comparée du DDT et du DDE ont été communiquées par Butler (1963) pour la crevette grise, ce qui autorise à penser que, vis-à-vis des crustacés, le DDE est moins toxique que le DDT d'au moins un ordre de grandeur.

Vertébrés

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

Epreuves de réactions comportementales et physiologiques

Bien que les effets létaux du DDT, du DDD et du DDE paraissent se manifester assez rapidement, comme le montrait nettement la réaction de reprise de croissance de la coquille d'huître, il se pourrait que des concentrations bien plus faibles que celles qui s'avèrent fatales altèrent les réactions physiologiques chez les invertébrés et poissons de mer (Portmann, 1979). Jowett *et al.* (1978) ont réalisé des épreuves *in vitro* concernant les effets du DDT sur l'activité ATPasique dans les branchies du crabe vert. Ils ont constaté qu'à des concentrations aussi minimes que $0,35 \mu\text{g l}^{-1}$ le système Mg^{2+} ATPase était inhibé, mais que le système $\text{Na}^+ \text{K}^+$ ATPase était légèrement stimulé. L'effet global sur l'ensemble de l'activité ATPasique était négligeable à des concentrations inférieures à $3,5 \mu\text{g l}^{-1}$. Engel *et al.* (1972) ont également été en mesure de déceler des effets sur certains des systèmes enzymatiques qu'ils examinaient chez une classe exposée au DDT à raison de $2 \mu\text{g l}^{-1}$ sur un délai atteignant 30 semaines. Hansen *et al.* (1973)

ont étudié la réaction d'évitement du bouquet Palaemonetes pugio au DDT étant donné que cette espèce est importante dans la chaîne alimentaire du poisson. Ils n'ont pas enregistré de réaction franche à une concentration quelconque comprise dans la gamme 10 - 0,01 $\mu\text{g l}^{-1}$, bien qu'à 0,1 $\mu\text{g l}^{-1}$ il y ont obtenu une preuve statistique d'un effet d'attraction. Valentine et Soulé (1973) ont étudié la stabilité du développement des rayons des nageoires pectorales dans le frai de Leuresthes tenuis et ils ont déclaré qu'ils pouvaient détecter des différences de symétrie dès une exposition à 0,1 $\mu\text{g l}^{-1}$.

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

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

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

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

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

6.1.3 Oiseaux marins

Zitko (1976) a observé l'évolution de la décroissance de la concentration des résidus de DDT total dans les oeufs recueillis d'une colonie de cormorans à deux crêtes, de 1971 à 1975. La plupart des résidus se trouvaient sous forme de DDE, mais alors qu'en 1971 la concentration de ce produit s'établissait à $9,7 \text{ mg kg}^{-1}$ (poids humide), en 1973 elle avait chuté à $2,9 \text{ mg kg}^{-1}$, soit un niveau que l'auteur a estimé largement inférieur à celui susceptible d'altérer le développement des jeunes cormorans. Aux concentrations antérieures plus fortes, le DDE se trouvait dans le poisson à moins de $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$, et dans les oeufs il variait de $1,4$ à 45 mg kg^{-1} . L'association du DDE à l'épaississement des coquilles d'oeuf d'oiseaux est bien établie (Portmann, 1979). Ohlendorf et al. (1978) ont procédé à une excellente revue de cette question en s'attachant plus particulièrement au cas des oiseaux marins.

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

6.2 Hexachlorocyclohexane

6.2.1 Flore marine

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

6.2.2 Faune marine

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

Contrairement à la toxicité comparativement faible de l'isomère alpha de l'hexachlorocyclohexane, les épreuves avec l'isomère gamma révèlent que celui-ci est très nettement plus toxique pour les crustacés (Portmann, 1979). La plupart des données indiquent que des concentrations comprises entre $0,1$ et $1 \mu\text{g l}^{-1}$ seraient létales pour diverses espèces de crevette. Les concentrations de HCH gamma auxquelles on peut s'attendre à une baisse du rendement reproducteur parmi les crustacés de mer se situent entre $0,01$ et $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$.

(Portmann, 1979). Canton et al. (1978) ont relevé que les guppys qui ont été acclimatés à une eau de pleine salinité marine n'ont pas été tués lors d'épreuves à court terme comportant une exposition à des concentrations atteignant jusqu'à $1400 \mu\text{g l}^{-1}$ de HCH alpha. La plupart des valeurs réelles de la CL50 de HCH gamma sont comprises entre 1 et $50 \mu\text{g l}^{-1}$ pour les poissons de mer (Portmann, 1979). Aucune des expériences communiquées portant sur des poissons et le HCH gamma ne paraît avoir été menée jusqu'à un stade où l'on pouvait relever la CL50 seuil. La plus longue épreuve n'a duré que 10 jours et a permis d'obtenir une CL50 de $1,6 \mu\text{g l}^{-1}$ pour les choquemorts (Eisler, 1970b), ce qui pourrait indiquer que $1,6 \text{ g l}^{-1}$ est une valeur assez voisine de la concentration létale médiane seuil (Portmann, 1979).

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

6.2.3 Oiseaux marins

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

6.3 Polychlorobiphényles

6.3.1 Flore marine

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

6.3.2 Faune marine

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

concentration de $1,6 \mu\text{g}$ de PCB l^{-1} . Les auteurs en ont conclu qu'il se produit vraisemblablement une sélection parmi la population de Tisbe bulbisetosa au stade nauplius, si bien que les individus survivant tolèrent les conditions polluées aussi bien que les individus normaux tolèrent les conditions normales; d'autre part, les PCB ralentissent le cycle biologique des survivants, probablement en perturbant quelque processus métabolique.

Krsinic et al. (1979) ont été les premiers à étudier l'influence de l'huile diesel D-2 sur l'effet synergique de l'Aroclor 1242 sur l'isopode Euridice truncata. Au cours d'une série d'expériences de quatre jours, des concentrations d'huile diesel D-2 inférieures à 1 ppm mélangées à de l'Aroclor 1242 à raison de 0,2 ppb n'ont entraîné aucune mortalité. Mais à des concentrations de 10 ppm de D-2, plus de 50% des organismes sont morts dans un délai de 48 heures; toutefois, la mortalité n'a pas augmenté quant de l'Aroclor 1242 (0,2 ppb) était ajouté.

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

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

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

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

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

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

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

6.3.3 Oiseaux marins

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

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

6.4 Hexachlorobenzène

Le fait que l'hexachlorobenzène serve avant tout de fongicide pour le blé et qu'il soit peu soluble dans l'eau explique peut-être qu'on ne se soit guère préoccupé de la toxicité de ce produit à l'égard des organismes aquatiques (Portmann, 1979). Par exemple, il ne semble pas qu'on ait jamais tenté d'évaluer l'impact potentiel du HCB sur la flore marine. La quantité de travaux consacrés à l'action du produit sur la faune marine est également très restreinte. Les épreuves réalisées relativement à court terme par Parish *et al.* (1974) sur des invertébrés indiquent que, du moins sur un bref délai d'exposition, la crevette rose et le bouquet Palaemonetes pugio sont plus sensibles que le poisson, puisqu'on a respectivement enregistré des mortalités de 33 et 10% aux plus fortes concentrations d'exposition pour chaque espèce, à savoir 0,67 et 17 $\mu\text{g l}^{-1}$. Aux plus faibles concentrations d'exposition, soit 0,67 et 1,87 $\mu\text{g l}^{-1}$, on n'avait toujours aucun indice selon lequel le taux de fixation était en train de s'accroître; à 0,06 et 0,15 $\mu\text{g l}^{-1}$, ce taux avait presque certainement atteint un plateau dans tous les tissus à l'exception éventuelle du foie. Comme toutes ces concentrations n'ont pas entraîné d'effets pathologiques, elles peuvent être légitimement considérées comme n'entraînant aucun effet chez le poisson adulte.

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

6.5 Les drines (aldrine, dieldrine et endrine)

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

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

Des épreuves de CL50 à court terme (96 h) menées sur des poissons marins et estuariens indiquent que la concentration létale de la dieldrine pour ces espèces tourne habituellement autour de $10 \mu\text{g l}^{-1}$, avec un minimum de $1 \mu\text{g l}^{-1}$ (Butijn et Koeman, 1977). Cette revue de Butijn et Koeman (1977) incite également à penser que les coquillages (mollusques) sont moins sensibles à la dieldrine que les poissons, mais que les crustacés pourraient l'être un peu plus. Les auteurs signalent que l'index de concentration poisson/eau est environ égal à 6×10^4 . D'après leurs conclusions générales, le niveau non toxique de la dieldrine pour toutes les espèces de poisson s'établit à $0,001 \mu\text{g l}^{-1}$, mais pour l'ensemble de l'environnement et à des fins de protection on peut légitimement retenir une valeur de $0,05 \mu\text{g l}^{-1}$. Un examen des données (Craig, 1977; Shannon, 1977; Butijn et Koeman, 1977) sur lesquelles Butijn et Koeman ont fondé leurs conclusions indique que le chiffre de $0,001 \mu\text{g l}^{-1}$ qu'ils ont retenu correspond à une valeur très prudente et qu'une concentration moyenne de $0,05 \mu\text{g l}^{-1}$ ou même de $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$ ne devrait vraisemblablement pas entraîner d'effets largement décelables.

6.6 Heptachlore et époxyde d'heptachlore

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

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

l'heptachlore et l'époxyde d'heptachlore est relativement faible pour les invertébrés, selon Schimmel et al. (1976), et il varie de x 200 à x 700, mais il est très nettement plus élevé chez le poisson (maximum d'environ x 10.000).

7. EVALUATION DU RISQUE

Dans la section qui s'ouvre ici, on procède à une comparaison des concentrations susceptibles d'être nocives soit pour les organismes marins soit pour l'homme avec les concentrations qui ont été relevées dans l'environnement méditerranéen. Le risque d'effets nocifs pour les organismes marins est relié aux concentrations dans l'eau. Cette approche simplificatrice peut se justifier pour deux raisons. Primo, l'introduction dans la chaîne alimentaire dépend dans une certaine mesure de la concentration de la substance dans l'eau et c'est, en fin de compte, ce premier stade qui détermine jusqu'à l'exposition des prédateurs. Secundo, il serait impossible, à l'heure actuelle, de définir d'autres paramètres d'exposition pour l'écosystème marin complexe. L'exposition de l'homme aux organochlorés est également complexe (à partir de l'atmosphère, de la boisson, des aliments, du métier exercé), mais on n'envisagera ici que le risque éventuel que peuvent comporter les produits comestibles de la mer pour la santé des consommateurs. L'évaluation de l'un et l'autre risques se heurte aux problèmes courants posés aussi bien par l'échantillon que par l'exactitude et la précision des analyses, ce qui rend difficile le dépistage de tendances et la comparaison des données.

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

7.1 Risque pour les organismes

7.1.1 Concentrations dans l'eau et dans les sédiments

Les moyennes régionales des concentrations aquatiques de DDT, PCB et HCH ont été le plus souvent inférieures à 10 ng l^{-1} , bien que les concentrations de DDT et de PCB aient parfois atteint ou dépassé 100 ng l^{-1} . La concentration maximale de PCB s'est située autour de 550 ng l^{-1} . Seules quelques valeurs sont disponibles pour la dieldrine, et

elles montrent que la concentration dans l'eau est en dessous de 1 ng l^{-1} (tableau XVIII). Dans les sédiments, la concentration de PCB est plus forte que celle de DDT, soit 40 et $20 \mu\text{g kg}^{-1}$ poids sec respectivement. Seules quelques valeurs sont disponibles pour le HCB et la dieldrine. Dans deux zones, la concentration de HCB était de l'ordre de $10 \mu\text{g kg}^{-1}$, et celle de dieldrine, qui n'a été déterminée que dans une seule zone, s'établissait à $0,1 \mu\text{g kg}^{-1}$ poids sec seulement (tableau XXII).

7.1.2 Evaluation du risque

7.1.2.1 DDT

Un grand nombre de travaux ont été réalisés pour établir les niveaux de DDT qui pourraient être nocifs pour les organismes marins, et on a affaire à une étendue considérable de la gamme de concentrations signalées comme entraînant une mortalité dans pratiquement tous les groupes d'espèces. Il a été relevé que le phytoplancton était altéré par des concentrations de $1 \mu\text{g l}^{-1}$, mais des crustacés ont été tués dans des concentrations de $10 \mu\text{g l}^{-1}$ et ils ont subi des effets sublétaux dans des concentrations aussi faibles que $0,01 \mu\text{g l}^{-1}$. La gamme de concentrations citées comme affectant les poissons est comprise entre $0,1$ et $1 \mu\text{g l}^{-1}$. Ces chiffres incitent à penser que des concentrations inférieures à environ $0,01 \mu\text{g l}^{-1}$ ne sont guère susceptibles d'occasionner des effets graves à des peuplements d'espèces marines. La valeur sus-mentionnée coïncide avec la concentration que Portmann (1979) a évaluée comme dénuée de tout effet en se fondant sur une revue détaillée de la documentation internationale. L'objectif de qualité du milieu fixé par la Communauté européenne est de 10 ng l^{-1} pour le DDT pp et de 25 ng l^{-1} pour le DDT total.

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

7.1.2.2 HCH

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

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

7.1.2.3 PCB

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

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

7.1.2.4 HCB

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

7.1.2.5 Drines

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

7.1.2.6 Heptachlore

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

7.2 Risque pour l'homme

7.2.1 Concentrations dans les moules, les crustacés et les poissons

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

exception près, étaient similaires. L'exception concernait une valeur de 1.756 $\mu\text{g PCB kg}^{-1}$ dans la zone II. La concentration du HCB dans le poisson se situait dans une gamme comprise entre 0,1 à 1,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (tableau XIX).

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

Aldrine ou dieldrine		
rouget barbet (<i>Mullus barbatus</i>), Israël		2,3 $\mu\text{g kg}^{-1}$
" " golfe Saronique, Grèce		17,0 $\mu\text{g kg}^{-1}$
brème (<i>Sargus vulgaris</i>), baie d'Abou Kir, Egypte		20 $\mu\text{g kg}^{-1}$
Chlordane		
sprat (<i>Sprattus sprattus</i>), Port Saïd, Egypte	108	$\mu\text{g kg}^{-1}$
Heptachlore		
pandora (<i>Pagellus erythrinus</i>), baie d'Abou Kir, Egypte		5,3 $\mu\text{g kg}^{-1}$
rouget barbet, golfe Saronique, Grèce		0,5 $\mu\text{g kg}^{-1}$
" " golfe Pagasitique, Grèce		0,1 $\mu\text{g kg}^{-1}$

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

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

7.2.3 Estimations de l'apport quotidien

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

7.2.4 Risque en rapport avec les apports quotidiens admissibles

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

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

Tableau XXXIII

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

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

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

7.3 Apport quotidien et niveau admissible de risque cancérigène

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

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

l'exposition sur la durée de vie à un cancérigène. Le choix de 10^{-5} comme niveau de risque admissible ou de référence a reposé sur un postulat arbitraire ou "par défaut".

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

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

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

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

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

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

Tableau XXXIV

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

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

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

Tableau XXXV

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

	Concentr. en $\mu\text{g kg}^{-1}$	Risque de cancer		
		1 repas/semaine	3 repas/semaine	1 repas/jour
aldrine	1	$<10^{-5}$	10^{-5}	$2,4 \times 10^{-5}$
	6	2×10^{-5}	$5,9 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-4}$
	18	$5,9 \times 10^{-5}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$4,4 \times 10^{-4}$
dieldrine	1	$<10^{-5}$	$2,6 \times 10^{-5}$	$6,5 \times 10^{-5}$
	6	$5,2 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$3,9 \times 10^{-4}$
	18	$1,6 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-3}$
DDT	8	$1,9 \times 10^{-5}$	$5,8 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^{-4}$
	50	$1,2 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-5}$	$9,0 \times 10^{-5}$
	150	$3,6 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$2,7 \times 10^{-3}$

Tableau XXXV (suite)

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

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

8. MESURES ANTIPOLLUTION

8.1 Dispositions actuelles aux niveaux national et international

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

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

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

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

Tableau XXXVI

Dispositions légales concernant les composés organohalogénés dans les pays méditerranéens.

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

* Pas de renseignements communiqués

Tableau XXXVII

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

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

Tableau XXXVIII

Objectifs de qualité CEE pour certains organohalogénés.

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

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

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

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

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

Dans l'évaluation du risque pour la santé humaine, il convient de considérer que les organochlorés présents dans les produits de la mer ne représentent qu'une partie de l'exposition totale. Si l'apport quotidien dû à d'autres sources est proche du niveau dangereux, les organochlorés des produits de la mer peuvent élever l'apport quotidien au-dessus du niveau tolérable. En outre, la plupart des organochlorés contenus dans les produits de la mer sont cancérigènes. Si l'on admet que les agents initiant le cancer ne présentent pas de dose seuil et que leurs effets sont irréversibles et additifs, il se peut que la combinaison de plusieurs substances cancérigènes dans les produits de la mer soit plus cancérigène que la plus puissante de ces substances à elle seule. Cependant, la concentration de certains organohalogénés dans les produits de la mer est si élevée que la seule consommation de poisson, sans aucun autre apport, et qu'un seul cancérigène, sans aucun effet additif, peuvent accroître le risque de cancer sur la durée de vie au-delà du niveau admissible. Les PCB et le DDT sont les deux organochlorés qui peuvent influencer de cette manière sur le risque de cancer. Ils accroissent le risque de cancer même dans la gamme inférieure des concentrations observées dans le poisson méditerranéen, et pas seulement le risque des gros consommateurs mais aussi celui des petits consommateurs (un repas par semaine) de poisson.

En matière de viabilité de l'écosystème et de santé humaine, les perspectives ne dépendent pas seulement de la situation actuelle mais aussi des tendances, lesquelles ne peuvent être dégagées que grâce à la surveillance continue. L'intérêt que portent les organisations maritimes à la réduction de la pollution par les organochlorés se reflète dans les investigations de surveillance continue. L'annexe 12 du Douzième rapport annuel de la Commission d'Oslo (1987) expose une étude de base à laquelle ont participé 16 pays. Outre les métaux, l'étude abordait les composés organochlorés dans la morue, la plie, le flet, la limande et la moule commune (Mytilus edulis). Les réunions

annuelles du Groupe mixte de surveillance des Commissions de Paris et d'Oslo a communiqué des études sur le DDT, les PCB et d'autres organochlorés dans le poisson provenant des eaux côtières de Suède (1984), du Royaume-Uni (1984), de RFA (1985) et du Danemark (1988). Le présent rapport est une nouvelle illustration de cet intérêt, tandis que le problème du risque cancérigène pour l'homme est souligné par la publication de "Levels of Carcinogens in the Marine Biota" ("Niveaux de cancérigènes dans les biotes marins") par les services Bibliothèque et Information de la Marine Biological Association du Royaume-Uni (1988).

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

L'influence de l'apport sur la pollution des eaux voisines est également démontrée par les effets des interdictions ou restrictions imposées à l'utilisation des organochlorés. L'interdiction de l'emploi de l'hexachlorobenzène et de l'hexachlorocyclohexane au Japon n'a pas modifié les concentrations au large de l'océan environnant le Japon, mais elle a entraîné une diminution des concentrations dans le milieu marin côtier (GESAMP WG.26, 1988). De même, de 1962 à 1982, l'interdiction du DDT et les restrictions imposées à l'emploi des PCB ont entraîné pour ces deux produits une réduction respective de 90 et 50% dans le poisson de la mer Baltique et du bras de mer du Kattégat (Olson et Reutergard, 1984). L'interdiction de la production et les restrictions imposées à l'utilisation des PCB en Amérique du Nord ont été suivies d'une baisse des niveaux de PCB chez les phoques du littoral est et ouest du Canada. L'interdiction du DDT a eu le même effet sur les concentrations de ce produit chez les phoques de la côte est, mais l'effet chez les phoques de la côte ouest a été neutralisé par un emploi accru du DDT en Asie du Sud-Est (GESAMP WG.26, 1988). Ce dernier exemple démontre la nécessité d'une politique concertée de réglementation.

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

On dispose d'informations sur les niveaux d'un petit nombre d'organochlorés importants dans la région de la mer Méditerranée. Bien que seuls les niveaux maximum de DDT et PCB observés puissent affecter les espèces les plus sensibles, les concentrations de l'un et l'autre composés sont suffisamment élevées pour accroître le risque de cancer chez tous les consommateurs prenant au moins un repas de poisson par

semaine, tandis que le risque sur la durée de vie pour les individus prenant un repas par jour de poisson provenant de réserves halieutiques hautement contaminées est augmenté par les PCB et le DDT de 1 sur 100.000 habitants à 2,4 sur 1.000. Le risque de cancer imputable à l'aldrine et à la dieldrine n'est pas seulement plus faible mais sujet à caution, alors que le niveau de HCB, de HCH et d'heptachlore ne peut accroître le risque que dans des cas exceptionnels. Ainsi, sur la base des informations actuellement disponibles, il importe de maîtriser et de réduire l'apport de DDT et de PCB, et de maintenir les autres organochlorés sous surveillance continue.

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

- (d) Des mesures antipollution spécifiques peuvent être proposées sur la base des directives de la CEE limitant les rejets d'organochlorés par les installations industrielles. Le rejet est restreint à une valeur limite pour chaque tonne produite (ou traitée) et à une valeur limite pour la concentration dans les effluents.
- (e) Il conviendrait d'encourager l'utilisation écologiquement rationnelle des pesticides en vue de prévenir le ruissellement jusqu'aux eaux grâce à l'aménagement de zones de protection entre les zones d'application et les masses d'eau. L'application des pesticides au moyen d'avions devrait être rigoureusement contrôlée.

9. REFERENCES

- Addison, R.F. (1976), Organochlorine compounds in aquatic organisms: their distribution, transport, and physiological significance. In Effects of pollutants on aquatic organisms, ed. by A.P.M. Lockwood. London, Cambridge Univ. Press, pp.127-143.
- Alzieu, C. et R. Duguy (1979), Contamination du dauphin bleu et blanc de Méditerranée Stenella coeruleoalba par les composés organochlorés. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):331-334.
- Amico, V., G. Oriente, M. Piatelli and C. Tringali (1979a), Concentrations of PCBs, BHCs and DDTs residues in seaweeds of the east coast of Sicily. Mar.Pollut.Bull., 10:177-179.
- Amico, V., G. Impellizzeri, G. Oriente, M. Piatelli, S. Sciuto and C. Tringali (1979b), Levels of chlorinated hydrocarbons in marine animals from the central Mediterranean. Mar.Pollut.Bull., 10:282-284.
- Amico, V., R. Chillemi, G. Impellizzeri, G. Oriente, M. Piatelli, S. Sciuto and C. Tringali (1982), Levels of chlorinated hydrocarbons in sediments from the central Mediterranean. Sci.Total Environ., 24:91-99.
- Anderson, E.L. (1985), Quantitative approaches in use in the United States to assess cancer risk. In Vouk V.B., Butler G.C., Hoel D.G. & Peakal D.B. (eds.), Methods of estimating risk of chemical injury: Human and non-human biota and ecosystem, John Wiley and Sons, Chichester, 405-436.
- Andryuschenko, V.V. (1972), Effect of DDT on respiration and survival rate of black sea shrimp. Hydrobiol.J., 8:39-44.
- Anonymous (1977), Indagine sulla qualità della acqua del fiume Po.
- Arnoux, A., D. Bellan-Santini, J.L. Monod et J. Tatossian (1981a), Polluants minéraux et organiques dans les sédiments prélevés entre la Provence et la Corse (Mission BIOMEDE I). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):423-432.

- Arnoux, A., A. Blanc, A. Jurajuria, J.L. Monod et J. Tatossian (1981b), Etat actuel de la pollution sur les fonds du secteur de Cortiou (Marseille) (1980), Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):459-470.
- Arnoux, A., J.L. Monod, J. Tatossian, A. Blanc, et F. Oppetit (1981c), La pollution chimique des fonds du Golfe de Fos. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):447-458.
- Arnoux, A., J. Tatossian, J.L. Monod et A. Blanc (1981d), Etude des teneurs en métaux lourds et composés organochlorés dans des organismes marins prélevés dans le secteur de Cortiou (Marseille), Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):471-482.
- Baird, R.C., N.P. Thompson, T.L. Hopkins and W.R. Weiss (1975), Chlorinated hydrocarbons in mesopelagic fishes of the eastern Gulf of Mexico, Bull.Mar.Sci., 25:473-481.
- Baldi, F., R. Bargagli, S. Focardi and C. Fossi (1983), Mercury and chlorinated hydrocarbons in sediments from the Bay of Naples and adjacent marine areas, Mar.Pollut.Bull., 14:108-111.
- Balkas, T.I., I. Salihoglu, G. Tuncel, S. Tugrul and G. Ramelow (1979), Trace metals and organochlorine residue content of Mullidae family fishes and sediments in the vicinity of Erdemli(Icel), Turkey, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):159-163.
- Ballester, A., J. Sanchez-Pardo, J.A. Garcia-Regueiro, X. Modamio and A. Julia (1982), Heavy metals, aliphatic hydrocarbons and organochlorinated pesticides in mussels from a pillar of the drilling platform "Amposta" (The Ebro river delta), Thalassia Jugosl., 18:393-409.
- Bastürk, O., M. Dogan, I. Salihoglu and T.I. Balkas (1980), DDT, DDE and PCB residues in fish, crustaceans and sediments from the eastern Mediterranean coast of Turkey, Mar.Pollut.Bull., 11:191-195.
- Bengtsson, B.E. (1978). Use of a harpacticoid copepod in toxicity tests, Mar.Pollut.Bull., 9:238-241.
- Bidleman, T.F. and C.E. Olney (1974), Chlorinated hydrocarbons in the Sargasso sea atmosphere and surface water, Science (Wash.), 183:516-518.
- Bidleman, T.F. and C.E. Olney (1975), Long range transport of toxaphene insecticide in the atmosphere of the western North Atlantic, Nature (Lond.), 257:475-477.
- Bijleveld, M.F.I.J., P. Goeldin and J. Mayol (1979), Persistent pollutants in audouin's gull (Larus audouinii) in the western Mediterranean: A case study with wide implications?, Environ.Conserv., 6:139-142.
- Bolognari, A., R. Ferro, V.U. Fossato, M. Piatelli, A. Renzoni et R. Viviani (1979), Monitorage de l'état de la pollution marine le long des côtes italiennes avec l'emploi des indicateurs biologiques, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):667-669.

- Bopp, R.F. (1979), The geochemistry of PCB's in the Hudson River, Ph. D. Thesis, Columbia University, New York, 191 p.
- Bourcart, C., P. Lubet and H. Ranc (1964), Métabolisme des lipides des réserves chez Mytilus galloprovincialis Imk(mollusque, bivalve), Compt.Rend.Soc.Biol., 158:1638-40.
- Bourne, W.R.P. and J.A. Bogan (1976), Estimation of chlorinated hydrocarbons in marine birds. In "Marine pollution", edited by R. Johnston, London, Academic Press pp.482-502.
- Bourne, W.R.P. and J.A. Bogan (1980), Organochlorines in Mediterranean seabirds. Environ.Conserv., 7:277-278.
- Bousch, G.M. and F. Matsumura (1975), Pesticide degradation by marine algae. U.S. Nat.Tech.Inf. Service Doc AD A008 275p.
- Burns, K.A. and J.P. Villeneuve (1982), Dissolved and particulate hydrocarbons in water from a spring sampling off the Var river estuary (S.France), Toxicol.Environ.Chem., 5:195-203.
- Burns, K.A. and J.P. Villeneuve (1983), Biogeochemical processes affecting the distribution and vertical transport of hydrocarbon residues in the coastal Mediterranean, Geochim.Cosmochim.Acta., 47:995-1006.
- Burns, K.A. and J.P. Villeneuve (1984), Evidence for rapid in situ oxidation rate of pollutant hydrocarbons in the open Mediterranean, ICES, Contaminant fluxes through the coastal zone, p.31.
- Burns, K.A., J-P. Villeneuve and S.W. Fowler (1985), Fluxes and residence times of hydrocarbons in the coastal Mediterranean: How important are the biota?, Estuar.Coast.Shelf.Sci., 20:313-330.
- Butler, P.A. (1963), Commercial fishery investigations. U.S. Dept. Int. Fish and Wildlife Serv. Circ., 167.
- Butler, P.A. (1971), Influence of pesticides on marine ecosystems, Proc.Roy.Soc.Lond., B 177:321-329.
- Butijn, G.D. and J.H. Koeman (1977), Evaluation of the possible impact of aldrin, dieldrin and endrin on the aquatic environment. Prepared for the CEC - Environment and Consumer Protection Service.
- Canton, J.H., R.C.C. Wegman, T.J.A. Vulto, C.H. Verhoff and G.J. Van Esch (1978), Toxicity, accumulation and elimination studies of a hexachlorocyclohexane (HCH) with saltwater organisms of different trophic levels, Wat.Res., 12(9):687-690.
- Cattani, O., M.G. Corni, G. Crisetig and G.P. Serrazanetti (1981), Chlorinated hydrocarbon residues in zooplankton from the northern Adriatic sea, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):353-359.

- Chabert, D. et N. Vicente (1981), Pollution chimique par les métaux lourds et les composés organochlores d'un milieu lagunaire, (Lagune du Brusca, France). Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):323-334.
- Clayton, J.R., S.P. Pavlou and N.F. Breitner (1977), Polychlorinated biphenyls in coastal marine zooplankton: Biaccumulation by equilibrium partitioning, Environ.Sci.Technol., 11:676-682.
- Contardi, V., R. Capelli, T. Pellacani and G. Zanicchi (1979), PCBs and chlorinated pesticides in organisms from the Ligurian sea, Mar.Pollut.Bull., 10:307-311.
- Contardi, V., G. Zanicchi, D. Mazzone et B. Magro Cosma (1981), Fluctuations saisonnières de DPC, DDT et métabolites dans les organismes de la mer Ligure, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):335-340.
- Contardi, V., R. Capelli, G. Zanicchi, M. Mattace Raso and G. Di Tanna (1983), Accumulation of some chlorinated hydrocarbons in various organs of fish from the Ligurian sea, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):475-477.
- Cousteau, J.Y. (1979), Rapport préliminaire de l'expédition CIESM -Cousteau Society effectuée par le navire Calypso pour contribuer à l'établissement d'un "bulletin de santé" de la Méditerranée, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):21-31.
- Craig, N.C.D. (1977), A summary of the data on the toxicity of various materials to aquatic life (iii) Dieldrin, Aldrin and Endrin. ICI Brixham Laboratory Report BL/A.1828.
- Crisetig, G., P. Cortesi and E. Carpena (1973), Residui di pesticidi clorurati e bifenili policlorurati in gonadi di clupeiformi adriatici, La Nova Veterinaria, 49:144-149.
- Dalla Venezia, L. and V.U. Fossato (1986), Effects of PCBs on Leander adspersus: Toxicity, bioaccumulation, oxygen consumption, osmoregulation. In Papers presented at the FAO/UNEP Meeting on the toxicity and bioaccumulation of selected substances in marine organisms. Rovinj, Yugoslavia, 5-9 November 1984. FAO Fish.Rep., (334) Suppl.:39-49.
- Dalla Venezia, L. V.U. Fossato and S. Scarfi (1981), Characteristics of suspensions of PCB Aroclor 1254 and Corexit 7664 and their short- and long-term effects on Tisbe bulbisetosa, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):613-620.
- Dalla Venezia, L., V.U. Fossato and S. Scarfi (1983), First observations on physiological and behavioural response of Mytilus galloprovincialis to PCB Aroclor 1254 pollution, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):669-675.
- De Foe, D.L. G.D. Vieth and R.W. Carlson (1978), Effects of Aroclor 1248 and 1260 on the fathead minnow (Pimephales promelas) J.Fish.B.Canada, 35:997-1002.

- De Lappe, B.W., R.W. Risebrough, J.T. Mendola, G.W. Bowes and J.L. Monod (1973), Distribution of polychlorinated biphenyls on the Mediterranean coast of France Journ.Etud.Pollut.CIESM, 1(1972):43-45.
- Dexter, R.N. and S.P. Pavlou (1973), Chlorinated hydrocarbons in sediments from southern Greece, Mar.Pollut.Bull., 4:188-190.
- Duce, R.A., J.G. Quinn, C.E. Onley, S.R. Piotrowicz, B.J. Ray and T.L. Wade (1972), Enrichment of heavy metals and organic compounds in the surface microlayer of Narrangansett Bay, Rhode Island, Science, (Wash.), 176:161-163.
- Duinker, J.C. and J.P. Boon (1985), PCB congeners in the marine environment - A review. In Proceedings of the fourth European symposium "Organic micropollutants in the aquatic environment", Vienna, October 22-24, 1985, A. Bjorseth and G. Angelettin (eds.), D. Reidel Pub. Co., Dordrecht, 1986, 187-206.
- Dujmov, J., T. Vucetic, M. Picer and N. Picer (1979), Some results of the monitoring of chlorinated hydrocarbons in organisms from the central Adriatic. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):137-142.
- Dzuik, L.J. and F.W. Plapp (1973), Insecticide resistance in mosquito fish from Texas, Bull.EnvIRON.Contam.Toxicol., 9:15-19.
- Edwards, C.A. (1975), Persistent pesticides in the environment, CRC Press, Cleveland, 2nd Edition, 1975.
- Eisler, R. (1970a), Latent effects of insecticide intoxication to marine molluscs, Hydrobiologia, 36:345-352.
- Eisler, R. (1970b), Factors affecting pesticide induced toxicity in an estuarine fish, U.S. Dept. Int. Fish. and Wildlife, Tech. Paper 45, 20 p.
- Elder, D.L. (1976), PCBs in N.W., Mediterranean coastal waters. Mar.Pollut.Bull., 7:63-64.
- Elder, D.L. and S.W. Fowler (1977), Polychlorinated biphenyls : penetration into the deep ocean by zooplankton fecal pellet transport. Science, (Wash.), 197:459-461.
- Elder, D.L. and J.P. Villeneuve (1977), Polychlorinated biphenyls in the Mediteranean sea, Mar.Pollut.Bull., 8:19-22.
- Elder, D.L., J.P. Villeneuve, P. Parsi and G.R. Harvey (1976), Polychlorinated biphenyls in seawater, sediment and over-ocean air of the Mediterranean, In Activities of the International Laboratory of Marine Radioactivity, 1976 Report, Vienna IAEA, pp.136-151.
- Elezovic, I., R. Kljajic and C. Gojnic (1980), A survey of a five-year study of pollution by persistent pesticides of the Adriatic seawater of the Montenegro coast, Symposium "The state, protection and development of environment", Herceg-Novci, 6-8, october, 1976. (in serbian)

- Engel, R.H., M.J. Neat and R.E. Hillman (1972), Sublethal, chronic effects of DDT and Lindane on glycolytic and glyconergenic enzymes of the Quahog (Mercenaria mercenaria), In Marine Pollution and Sea Life, Ed by M. Ruivo, Fishing News Books for FAO pp.257-260.
- El-Sebae, A.H. and M. Abo Elamayem (1979), A survey to determine potential pollution of the Mediterranean by pesticides from the Egyptian region, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1978):149-153.
- El-Sebae, A.H., M. Abo Elamayem, I. Sharaf and M. Massod (1986), Factors affecting acute and chronic toxicity of chlorinated pesticides and their biomagnification in Alexandria region. In Papers presented at the FAO/UNEP Meeting on the toxicity and bioaccumulation of selected substances in marine organisms. Rovinj, Yugoslavia, 5-9 November 1984. FAO Fish.Rep., (334) Suppl.:73-79.
- FAO/WHO (1971), Evaluation of some pesticides residues in food. WHO/Food add. Geneva.
- FAO/WHO (1979), Pesticide residues in food: 1978 Evaluation. 15. Sup. FAO, Rome.
- Ferro, R., R. Capelli and V. Contardi (1979), Relazione sull'attività svolta nel monitoraggio dei metalli pesanti e degli idrocarburi clorurati in organismi del mar Ligure. Convegno scientifico nazionale P.F. oceanografia e fondi marini, Roma, 5-7 Marzo, 1979, pp.855-862.
- Fisher, N.S. and C.F. Würster (1973), Individual and combined effects of temperature and polychlorinated biphenyls on the growth of three species of phytoplankton, Environ.Pollut., 5:205-212.
- Focardi, S., E. Bacci, C. Leonzio and G. Crisetig (1984), Chlorinated hydrocarbons in marine animals from the northern Tyrrhenian sea (N.W. Mediterranean), Thalassia Jugosl., 20:37-43.
- Fossato, V.U. (1983), Etude des hydrocarbures chlorés dans l'environnement de la lagune de Venise. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):465-468.
- Fossato, V.U. and L. Craboledda (1979), Chlorinated hydrocarbons in mussels, Mytilus sp., from the Laguna Veneta, Arch.Oceanogr. Limnol., 19:169-178.
- Fossato, V.U. and L. Craboledda (1981), Chlorinated hydrocarbons in organisms from the Italian coast of the northern Adriatic sea, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):169-174.
- Fossato, V.U. and F. Dolci (1985), Polychlorobiphenyles dans l'eau et le materiel particulaire en suspension de la mer Adriatique en face du delta du Po. Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 29:97-98.

- Fossato, V.U., C. Nasci and L. Craboledda (1982), Idrocarburi clorurati nell'acqua, nel materiale sospeso e nello zooplancton dell'area antistante il Delta del Po. Estratto dagli Atti del Convegno delle Unità Operative afferenti ai sottoprogetti Risorse Biologiche e Inquinamento Marino, Roma, 10-11 Novembre 1981, Arti Grafiche E. Cossidente & F.lli, Roma, 1982, :829-841.
- Fossato, V.U. G. Perin, A. Carniel, L. Craboledda and F. Dolci (1986), Chlorinated hydrocarbons and atrazine in the waters of Tagliamento estuary, North-East Italy, Rapp.P.-V.Réun.CIESM, 30(2):111.
- Fowler, S.W. and D.L. Elder (1978), PCB and DDT residues in a Mediterranean pelagic food chain, Bull.Environ.Contam.Toxicol., 19:244-248.
- Fowler S.W. and D.L. Elder (1980), Chlorinated hydrocarbons in pelagic organisms from the open Mediterranean sea, Mar.Environ.Res., 4:87-96.
- Fowler, S.W., L.F. Small, D.L. Elder, Y. Unlü and J. La Rosa (1979), The role of zooplankton fecal pellets in transporting PCBs from the upper mixed layer to the benthos, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):289-291.
- Franco Soler, J.M. (1973), Pesticides organochlorés et PCB dans trois espèces marines sur le littoral espagnol, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 1(1972):55-57.
- Fukai, R., D.L. Elder, B. Oregoini, D. Vas and J.P. Villeneuve (1979), Mediteranean intercalibration on trace element and chlorinated hydrocarbon measurements, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):595-598.
- Fytianos, K., G. Vasilikiotis and L. Weil (1985), Identification and determination of some trace organic compounds in coastal seawater of northern Greece, Bull.Environ.Contam.Toxicol., 34:390-395.
- GESAMP (1980), Interchange of pollutants between the atmosphere and the oceans. Rep.Stud.GESAMP, (13):55 p.
- GESAMP WG.26 (1988), Draft report of the review of the marine environment, UNEP, Geneva.
- GESAMP (1989), The atmospheric input of trace species to the World Ocean. Rep.Stud.GESAMP (in press).
- Geyer, H., D. Freitag and F. Korte (1984), Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the marine environment, particularly in the Mediterranean, Ecotox.Environ.Saf., 8:129-151.
- Hansen, D.J., S.C. Schimmel and J.M. Keltner (1973), Avoidance of pesticides by grass shrimp (Palaemonetes pugio), Bull.Environ.Contam.Toxicol., 9:129-133.
- Hansen, D.J. P.R. Parrish and J. Forester (1974), Aroclor 1016: toxicity to and uptake by estuarine animals. Environ.Res., 7:363-373.

- Helsinki Commission (1982), Recommendation regarding the limitation on the use of PCB's. Helcom recommendation 3/1.
- Helsinki Commission (1982), Recommendation regarding the elimination of discharges of DDT. Helcom recommendation 3/2.
- Helsinki Commission (1985), Recommendation regarding the elimination of the use of PCBs and PCTs. Helcom recommendation 6/1.
- Helsinki Commission (1988), Recommendation concerning restrictions of discharges from pulp and paper industry. Helcom recommendation 9/6.
- Heseltine, S.D., G.H. Heinz, W.L. Reichel and J.F. Moore (1981), Organochlorine and metal residues in eggs of waterfowl nesting on islands in Lake Michigan off Door County, Wisconsin, 1977-78. Pest.Mon.J., 15:90-97.
- IARC (1974), Evaluation of the carcinogenic risk to man: some organochlorine pesticides. IARC, Lyon.
- IARC (1987), Overall evaluations of carcinogenicity; An updating of IARC monographs volumes 1-42. Supplement 7. WHO/IARC.
- Jan, J., S. Malnersic and J. Faganelli (1978), Chlorinated hydrocarbons (pesticides and polychlorinated biphenyls-PCBs) in the atmosphere of Ljubljana, Arh.Hig.Rada.Toksikol., 29:16-20.
- Jowett, P.I., M.M. Rhead and B.L. Bayne (1978), In vitro changes in the activity of ATPases in the gills of Carcinus maenas exposed to various concentrations of pp DDT, Environ.Pollut., 17:1-6.
- Kljajic, R., I. Elezovic, V. Vojinovic, S. Vitorovic and C. Gojnic (1976), Residues of persistent pesticides in fish of the south Adriatic sea and surface waters of Montenegro. In Proceedings of symposium "State, protection and development of environment" Herceg-Noví, October 1976, pp.125-134, (in serbian).
- Kilikidis, S.D., J.E. Psomas, A.P. Kamarianos and A.G. Panetsos (1981), Monitoring of DDT, PCBs and other chlorinated hydrocarbons in marine organisms from the north Aegean sea, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):301-306.
- Kolby, Jr., A.C. (1983), Regulatory considerations regarding limiting human exposures to PCBs. In D'Itri, F.M. & Kamrin, M.A. (eds.) PCBs: Human and environmental hazards. Butherworth Publ., Boston, 77-89.
- Konar, S.K. (1970), Toxicity of heptachlor to aquatic life. J.Wat. Pollut.Contr.Fed., 42(8) Pt. 2 R 299-303.
- Kooley, N.R. and J.M. Keltner (1970), Effect of pesticides on estuarine ciliates. U.S. Dept.Int.Fish.Wildlife Serv.Circ. 335:16-18.

- Krsinic, F., D. Vilicic, M. Picer and N. Picer (1979), Noxious effects of Diesel oil D-2 and the synergistic effect of polychlorinated biphenyls (Aroclor 1242) on zooplankton species Eurydice truncata. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):307-312.
- Laseter, J.L., C.K. Bartell, A.L. Laska, D.G. Holmquist, D.B. Condie, J.W. Brown and R.L. Evans (1976), An ecological study of hexachlorobenzene (HCB). US EPA report No. 560/6-76-009, 62 p.
- Leoni, V. and S.U. D'Arca (1976), Experimental data and critical review of the occurrence of hexachlorobenzene in the Italian environment, Sci.Total.Environ., 5:235.
- Leoni, V., G. Puccetti, R.J. Colombo and A.M. D'Ovidio (1976), The use of tenax for the extraction of pesticides and polychlorinated biphenyls from water, J.Chromat., 125:399-407.
- Marchand, M. (1983), Signification de la mesure des hydrocarbures halogènes dans les sédiments marins, Bull.RNO., 18:113-123.
- Marchand, M., D. Vas and E.K. Duursma (1976), Levels of PCBs and DDTs in mussels from the N.W. Mediterranean. Mar.Pollut.Bull., 7:65-69.
- Marchand, M., J.C. Caprais, M.A. Cosson-Mannevy and P. Moriniere (1983), Inputs and distribution of high molecular weight chlorinated hydrocarbons in the Rade de Brest (semi-closed marine environment), Oceanol.Acta, 6:269-282.
- Marchand, M., J.C. Caprais et P. Pignet (1985), Hydrocarbures et hydrocarbures halogènes dans les eaux marines côtières de la Méditerranée occidentale (France) "Intersite 2" (Septembre 1984). IFREMER, Centre de Brest, DERO/EL, Mai 1985.
- Marine Biological Association of the United Kingdom (1988), Levels of carcinogens in the marine environment. The Laboratory, Plymouth, England.
- Meith-Avcin, N. (1974), DDT and rugophilia response of settling barnacles Balanus improvisus, J.Fish.Res.Board.Can., 31:1960-1963.
- Mendola, J.I., R.W. Risebrough et J. Blondel (1977), Contamination de l'avifaune camarguaise par des résidues organochlorés. Environ.Pollut., 13:21-31.
- Menzel, D.W., J. Anderson and A. Randtke (1970), Marine phytoplankton vary in their response to chlorinated hydrocarbons, Science,(Wash.), 167:1724-1726.
- Monod, J.L. et A. Arnoux (1979), Etude des composés organochlorés (PCB-DDT) dans l'environnement marin de l'île des Embiez (Var, France), Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):147-148.
- Mosser, J.L., N.S. Fisher and C.F. Wurster (1972), Polychlorinated biphenyls and DDT alter species composition in mixed cultures of algae, Science,(Wash.), 176:533-535.

- Muzinic, R., G. Sinovcic and M. Tudor (1986), UNEP/FAO: Research on the Effects of Pollutants on Marine Organisms and their Populations (MED POL IV), MAP Technical Reports Series, No. 4. UNEP, Athens, pp. 109-116.
- Nasci, C. and V.U. Fossato (1979), Studio sulla fisiologia dei mitili e sulla loro capacità di accumulare idrocarburi e idrocarburi clorurati. In Atti della Società Toscana di Scienze Naturali, Memories, ser. B, no.86, suppl:216-218.
- Nazansky, B., N. Picer, M. Picer and M. Ahel (1979), Monitoring of chlorinated hydrocarbons in biota of the north and middle Adriatic coastal waters, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):129-132.
- Nebeker, A.V. and F.A. Puglishi (1974), Effect of polychlorinated biphenyls (PCB's) on survival and reproduction of Daphnia, Gammarus and Tanytarsus, T.Am.Fish.Soc., 103:722-728.
- Nebeker, A.V. R.A. Puglisi and D.L. De Foe (1974), Effect of polychlorinated biphenyl compounds on survival and reproduction of the fathead minnow and flagfish. T.Am.Fish.Soc., 103:562-568.
- Neuville, D., P. Daste and R. Longchamp (1974), Toxicity of different pesticides compared to two species of diatoms used in oyster culture, C.R.Acad.Sci.Paris., no.279, Serie D, pp.675-678.
- Nimmo, D.R., R.J. Hanson, J.A. Couch, N.R. Cooley, P.R. Parrish and J.I. Lowe (1975), Toxicity of Aroclor 1254 and its physiological activity in several estuarine organisms. Arch.Environ.Cont.Toxicol., 3:22-39.
- Ohlendorf, H.M., R.W. Risebrough and K. Vermeer (1978), Exposure of marine birds to environmental pollutants, U.S.Dept.Int.Fish and Wildlife Serv.Res.Rep., 9:40.
- Olsen, C.R., N.H. Cutshall and I.L. Larsen (1982), Pollutant: particle association and dynamics in coastal marine environment: A review, Mar.Chem., 11:501-533.
- Olson, M. and L. Reutergardh (1984), Monitory studies of sDDT and PCB levels in fish from the Swedish west coast and a comparison of the monitory trends in the Kaattegat and the Baltic proper area. Ninth Meeting of the Joint Monitoring Group, JMG 9/5/INFO. 2-E.
- Oslo Commission (1987), 12th Annual report on the activities of the Oslo Commission.
- OSPARCOM Joint Monitoring Group (1984), Monitoring of PCBs in biota in the UK. JMG 9/5/1-E.
- OSPARCOM Joint Monitoring Group (1985), Data on PCBs and other organic compounds in sediments, relevant to the marine environment. JMG 10/11/1/E.
- OSPARCOM Joint Monitoring Group (1988), Danish coastal water levels of 2,3,4,6-tetrachlorophenol, pentachlorophenol, and total organohalogens in blue mussels (Mytilus edulis). JMG 13/7/2-E.

- Paris Commission (1984), Sixth annual report of the Paris Commission.
- Paris Commission (1986), Proposed legal instrument on PCBs and PCTs. Eight meeting of the Paris Commission. PARCOM/8/4/1-E.
- Parish, P.R., G.H. Cook and J.M. Patrick (1974), Hexachlorobenzene: effects on several estuarine animals. Proc. 28th Ann.Conf.SE Assoc.Gamefish Commissioners, pp. 179-187.
- Persoone, G. and G. Uyttersprot (1975), Influence of inorganic and organic pollutants on the rate of reproduction of a marine hypotrichous ciliate Eupletes vannus Muller, Rev.Intern. Océanogr.Méd., 37/38:125-151.
- Picer, N. and M. Picer (1979), Monitoring of chlorinated hydrocarbons in water and sediments of the north Adriatic coastal waters, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):133-136.
- Picer, M. and N. Picer (1982), The Rijeka bay - Ecological study, Chapter: specific organic pollutants, pp.154-201, (in croatian).
- Picer, M. and N. Picer (1985), Unpublished results.
- Picer, M., N. Picer and M. Ahel (1976), Discussion of international intercalibration results of organochlorine compound measurements in marine environment samples, In Proceedings of the second Yugoslav symposium -Standardization 76, Opatija, 1976, G2, p.1-9, (in croatian).
- Picer, M., N. Picer and P. Strohal (1977), Evidence on behaviour of low concentration DDT in laboratory experiments, Sci.Total.Environ., 8:159-164.
- Picer, N., M. Picer and P. Strohal (1977a), The interaction of DDT with suspended particles in sea water, Water, Air and Soil Pollut., 8:429-440.
- Picer, M., N. Picer and M. Ahel (1978a), Chlorinated insecticide and PCB residues in fish and mussels of east coastal waters of the middle and north Adriatic sea, 1974-1975, Pest.Monit.J., 12:102-112.
- Picer, M., N. Picer and B. Nazansky (1978b), Chlorinated hydrocarbons in the sea, (a review), Pomorski zbornik, 16:451-483 (in croatian).
- Picer, M., N. Picer, F. Krsinic and V. Sipos (1979a), Investigation of the fate of some chlorinated hydrocarbons in laboratory grown phytoplankton culture, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):453-456.
- Picer, M., N. Picer, F. Krsinic and V. Sipos (1979b), Investigation on the distribution of DDT and aroclor 1254 in laboratory-grown marine phytoplankton, Bull.Environ.Contam.Toxicol., 21:743-748.
- Picer, M., N. Picer and B. Nazansky (1981), Persistent chlorinated hydrocarbons in the Rijeka Bay, Thalassia Yugosl., 17:225-236.

- Picer, N., M. Picer and N. Mikac (1985), Chlorinated insecticides and polychlorinated biphenyls in water, sediment and mussels of the Rovinj coastal waters, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):483-487.
- Pierce, R.H.jr., C.E. Olney and G.T. Felbeck Jr. (1974), DDT absorption to suspended particulate matter in sea water, Geochim.Cosmochim.Acta., 38:1061-1073.
- Polikarpov, G.G., D.L. Elder, S.W. Fowler, G. Benayoun, P. Parsi and J.P. Villeneuve (1979), Sediments, water and food chains as sources of chlorinated hydrocarbons for benthic organisms in the Mediterranean sea, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):281-284.
- Portmann, J.E. (1979), Evaluation of the impact on the aquatic environment of hexachlorocyclohexane (HCH isomers), hexachlorobenzene(HCB), DDT + DDE + DDD, Heptachlor (+ heptachlor epoxide) and chlordane. Prepared for the Commission of the European Communities, Environment and Consumer Protection Service, 337 p.
- Portmann, J.E. and K.W. Wilson (1971), The toxicity of 140 substances to the brown shrimp and other marine animals, MAFF Shellfish Inf., Leaflet No.22.
- Pritchard, J.B, A.M. Guarino and W.B. Kinter (1973), Distribution, metabolism and excretion of DDT and mirex by a marine teleost, the winter flounder, Environ.Hlth.Perspec., June, pp.45-54.
- Puccetti, G. and V. Leoni (1980), PCB and HCB in the sediments and waters of the Tiber estuary, Mar.Pollut.Bull., 11:22-25.
- Ravid, R., J.Ben-Yosef and H. Hornung (1985), PCBs, DDTs and other chlorinated hydrocarbons in marine organisms from the Mediterranean coast of Israel, Mar.Pollut.Bull., 16:35-38.
- Renzoni, A., S. Focardi, C. Leonzio, C. Fossi, A. Mocci Demartis (1982), Contaminants of resident and migratory birds of the Mediterranean sea, Thalassia Yugosl., 18:245-52.
- Revelante, N. and M. Gilmartin (1975), DDT, related compounds and PCB in tissues of 19 species of northern Adriatic commercial fishes, Inv.Pesq., 39:491-507.
- Rhead, M.M. (1975), Fate of DDT and PCBs (polychlorinated biphenyls) in the marine environment In Environmental Chemistry, vol.1, p.137, edited by G. Eglinton, London, The Chemical Society 1095, Chapter 6, p.137.
- Risebrough, R.W., R.J. Hugget, J.J. Griffin and E.D. Goldberg (1968), Pesticides: transatlantic movements in the northeast trades, Science,(Wash.), 159:1233-1236.
- Risebrough, R.W., B.W. De Lappe and T.T. Schmidt (1976), Bioaccumulation factors of chlorinated hydrocarbons between mussels and seawater, Mar.Pollut.Bull., 7:225-228.

- Risebrough, R.W., B.W. De Lappe, W. Walker II, B.R.T. Simoneit, J. Grimalt, J. Albaigés, J. Antonio, A. Ballester and M. Marino (1983), Application of the mussel watch concept in studies of the distribution of hydrocarbons in the coastal zone of the Ebro delta. Mar.Pollut.Bull., 14:181-187.
- Roberts, D. (1975), The effect of pesticides on byssus formation in the common mussel (Mytilus edulis). Environ.Pollut., 8:241-254.
- Robinson, J., A. Richardson, A.N. Crabtree, J.C. Coulson and G.R. Potts (1967), Organochlorine residues in marine organisms, Nature,(Lond.), 214:1307-1311.
- Ruiz, X., G.A. Llorente and J. Nadal (1982), Incidence des composés organochlorés sur la viabilité de l'oeuf du Bubulcus ibis dans le Delta de l'Ebre, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):807-811.
- Saleh, H.H. (1981), Absorption of $^{45}\text{CaCl}_2$, $^{203}\text{HgCl}_2$, and ^{14}C -labelled DDT by Tilapia zillii Gerv. in fresh and salt water, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):621-626.
- Saliba, L.J. and V. Axiak (1986), UNEP/FAO: Research on the Effects of Pollutants on Marine Organisms and their Populations (MED POL IV), MAP Technical Reports Series, No. 4. UNEP, Athens 1986, pp.63-71.
- Salihoglu, I., J. Faganelli and J. Stirn (1980), Chlorinated hydrocarbons (pesticides and PCBs) in some marine organisms and sediments in an experimentally polluted ecosystem in the lagoon of Strunjan (north Adriatic) and its surroundings, Rev.Int.Océanogr.Méd., 58:3-9.
- Salihoglu, I., T.I. Balkas, A.F. Gaines, S. Tugrul, O. Bastürk and F.F. Uysal (1981), Distribution of trace elements and chlorinated hydrocarbons in Muqil auratus (grey mullet), Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):235-242.
- Satsmadjis, J. and G.P. Gabrielides (1979), Observations on the concentration levels of chlorinated hydrocarbons in a Mediterranean fish, Mar.Pollut.Bull., 10:109-111.
- Satsmadjis, J. and G.P. Gabrielides (1983), Organochlorines in mussel and shrimp from the Saronikos Gulf, (Greece), Mar.Pollut.Bull., 14:356-358.
- Schaefer, R.G., W. Ernst, H. Goerke and G. Eder (1976), Residues of chlorinated hydrocarbons in North sea animals in relation to biological parameters, Ber.dt.wiss.Komn.Meeresforsch., 24:225-233.
- Schimmel, S.C., J.M. Patrick and J. Forester (1976), Heptachlor: uptake, depuration, retention and metabolism by spat (Leiostomus xanthurus) J.Toxicol.Environ.Hlth., 2(1):169-178.
- Shannon, L.R. (1977), Accumulation and elimination of dieldrin in muscle tissue of channel catfish, Bull.Environ.Contamin.Toxicol., 17(6):637.

- Smith, R.M. and C.F. Cole (1973), Effects of egg concentrations of DDT and dieldrin on development of winter flounder (Pseudopleuronectes americanus), J.Fish.Res.Bd.Canada, 30:1894-1898.
- Stahl, Jr. R.G. (1979), Effect of a PCB (Aroclor 1254) on the striped hermit crab, Clibanarius vittatus (Anomura:Diogenidae) in static bioassays, Bull.Environ.Cont.Toxicol., 23:91-94.
- Stirn, J., A. Avcin, J. Cencelj, M. Dorer, S. Gomiscek, S. Kveder, A. Malej, D. Meischner, I. Rozina, J. Paul and P. Tusnik (1974), Pollution problems of the Adriatic sea, an interdisciplinary approach, Rev.Int. Océanogr.Méd., 35-36:21-77.
- Tudor, M. and J.V. Bannister (1979), On the effects of DDT on enzyme activities in Mugil cephalus L. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):445-447.
- UNEP/ECE/UNEDO/FAO/UNESCO/WHO/IAEA (1984), Pollutants from land-based sources in the Mediterranean, UNEP Regional Seas Reports and Studies, no. 32, p.97.
- Valentine, D.W. and M. Soulé (1973), Effect of pp' DDT on developmental stability of pectoral fin rays in the grunion Leuresthes tenuis, Fish.Bull., 71:921-926.
- Vicente, N. et D. Chabert (1978), Recherches de polluants chimiques dans le tissu graisseux d'un dauphin échoué sur la côte méditerranéenne, Oceanol.Acta., 1:331-334.
- Vicente, N. and D. Chabert (1982), Analyses de micropolluants (métaux lourds, pesticides, PCB) chez une tortue-luth (Dermodochelys coriacea) échoué sur le littoral méditerranéen, Vie.Mar., 4:75-79.
- Vilicic, D., N. Picer, M. Picer and B. Nazansky (1979), Monitoring of chlorinated hydrocarbons in biota and sediments of south Adriatic coastal waters, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 4(1978):143-146.
- Villeneuve, J.P. (1985), Polychlorinated biphenyls in near sea atmospheric samples from the Mediterranean in 1975 to 1977. Journ.Etud.Pollut.CIESM, 7(1984):489-493.
- Villeneuve, J.P. and K.A. Burns (1983), Transport of lindane in the Mediterranean sea, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 6(1982):455-460.
- Villeneuve, J.P. and C. Cattini (1986), Input of chlorinated hydrocarbons through dry and wet disposition to the western Mediterranean, Chemosphere, 15(2):115-120.
- Villeneuve, J.P., D.L. Elder and R. Fukai (1981), Distribution of polychlorinated biphenyls in seawater and sediments from the open Mediterranean sea, Journ.Etud.Pollut.CIESM, 5(1980):251-256.
- Viviani, R., A.R. Borgatti, D. Cancellieri, G. Crisetig and P. Cortesi (1969), Residui di DDT e di suoi metaboliti nei tessuti di clupeiformi adriatici. Atti della Società Italiana di Scienze Veterinarie, 23:299-303.

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

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 (247 pages) (parts in English or French only).
- No. 32 UNEP/FAO: Biogeochemical cycles of specific pollutants (Activity K). MAP Technical Reports Series No. 32. UNEP, Athens 1989 (139 pages) (parts in English or French only).
- No. 33 UNEP/FAO/WHO/IAEA: Assessment of organotin compounds as marine pollutants in the Mediterranean. MAP Technical Reports Series No. 33. UNEP, Athens 1989 (185 pages) (parts in English or French only).
- No. 34 UNEP/FAO/WHO: Assessment of the state of pollution of the Mediterranean sea by cadmium and cadmium compounds. MAP Technical Reports Series No. 34. UNEP, Athens 1989 (175 pages) (parts in English or French only).
- No. 35 UNEP: Bibliography on marine pollution by organotin compounds. MAP Technical Reports Series No. 35. UNEP, Athens 1989 (92 pages) (English only).
- No. 36 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. 36. UNEP, Athens 1990 (198 pages) (French only).
- No. 37 UNEP/FAO: Final reports on research projects dealing with eutrophication and plankton blooms (Activity H). MAP Technical Reports Series No. 37. UNEP, Athens 1990 (74 pages) (parts in English or French only).
- No. 38 UNEP: Common Measures adopted by the Contracting Parties to the Convention for the Protection of the Mediterranean Sea against Pollution. MAP Technical Reports Series No. 38. UNEP, Athens 1990 (100 pages) (English, French, Spanish and Arabic).

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 cancérrogénicité 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 (247 pages) (parties en anglais ou français seulement).
- No. 32 PNUE/FAO: Cycles biogéochimiques de polluants spécifiques (Activité K). MAP Technical Reports Series No. 32. UNEP, Athens 1989 (139 pages) (parties en anglais ou français seulement).
- No. 33 PNUE/FAO/OMS/AIEA: Evaluation des composés organostanniques en tant que polluants du milieu marin en Méditerranée. MAP Technical Reports Series No. 33. UNEP, Athens 1989 (185 pages) (parties en anglais ou français seulement).
- No. 34 PNUE/FAO/OMS: Evaluation de l'état de la pollution de la mer Méditerranée par le cadmium et les composés de cadmium. MAP Technical Reports Series No. 34. UNEP, Athens 1989 (175 pages) (parties en anglais ou français seulement).
- No. 35 PNUE: Bibliographie sur la pollution marine par les composés organostanniques. MAP Technical Reports Series No. 35. UNEP, Athens 1989 (92 pages) (anglais seulement).
- No. 36 PNUE/UICN: Répertoire des aires marines et côtières protégées de la Méditerranée. Première partie - Sites d'importance biologique et écologique. MAP Technical Reports Series No. 36. UNEP, Athens 1990 (198 pages) (français seulement).
- No. 37 PNUE/FAO: Rapports finaux sur les projets de recherche consacrés à l'eutrophisation et aux efflorescences de plancton (Activité H). MAP Technical Reports Series No. 37. UNEP, Athens 1990 (74 pages) (parties en anglais ou français seulement).
- No. 38 PNUE: Mesures Communes adoptées par les Parties Contractantes à la Convention pour la Protection de la Mer Méditerranée contre la Pollution. MAP Technical Reports Series No. 38. UNEP, Athens 1990 (100 pages) (anglais, français, espagnol et arabe).

Issued and printed by:



Mediterranean Action Plan
United Nations Environment Programme

Additional copies of this and other publications issued by
the Mediterranean Action Plan of UNEP can be obtained from:

Co-ordinating Unit for the Mediterranean Action Plan
United Nations Environment Programme
Leoforos Vassileos Konstantinou, 48
P.O. Box 18019
11610 Athens
GREECE

Publié et imprimé par:



Plan d'action pour la Méditerranée
Programme des Nations Unies pour l'Environnement

Des exemplaires de ce document ainsi que d'autres
publications du Plan d'action pour la Méditerranée
du PNUÉ peuvent être obtenus de:

Unité de coordination du Plan d'action pour la Méditerranée
Programme des Nations Unies pour l'environnement
Leoforos Vassileos Konstantinou, 48
B.P. 18019
11610 Athènes
GRECE